

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»



РОСКАТАЛИЗ

III РОССИЙСКИЙ КОНГРЕСС ПО КАТАЛИЗУ

22-26 мая 2017
НИЖНИЙ НОВГОРОД

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

<http://conf.nsc.ru/ruscatalysis-2017/ru>



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Новосибирский национальный исследовательский государственный университет»
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева»

III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»

22 - 26 мая, 2017 г., Нижний Новгород

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

УДК 544.47+66.097
ББК 24.54
Р764

Р764 **III Российский конгресс по катализу «РОСКАТА.ЛИЗ»** [Электронный ресурс]:
тезисы докладов конгресса, 22-26 мая 2017, Нижний Новгород / ИК СО РАН. –
Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2017. – 1 эл. опт. диск CD-R.
ISBN 978-5-906376-17-6 Госрегистрация № _____

В надзаг.:

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН
- Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского»
- Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет»
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова»
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Нижегородский государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева»

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

Секция 1. Физико-химические основы катализа.

Секция 2. Научные основы производства катализаторов

Секция 3. Перспективные каталитические процессы

Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы

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

Круглый стол «Образование и катализ»

УДК 544.47+66.097
ББК 24.54

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНГРЕССА

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск
- Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского», Нижний Новгород
- Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Новосибирский национальный исследовательский государственный университет», Новосибирск
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева», Нижний Новгород



При финансовой поддержке



Российский фонд фундаментальных исследований



Федеральное агентство научных организаций (ФАНО России)

При поддержке



НП «Национальное каталитическое общество»

Генеральный
спонсор



ПАО "Газпром нефть"

Серебряные спонсоры



ПАО "СИБУР Холдинг"



Салаватский
Катализаторный
Завод

ООО «Салаватский
катализаторный завод»



ООО «ФИЗЛАБПРИБОР»

Спонсоры



Группа компаний
«ГалаХим»



ООО "Сервис-центр
"ХромоСиб"



АНАЛИТ

ООО «Аналит
Продактс»



ООО Новомичуринский
катализаторный
завод "



SPECS Surface Nano
Analysis GmbH



ЗАО «Нижегородские
сорбенты»



ООО «Центр
технологий Лантан»



ООО «РИОС
инжиниринг»



ООО «СИ ЛАБ»



ООО «Катакон»



АО «СКТБ
«Катализатор»



ООО «Брукер»



ООО «Сигм плюс
инжиниринг»



ООО «АБЦР ХЕМИ РУС

Информационная поддержка



Журнал
«Кинетика и катализ»



Журнал «Катализ
в промышленности»



Международный научный
журнал «Альтернативная
энергетика и экология»



Научно-технический журнал
«НефтеГазоХимия»



Международный научный журнал
Catalysis for Sustainable Energy

НАУЧНЫЙ КОМИТЕТ КОНГРЕССА

Председатель:

В.Н. Пармон, академик РАН ИК СО РАН, Новосибирск

Сопредседатели :

С.М. Алдошин, академик РАН Президиум РАН, Москва
В.И. Бухтияров, академик РАН ИК СО РАН, Новосибирск
С.М. Дмитриев, д.т.н. НГТУ, Нижний Новгород
М.П. Егоров, академик РАН ИОХ РАН, Москва
В.В. Лунин, академик РАН МГУ, Москва
С.Н. Хаджиев, академик РАН ИНХС, Москва
Е.В. Чупрунов, д.ф.-м.н. ННГУ, Нижний Новгород

Члены научного комитета:

А.А. Берлин, академик РАН ИХФ РАН, Москва
С.С. Галибеев, д.х.н. ПАО «Сибур Холдинг», Москва
А.Г. Дедов, чл.-корр. РАН РГУ нефти и газа, Москва
У.М. Джемилев, чл.-корр. РАН Президиум УНЦ РАН, Уфа
З.Р. Исмагилов, чл.-корр. РАН ИУХМ СО РАН, Кемерово
С.В. Калюжный, д.х.н. ОАО «РОСНАНО», Москва
В.М. Капустин, д.т.н. ОАО «ВНИПИнефть», Москва
Б.Н. Кузнецов, д.х.н. ИХХТ СО РАН, Красноярск
А.В. Лавренов, к.х.н. ИППУ СО РАН, Омск
В.А. Лихолобов, чл.-корр. РАН Президиум ОНЦ СО РАН, Омск
А.Л. Максимов, д.х.н. ИНХС РАН, Москва
О.Г. Синяшин, академик РАН ИОФХ РАН, Казань
А.Ю. Стахеев, д.х.н. ИОХ РАН, Москва
П.А. Стороженко, чл.-корр.РАН «ГНИИХТЭОС», Москва
А.Б. Ярославцев, чл.-корр. РАН ИНХС РАН, Москва

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Председатели:

В.А. Яковлев, д.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
А.С. Носков, д.т.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
Е.В. Сулейманов, д.х.н.	НИИ химии, ННГУ, Нижний Новгород
Е.С. Локтева, д.х.н.	МГУ, Москва

Члены программного комитета:

В.М. Воротынцев, д.т.н.	НГТУ, Нижний Новгород
И.В. Воротынцев, д.т.н.	НГТУ, Нижний Новгород
Л.А. Исупова, д.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
А.В. Князев, д.х.н.	ННГУ, Нижний Новгород
В.А. Садыков, д.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
О.П. Таран, д.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
М.В. Алексеева, к.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
В.В. Каичев, к.ф.-м.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
Л.С. Кибис, к.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
Е.А. Козлова, к.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
О.О. Мироненко, к.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
И.В. Седов, к.х.н.	ИПФХ РАН, Черногловка
М.Н. Симонов, к.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
Д.А. Шляпин, к.х.н.	ИППУ СО РАН, Омск

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Председатель:

В.Н. Пармон, академик РАН	ИК СО РАН, Новосибирск
---------------------------	------------------------

Члены организационного комитета:

В.А. Яковлев, д.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
М.А. Ключа	ИК СО РАН, Новосибирск
М.С. Суворова	ИК СО РАН, Новосибирск
С.С. Логунова	ИК СО РАН, Новосибирск
А.М. Ершова	ИК СО РАН, Новосибирск
М.В. Алексеева, к.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
О.О. Мироненко, к.х.н.	ИК СО РАН, Новосибирск
О.В. Крашенинникова	ННГУ, Нижний Новгород



РОСКАТАЛИЗ
III РОССИЙСКИЙ КОНГРЕСС ПО КАТАЛИЗУ

22-26 мая 2017
НИЖНИЙ НОВГОРОД

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1 ÷ ПЛ-6

**Применение масс-спектрометрии ультра-высокого разрешения
для анализа сложных химических смесей**

Николаев Е.Н.

Сколковский институт науки и технологий, Москва

Московский физико-технический институт, Москва

Институт энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе, Москва

Институт биохимической физики РАН им. Н.М. Эмануэля, Москва

E.Nikolaev@skoltech.ru

Масс-спектрометрия ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (FT ICR MS), изобретенная Комисаровым и Маршаллом в 1974 году, продолжает оставаться наиболее востребованным методом для анализа сложных химических и биологических смесей. Он обеспечивает наибольшую разрешающую способность по массе среди других типов современных масс-спектрометров. FT ICR MS основан на измерении циклотронных частот ионов, вращающихся с циклотронными частотами внутри ловушки Пеннинга в сильном магнитном поле. Разрешающая способность FT ICR MS в современных приборах достигает свыше 10 миллионов на сверхпроводящих магнитах умеренного поля (ниже 7 тесла) [1]. Этот прогресс был достигнут в течение последнего десятилетия из-за понимания физики движения ионов. Такой уровень разрешения масс стал возможным благодаря новому классу ловушек Пеннинга, так называемым ячейкам ICR с динамической гармонизацией, который был обнаружен с помощью моделирования на суперкомпьютерах. С применением таких ловушек была разрешена изотопная тонкая структура пептидов. Распределение интенсивности пика в тонкой структуре позволяет определить атомный состав ионов [2]. Изотопное разрешение (изотопы ^{13}C) было достигнуто для белков с молекулярными массами до 200 кДа. С использованием динамически гармонизированной измерительной ячейки FT ICR были проанализированы и идентифицированы органические вещества, извлеченные из лунного грунта, доставленного российским космическим аппаратом Luna-24. Будет обсуждаться применение этого нового метода для анализа сырой нефти и других сложных химических смесей.

Литература:

[1] Eugene N. Nikolaev, Ivan A. Boldin, Roland Jertz and Gökhan Baykut. Initial Experimental Characterization of a new ultra-high resolution FT-ICR Cell with Dynamic Harmonization, J Am Soc Mass Spectrom, 22(7) 2011, 1125-1129

[2]. Eugene N. Nikolaev, Roland Jertz, Anton Grigoryev, and Gökhan Baykut, Fine Structure in Isotopic Peak Distributions Measured Using a Dynamically Harmonized Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Cell at 7 T Anal. Chem. 84 (5), 2012, 2275–2283

**Катализ на наноструктурированных и дисперсных системах
в нефтехимии и нефтепереработке**

Максимов А.Л.^{1,2}

1 - ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

2 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва

max@ips.ac.ru

Одним из путей интенсификации процессов нефтепереработки и нефтехимии является создание новых эффективных каталитических систем, обеспечивающих селективное превращение углеводородного сырья с высокой конверсией в топлива и химическую продукцию. Одним из наиболее интересных новых подходов в этой области является использование диспергированных в реакционной среде нано- и мезоразмерных (размер от 1 до 300 нм) частиц активных компонентов, которые могут быть синтезированы как *in situ*, так и получены в виде концентрированных суспензий. Такие наногетерогенные каталитические системы благодаря высокой эффективности массопереноса, особенностям диффузии и теплообмена, наличию большого числа активных центров на поверхности и др. хорошо зарекомендовали себя в таких процессах как гидроконверсия тяжелого нефтяного сырья, «газ-в жидкость», гидрирование различных типов непредельных соединений и др. Возможность введения наночастиц различной природы (в частности, кислых компонентов – цеолитов, алюмосиликатов, наноразмерных оксидов) позволяет регулировать как активность, так и селективность реакций при превращении нефтяного и нефтехимического сырья.

В докладе рассматриваются особенности поведения таких наноразмерных каталитических систем в реакциях гидрирования ароматических и непредельных соединений, гидродеароматизации и гидрокрекинга газойлевых фракций, гидродеоксигенации кислородсодержащих соединений и др. Обсуждаются пути синтеза дисперсных каталитических систем из различных типов прекурсоров (маслорастворимые, водорастворимые), использование различных вариантов формирования и стабилизации дисперсий частиц активных компонентов (сульфидов, оксидов, цеолиты), возможные подходы к повторному использованию диспергированных катализаторов, возможности применения альтернативных сред в указанных системах.

Еще одним типом катализаторов, которые перспективны для использования в сларри реакторах являются наноструктурированные гибридные материалы на основе пористых полимеров (таких как резоны или полиароматические каркасы) или органо-неорганических мезопористых материалов. Благодаря легкости модификации поверхности и введения дополнительных функциональных групп, стабильности таких носителей при высоких температурах (до 400 °С), возможности синтеза неагломерированных наноразмерных частиц носителей, регулирования пористости в широких пределах их использование представляется перспективным для создания новых катализаторов нефтехимических процессов с иммобилизованными наночастицами металлов или сульфидов и их комплексами. В докладе будут представлены результаты по использованию таких катализаторов на основе наночастиц палладия для селективного жидкофазного гидрирования ацетиленов и диенов, на основе наночастиц рутения - ароматических соединений и фенолов, на основе сульфидов вольфрама и молибдена – в гидродеароматизации различных нефтяных фракций.

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 15-13-00123).

ПЛ-3

Макромолекулы-частицы – новая форма высокомолекулярных соединений

Музафаров А.М.^{1,2}, Татарина Е.А.², Тебенева Н.А.², Мешков И.Б.², Миленин С.А.²,
Молодцова Ю.А.¹, Мигулин Д.А.², Тарасенков А.Н.², Темников М.Н.¹

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

2 – *Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова, Москва*
aziz@ineos.ac.ru

Успехи в области химии высокомолекулярных соединений самым непосредственным образом связаны с успехами в области катализа. Появление таких уникальных полимерных форм как многолучевые звезды, плотные молекулярные щетки, открывающих новые области применения полимеров и заставивших пересмотреть наши представления о свойствах полимерных молекул, было бы невозможным в отрыве от прогресса в области многоцентровых каталитических систем. В свою очередь такие полимерные объекты как дендримеры, сверхразветвленные полимеры, микро- и наногели, составляющие вместе с многолучевыми звездами и плотными молекулярными щетками новую группу (молекулярные нанообъекты или макромолекулы-частицы) в самой общей классификации полимерных систем по строению основной цепи (Рис. 1), открыли уникальные возможности в синтезе новых каталитических систем [1].

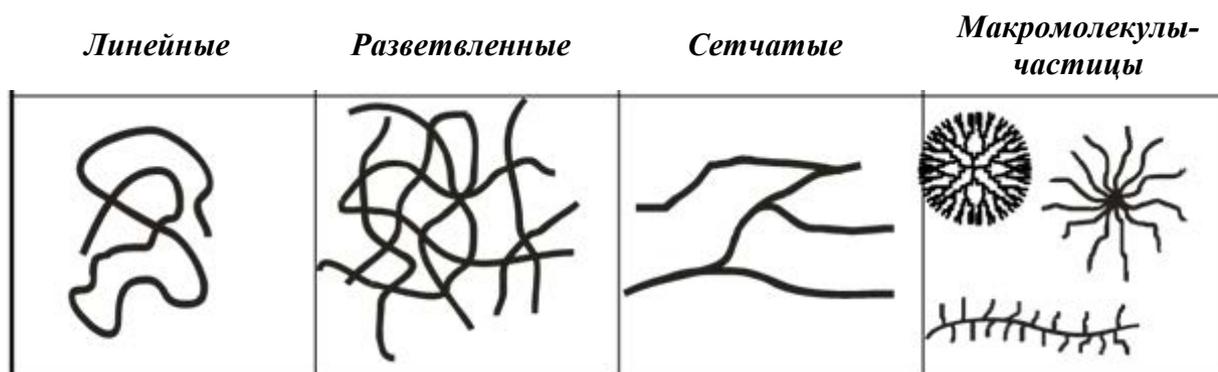


Рис.1. Классификация полимерных макромолекул по строению цепи.

И если потенциал новых инициаторов в применении к синтезу новых полимерных систем активно и успешно развивается, то возможности новых полимерных объектов для создания новых каталитических систем остаются нереализованными. В значительной степени такое положение связано с недостаточной информированностью ученых, работающих в области создания новых каталитических систем, о свойствах и особенностях строения таких объектов, о сходствах и различиях между ними.

В докладе на примере карбосилановых систем будут рассмотрены принципиальные различия между регулярными (дендримеры) и нерегулярными сверхразветвленными системами, а также различия в свойствах дендримеров высоких и низких генераций, обусловленные различиями в плотности молекулярной структуры этих объектов. Отдельный раздел доклада будет посвящен обсуждению регулируемого перехода сверхразветвленных систем в наногели и макрогели на примере сверхразветвленных полиметил-, поливинил- [2], полифенил- [3], аминопропил-силсесквиоксанов, каждая из которых может быть использована в качестве эффективных полифункциональных матриц при создании новых каталитических систем.

ПЛ-3

В качестве необходимого дополнения к новым полимерным высокофункциональным матрицам для перспективных каталитических систем будут рассмотрены высокофункциональные разветвленные полиметаллосилоксановые олигомеры, высокая каталитическая активность которых обусловлена рядом факторов, таких как координационная ненасыщенность атома металла в составе олигомеров, широкий ряд металлов способных к организации подобных функциональных структур, комбинаторные возможности сочетаний металлов в составе подобных систем, учитывая их хорошую растворимость в органических растворителях [4].

Новые полимерные формы имеют высокий потенциал практического использования при разработке перспективных каталитических систем и могут рассматриваться в качестве универсального инструментария для конструирования новых катализаторов с молекулярным уровнем управления их структурой.

Литература:

- [1] Музафаров А.М., Василенко Н.Г., Татарина Е.А., Игнатъева Г.М., Мякушев В.М., Обрезкова М.А., Мешков И.Б., Воронина Н.В., Новожилов О.В.// Высокомол. Соед. Серия А. 2011. Т. 53. № 7. С. 1
- [2] Migulin D., Tatarinova E., Meshkov I., Cherkaev G., Vasilenko N., Buzin M., Muzafarov A.// Polymer International. V. 65. № 1. С. 72
- [3] Temnikov M.N., Buzin M.I., Demchenko N.V., Cherkaev G.V., Vasilenko N.G., Muzafarov A.M.// Mendeleev Communications. 2016. V. 26ю № 2. С. 121
- [4] Музафаров А.М., Тебенева Н.А., Ребров Е.А., Василенко Н.Г., Бuzин М.И., Николаева Н.В.// «Функциональные металлосилоксаны и способ их получения». Патент RU 2296767. Заявл. 29.12.2005. Оpubл. 10.04.2007. Бюлл. №10, с. 12.

Сульфиды переходных металлов в гидропереработке, электрокатализе и фотокатализе: общие черты и различия; модели и реальность

Афанасьев П.В.

IRCELYON UMR 2556 Université Claude Bernard Lyon, Lyon, France
pavel.afanasiev@ircelyon.univ-lyon1.fr

В сообщении дан критический обзор современного состояния исследований активных фаз сульфидов переходных металлов, с упором на работы нескольких последних лет, выполненные с участием докладчика.

Катализаторы гидропереработки на основе сульфидов молибдена и вольфрама Mo(W)S_2 используются в промышленности уже много десятилетий. Вместе с тем сравнительно недавно слоистые сульфиды переходных металлов приобрели огромную популярность в электрокатализе и фотокатализе. Структура активных центров сульфида MoS_2 до сих пор дискутируется. Значительный прогресс достигнут благодаря использованию микроскопии STM и моделированию активных центров методом DFT. Согласно теоретическим представлениям, нанокристаллиты сульфида имеют треугольную или гексагональную форму. Активные центры находятся на боковых гранях (краях) кристаллитов. Боковые грани имеющие различную структуру (т. М- и S-края) образуются в зависимости от условий приготовления. Промотирование никелем или кобальтом зависит от структуры боковой грани. Однако сопоставление предсказаний моделей с данными реальных каталитических испытаний затруднено из-за сложности состава и обилия взаимодействий в промышленных катализаторах. Одним из подходов к решению проблем может быть исследование модельных катализаторов, специально приготовленных для наблюдения активной фазы, не отягощенной побочными взаимодействиями. Такими модельными системами могут служить нанесенный сульфид молибдена, или $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ обработанные в условиях подобранных для формирования М- или S- типа.

Модельные катализаторы приготовленные в соответствии с фазовыми диаграммами для селективного образования М- и S- краев, не показывают ожидаемых различий активности и селективности. Вместе с тем, решающее влияние на активность и селективность оказывает присутствие избытка серы в виде S_2^{2-} частиц, которые при реакции с H_2 образуют поверхностные -SH группы, обладающие гидрирующей активностью. Показано, что промотирование никелем и кобальтом проходит одинаково и также зависит от дефектности краев и наличия -SH групп [1]. Согласно данным неупругого рассеяния нейтронов адсорбция водорода на сульфидах происходит в виде одинаковых -SH групп, независимо от предварительной обработки и наличия промотора. Количество адсорбированного водорода коррелирует с условиями предварительной обработки.

Сканирующая трансмиссионная микроскопия позволяет наблюдать частицы сульфида во фронтальной проекции. Статистический анализ формы частиц и обработка изображений методом показали, что частицы полигональной формы образуются только при высоких температурах ($> 550^\circ \text{C}$), тогда как для катализаторов приготовленных при более низких температурах форма частиц нерегулярна (Рис. 1а). При ряде допущений, сравнение данных анализа изображений и расчетов ДФТ дает удовлетворительное согласие [2,3].

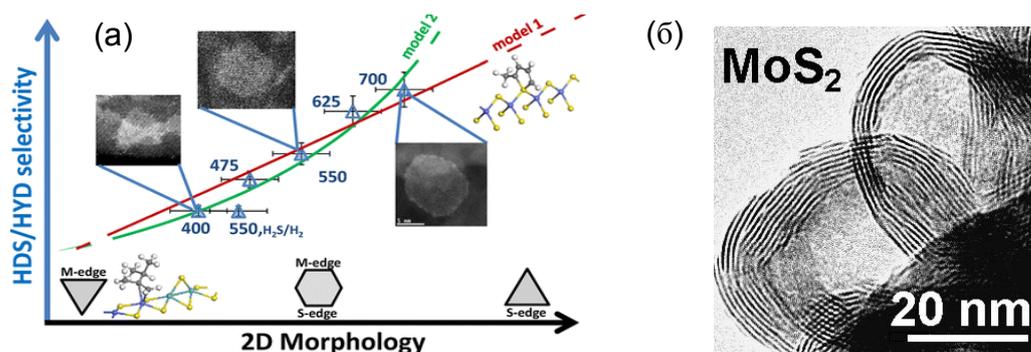


Рис. 1. (а) - форма частиц MoS_2 в нанесенном катализаторе по данным STEM [4]; (б) - частицы "неорганического фуллерена" MoS_2 .

В недавних работах [4,5] на основе данных ИК-спектроскопии адсорбированного СО сделан вывод о преимущественном образовании краевых плоскостей S-типа при добавлении в прекурсор лимонной кислоты. Автором получены статистические данные о влиянии лимонной кислоты на морфологию и активность $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ для различных условий приготовления, варьируемых в широких пределах [6]. Показано, что лимонная кислота может лишь умеренно влиять на морфологию слоев сульфида, тогда как удельная активность слоев на единицу длины краевой плоскости остается практически неизменной. Отсюда следует, что либо данные ИК-спектроскопии интерпретируются неадекватно, либо краевые плоскости имеют одинаковые свойства, в резком противоречии с существующими теориями. В целом, понимание основ действия сульфидных катализаторов на сегодня по-прежнему не достигнуто. Существующие модели нуждаются в развитии и уточнении, прежде чем они обретут реальную предсказательную силу.

Для дальнейшего прогресса в понимании сульфидных катализаторов полезно рассмотреть системы полученные нетрадиционными методами, такие как наночастицы ядро-оболочка [7]. Интересно также сравнение активности сульфидов в традиционных реакциях гидропереработки с их фотокаталитическими и электрокаталитическими свойствами [8]. При таком сравнении выясняется, что понимание природы активности сульфидных катализаторов не может сводиться к моделированию краевых граней. Особенно наглядно это проявляется в фотокатализе. Так, например, неорганические фуллерены MoS_2 (Рис. 1, б) обладают высокой активностью как ко-катализаторы фотокаталитического образования водорода, при том, что они практически не содержат краевых плоскостей. По-видимому, кривизна и дефекты базальных плоскостей могут играть весьма существенную роль в катализе, так же как и межфазовые границы (напр. $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{MoS}_2$), обычно не учитываемые в моделях.

Литература:

- [1] P. Afanasiev // J. Catal. 2010. Т. 269. С. 269.
- [2] B. Baubet, E. Devers, A. Hugon, E. Leclerc, P. Afanasiev // Appl. Catal. A. 2014. Т. 487. С. 72.
- [3] B. Baubet et. al. // ACS Catal. 2016. Т. 6. № 2. С. 1081.
- [4] J. Chen, F. Maugé, J. El Fallah, L. Oliviero // J. Catal. 2014. Т. 320. С. 170.
- [5] P. Castillo-Villalón, J. Ramirez, J. A. Vargas-Luciano // J. Catal. 2014. Т. 320. С. 127.
- [6] P. Afanasiev // Appl Catal. A. 2016 in press: j.apcata.2016.10.008
- [7] A. Hadj-Aïssa, F. Dassenoy, C. Geantet, P. Afanasiev // Catal. Sci. Technol. 2016 Т. 6. С. 4901.
- [8] E. Girel, E. Puzenat, Geantet, P. Afanasiev // Catal. Today 2016 in press j.cattod.2016.09.018

Гетерополикислоты в катализе: научные основы и промышленное использование

Кожевников И.В.

Университет г. Ливерпуля, Ливерпуль, Великобритания
kozhev@liverpool.ac.uk

Гетерополикислоты (ГПК) - обширный класс полиоксо-соединений, содержащих металл-кислородные анионы (гетерополианионы, ГПА). ГПК представляют большой интерес в качестве катализаторов как в плане фундаментальных исследований, так и промышленного использования. Они обладают уникальными физико-химическими свойствами. В этой связи особенно важны их структурная мобильность, очень сильная брэнстедовская кислотность и регулируемые окислительно-восстановительные свойства, которые делают ГПК эффективными кислотными и окислительными катализаторами, причем как в гомогенных, так и гетерогенных системах. Наибольшее значение для прикладного катализа имеют наиболее распространенные и стабильные ГПК структуры Кеггина. Эти ГПК содержат гетерополианионы состава $[X_M_{12}O_{40}]^{n-}$, где X - гетероатом (P^{5+} , Si^{4+} и т.д.) и M - ион металла (W^{6+} , Mo^{6+} и т.д.). За последние три десятилетия ряд крупнотоннажных химических процессов с использованием кеггиновских ГПК в качестве катализаторов был внедрен в промышленность, в том числе такие процессы, как жидкофазная гидратация C_3 - C_4 олефинов в соответствующие спирты, газофазное окисление метакролеина в метакриловую кислоту и синтез этилацетата присоединением уксусной кислоты к этилену в газовой фазе [1, 2]. Применение ГПК в качестве катализаторов в этих процессах обеспечило значительный экономический и экологический эффект.

В настоящее время продолжают интенсивные исследования в направлении катализа ГПК для новых нефтехимических процессов и процессов основного и тонкого органического синтеза с использованием кислотных и окислительно-восстановительных свойств ГПК [3]. Более новые направления включают разработку катализаторов на основе ГПК/ГПА для конверсии возобновляемого сырья в химические продукты и топливо [4], деоксигенации биооксигенатов [5], гидрообессеривания [6] и окислительного обессеривания [7], фотокатализа (например, фоторазложение воды [7]), электрокатализа [3] и т.д.

Литература:

- [1] I. V. Kozhevnikov, *Chem. Rev.* 98 (1998) 171.
- [2] I. V. Kozhevnikov, *Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Catalysis by Polyoxometalates*, Wiley, Chichester, U.K., 2002.
- [3] S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.* 115 (2015) 4893.
- [4] E. V. Gusevskaya, *ChemCatChem* 6 (2014) 1506.
- [5] K. Alharbi, W. Alharbi, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *ACS Catal.* 6 (2016) 2067. O. Poole, K. Alharbi, D. Belic, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. B* 202 (2017) 446.
- [6] R. Yahya, M. Craven, E. F. Kozhevnikova, A. Steiner, P. Samunual, I. V. Kozhevnikov, D. E. Bergbreiter, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 818.
- [7] A. Alsalmeh, N. Alzaqri, A. Alsaleh, M. R. H. Siddiqui, A. Alotaibi, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. B* 182 (2016) 102.
- [8] J. M. Sumliner, H. Lv, J. Fielden, Y. V. Geletii, C. L. Hill, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2014 (2014) 635.

Углеродные материалы в катализе

Романенко А.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
rav@catalysis.ru

Углерод является уникальным элементом. Помимо формирования разнообразных аллотропных форм он позволяет целенаправленно получать широкий спектр пористых материалов в ряду переходных (смешанных) форм, отличающихся структурными и текстурными характеристиками, адсорбционными и окислительно-восстановительными свойствами. Такие углеродные материалы (УМ) представляют большой практический интерес в качестве адсорбентов, катализаторов и носителей для катализаторов.

Значительную долю в ряду этих катализаторов составляют нанесенные платиновые и палладиевые системы, благодаря их эффективному применению в широком спектре каталитических процессов, осуществляемых при относительно низких температурах и в широком диапазоне значений рН. С их участием осуществляют реакции гидрирования, дегидрирования, карбонилирования, диспропорционирования, гидродегаллоидирования и т.д. для широкого круга процессов. Содержание активного компонента в таких катализаторах, как правило, не превышает 5 мас.%. В настоящее время известны и появляются все новые методики приготовления низкопроцентных катализаторов, позволяющие целенаправленно управлять размером, микроструктурой и характером распределения наночастиц благородных металлов по зерну УМ.

В последние годы интенсивно развиваются технологии, связанные с разработкой топливных элементов (ТЭ). Среди них особое место занимают низкотемпературные ТЭ с твердым полимерным электролитом, использующие в качестве топлива водород и низшие спирты. Химические реакции осуществляются в присутствии электрокатализаторов. Для этих целей востребованы высокодисперсные катализаторы (прежде всего, нанесенная на сажу платина) с высоким содержанием Pt, от 40 до 80 мас.%, и средним размером металлических частиц менее 4 нм. Приготовление таких катализаторов с узким распределением нанесенных частиц по размеру представляет сложную задачу.

В настоящем докладе будут представлены современные достижения в области разработки научных основ приготовления углеродных материалов и катализаторов на их основе, включая ключевые результаты исследований по данному направлению, полученные с участием сотрудников Института катализа СО РАН. Будут рассмотрены строение и свойства широкого круга УМ, перспективных в процессах адсорбции и катализа, а также представлены данные по традиционным методам нанесения активного компонента на углеродные материалы различной природы, основанным на адсорбции и/или осаждении предшественников металла с последующим их восстановлением на поверхности угля. Для низкопроцентных катализаторов Pd/C и Pt/C обсуждаются природа взаимодействия предшественников палладия и платины с поверхностью УМ и влияние этого взаимодействия на состояние нанесенных металлических частиц в конечных катализаторах. Также будут проанализированы подходы, предлагаемые для получения катализаторов Pt/C с высоким содержанием платины, с анализом характеристик получаемых этими методами катализаторов и их эффективности в качестве электрокатализаторов низкотемпературных ТЭ.



РОСКАТАЛИЗ
III РОССИЙСКИЙ КОНГРЕСС ПО КАТАЛИЗУ

22-26 мая 2017
НИЖНИЙ НОВГОРОД

КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

КЛ-1 ÷ КЛ-9

Физико-химические особенности применения сверхкритических флюидов в гетерогенном катализе

Мартьянов О.Н., Кожевников А.В., Нестеров Н.С., Трухан С.Н., Чибиряев А.М., Шальгин А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

oleg@catalysis.ru

В последние десятилетия, благодаря стремительному развитию техники, появлению новых материалов и совершенствованию инженерных решений, с экономической точки зрения все более привлекательным и оправданным становится реализация гетерогенных каталитических процессов при повышенных температурах и давлениях. При этом часто химические реакции де-факто происходят в среде, находящейся в суб- или сверхкритическом (СК) состоянии – в сверхкритических флюидах (СКФ).

За последние 20 лет промышленные компании разработали множество различных процессов с использованием СКФ. Среди наиболее заметных процессов, реализованных в промышленности, можно назвать гидрирование СК CO_2 с получением муравьиной кислоты¹ [1]; синтез аммиака [2], синтез бутанола-2 путем каталитического присоединения воды к бутену-2 непосредственно в сверхкритическом бутане² [3]; гидрирование органических соединений в процессах тонкого органического синтеза³ [4]; получение фторопластов⁴, синтез метанола [5]; полимеризацию этилена [6] и ряд других. Среди процессов в СКФ, изученных на лабораторном уровне, можно встретить процессы гидрирования, парциального окисления углеводородов, алкилирования, изомеризации, аминирования, карбонилирования, гидроформилирования, синтеза Фишера-Тропша, полного окисления и др. [7]. Успех в каждом из перечисленных направлений становится возможным благодаря уникальной комбинации физико-химических свойств, характерных для СКФ: низкой вязкости, улучшенному массо- и теплообмену, большой скорости диффузии, отсутствию ограничений, связанных с массообменом на межфазных границах, повышению растворимости газов и т. д.

Особенности СКФ связаны, прежде всего, с изменением характера локальных межмолекулярных взаимодействий в сверхкритическом состоянии. Несмотря на огромный объем накопленных экспериментальных данных о химических превращениях в сверхкритических средах и, казалось бы, интуитивно понятные свойства СКФ, приходится констатировать, что механизмы гетерогенных каталитических реакций в сверхкритических условиях на атомно-молекулярном уровне далеки от ясности, существующие представления носят достаточно ограниченный характер и имеют слабую предсказательную силу.

Адекватное и эффективное применение сверхкритических флюидов в гетерогенном катализе требует детального исследования влияния среды на гетерогенные катализаторы и процессы с их участием. При осуществлении химических процессов в суб- и сверхкритических условиях необходимо контролировать не только температуру, давление и концентрации реагентов, но и локальную плотность реакционной среды, локальную концентрацию реагентов. Как оказалось, это особенно важно в условиях гетерогенного процесса, когда изменение локальной концентрации реагентов вблизи межфазной границы может приводить к существенным изменениям констант скоростей

¹ Research & Development Corporation (Japan);

² Idemitsu Petrochemical (Japan);

³ Thomas Swan & Co. Ltd. (United Kingdom);

⁴ Du-Pont (USA)

КЛ-1

элементарных реакций, что, в конечном счете, влияет на селективность каталитического процесса в целом.

В настоящем докладе на примере известных экспериментальных и теоретических данных анализируются физико-химические особенности сверхкритических флюидов, которые делают перспективным их использование в гетерогенных каталитических процессах [8,9], синтезе катализаторов, сорбентов и носителей [10,11], процессах сепарации тяжелых компонентов углеводородного сырья [12]. Особое внимание уделено эффектам локальной концентрации, как инструменту тонкой настройки свойств СКФ [13,14]. Обсуждаются сольватационные эффекты и эффекты локального концентрирования в присутствии твердой поверхности, которые могут существенно усложнять гетерогенные каталитические процессы, стирая грань между гетерогенным и гомогенным характером каталитического процесса [15,16].

Литература:

- [1] Moret S., Dyson P.J., Laurency G. // *Nature Communication* **2014**, 5, 4017
- [2] Jennings J.R., Ed. In *Catalytic Ammonia Synthesis: Fundamentals and Practice*; Plenum Press: New York, **1991**
- [3] *Supercritical Fluid Technology in Materials Science and Engineering: Synthesis, Properties, and Applications*. Ed. by Ya-Ping San, Clemson University, Clemson, South Carolina, Marcel Dekker. Inc., New York, Basel, **2005**
- [4] Jessop P.G., Ikariya T., Noyori R. // *Chem. Rev.* **1999**, 99, 475; Hyde J.R., Licence P., Carter D., Poliakov M. // *Appl. Catal. A* **2001**, 222, 119 ; Poliakov M., Howdle S.M., Kazarian, S.G. // *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 1275
- [5] Hansen J.B. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1997**; 4, 1856
- [6] Kaminsky, W., Arndt, M. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*; Ertl, G., Knozinger, H., Weitkamp, J., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, **1997**, 5, 2405
- [7] Grunwaldt J.D., Wandeler R., Baiker A. // *Catalysis Review* **2003**, 45, 1
- [8] Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N. // *J. Supercritical Fluids* **2010**, 55, 217
- [9] Fedyaeva O.N., Antipenko V.R., Vostrikov A.A. // *J. Supercritical Fluids* **2014**, 88, 105
- [10] Nuzhdin A.L., Shalygin A.S., Artiukha E.A., Chibiryayev A.M., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N. // *RSC Advances* **2016**, 6, 62501
- [11] Nesterov N.S., Paharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N. // *J. Supercritical Fluids* **2016**, 112, 119
- [12] Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G. // *Energy & Fuels* **2016**, 30, 4750
- [13] Trukhan S.N., Yudanov V.F., Martyanov O.N. // *J. Supercritical Fluids* **2011**, 57, 247
- [14] Трухан С.Н., Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н. // *Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика*. 2013. Т. 8. С. 57 (Trukhan S.N., Yudanov V.F., Mart'yanov O.N. // *Rus. J. Physical Chemistry B* **2013**, 7, 924)
- [15] Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N., Chibiryayev A.M. // *J. Supercritical Fluids* **2012**, 69, 82
- [16] Chibiryayev A.M., Kozhevnikov I.V., Martyanov O.N. // *Applied Catalysis A: General* **2013**, 456 159

Современные катализаторы крекинга нефтяных фракций

Доронин В.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск
doronin@ihcp.ru

В мире выпускаются десятки модификаций катализаторов крекинга, совершенствование их является самой динамичной областью развития промышленного катализа. В России потребление микросферических катализаторов крекинга составляет от 8,0 до 9,0 тыс. т/год.

Промышленные катализаторы крекинга обладают набором свойств, к которым относятся:

- химические: состав, состояние элементов, строение активных центров и, как следствие, необходимую кислотность цеолита;
- физические: пористая структура, прочность, насыпной вес, фракционный состав и форма гранул, эрозионные свойства;
- эксплуатационные: активность, селективность, стоимость, экологичность производства.

Современные катализаторы крекинга должны обеспечивать высокий выход бензина (более 50 % мас.) с приемлемым октановым числом, переработку тяжелых нефтяных остатков и продуктов вторичного происхождения, иметь возможность изменения селективности по отдельным продуктам (сырому газу и коксу) и обеспечивать высокое содержание непредельных углеводородов в жирном газе.

Разработку катализаторов следует рассматривать как решение многофакторной задачи, в которой научные, технологические и эксплуатационные вопросы находятся в функциональной взаимосвязи. При конструировании катализаторов возникает необходимость достижения ряда компромиссов: между активностью и стабильностью, химическим составом и стоимостью, пористой структурой и прочностью, технологией приготовления и доступностью исходных веществ, а также многими другими, включая экономику, экологию, аппаратное оформление процессов производства катализаторов.

Катализатор крекинга состоит из матрицы, в которой равномерно распределен цеолитный компонент. Матрица в свою очередь состоит из связующего и наполнителя.

Основным активным компонентом катализаторов крекинга является цеолит типа НРЗЭУ, который обеспечивает необходимые направления превращения сырья и качество получаемых продуктов крекинга. Катионный состав цеолита и его решеточный модуль обеспечивает высокие значения октановых характеристик бензина крекинга и содержание олефинов в пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракциях. Решающую роль при этом играют реакции переноса (перераспределения) водорода.

Матрица должна обеспечивать следующие основные свойства катализаторов крекинга:

- высокую механическую прочность композиции, низкие эрозионные свойства;
- доступность молекул сырья к поверхности цеолита (необходимую пористую структуру, включая определенный объем макропор).

Чтобы решить задачу конструирования катализатора крекинга, необходимо наилучшим образом сочетать составляющие элементы.

КЛ-2

ИППУ СО РАН совместно с АО «Газпромнефть-ОНПЗ» в течение ряда лет разработало новую технологию производства катализаторов крекинга, не повторяющую технологию фирм мировых лидеров в данной отрасли.

Основой новой технологии производства катализатора являются:

1. Режимные параметры синтеза цеолита, что обеспечило высокую фазовую чистоту, кристалличность и регулирование размера частиц цеолита.
2. Технологическая схема и условия модифицирования цеолита, в результате чего цеолит сохраняет кристалличность в ходе его термохимических обработок и содержит меньше оксида натрия.
3. Новый состав матрицы катализатора, что позволяет повысить термостабильность цеолитного компонента, регулирует пористую структуру катализатора и обеспечивает его высокие механические свойства, в том числе сниженные эрозионные свойства.
4. Освоено новое оборудование и внедрена технология двухстадийного dealюминирования цеолитного компонента катализатора. Внедрение данной стадии производства и возможности смешанной полусинтетической матрицы катализатора позволили разработать номенклатуру катализаторов крекинга для различных целей при их эксплуатации, в том числе новейших модификаций на основе ультрастабильных цеолитов с высоким решеточным модулем.

Суперкомпьютерные технологии в исследовании механизмов каталитических реакций: катализ ферментами

Варфоломеев С.Д.^{1,2}

1 - Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

2 - Химический факультет Московского государственного университета

им. М.В. Ломоносова, Москва

sdvarf@sky.chph.ras.ru

В последнее десятилетие благодаря эффективному развитию суперкомпьютерных вычислительных технологий существенный прогресс достигнут в области моделирования молекулярно-динамических процессов, включая исследования элементарных процессов в катализе.

Принципиально важные достижения получены в области исследования молекулярных механизмов катализа ферментами. Методы молекулярной механики, молекулярной динамики, квантовой химии оказались в высшей степени плодотворными при расшифровке элементарных процессов в каталитическом цикле белкового катализа. В докладе анализируются следующие проблемы:

- Современное состояние молекулярной механики и молекулярной динамики белковых молекул,
- Информационно-энтропийные подходы к анализу структуры ферментов с выявлением участников каталитического процесса и критических позиций в структуре белка, обеспечивающих формирование функциональных активных центров,
- Молекулярно-механические подходы к поиску эффективного взаимодействия лиганд-активный центр, развитие и применение процедур докинга,
- Молекулярно-динамические методы анализа взаимодействия лиганд-активный центр и белок-белковых взаимодействий,
- Комбинированные методы квантовой химии и молекулярной механики (КМ/ММ приближение) для описания элементарных стадий и полного каталитического цикла,
- Моделирование полного каталитического цикла, поиск экстремумов на поверхности потенциальной и свободной энергии, идентификация и визуализация структур всех промежуточных соединений и переходных состояний, оценка констант скорости всех элементарных стадий каталитического цикла,
- Аллостерические взаимодействия в регуляции каталитической активности,
- Проблема молекулярного полиморфизма белков человека с анализом влияния замены (мутации) отдельных аминокислот в структуре фермента на его каталитическую активность.

Общие подходы анализируются на примерах исследования конкретных ферментных реакций, включая сериновые протеазы, ацетилхолин- и бутерилхолин эстеразы, N-ацетиласпартаза мозга человека.

Рассматриваются приложения суперкомпьютерных вычислений в молекулярной медицине и конструировании лекарств.

Промышленные катализаторы и процессы изомеризации бензиновых фракций

Шакун А.Н.

ПАО «НПП Нефтехим», Краснодар
info@nefthim.ru

Процессы изомеризации бензиновых фракций фактически включают в себя несколько самостоятельных процессов:

- изомеризация н-бутана;
- изомеризация н-пентана;
- изомеризация C₅-C₆-фракций;
- изомеризация C₇-фракции.

В связи с изменением реакционной способности парафиновых углеводородов по мере увеличения длины углеводородной цепи, для каждого вида сырья требуется подбор необходимого катализатора и параметров процесса. Общим для всех видов сырья от бутанов до гептанов является смещение термодинамического равновесия в сторону высокоразветвленных углеводородов по мере снижения температуры. Поэтому логичным является выбор катализаторов, способных осуществлять процесс изомеризации при минимально возможных температурах. Но при разработке промышленных процессов изомеризации на выбор катализаторов и параметров процесса накладывает свое влияние целый ряд факторов, в том числе:

- протекание побочных реакций гидрокрекинга и диспропорционирования;
- ингибирующее влияние на изомеризацию парафиновых углеводородов нафтеновых и ароматических углеводородов;
- влияние каталитических ядов — сернистых и азотистых соединений, воды, тяжелых металлов;
- влияние парциального давления водорода и мольного отношения H₂:сырье на скорость целевых и побочных реакций.

Поэтому, несмотря на высокую активность ряда каталитических систем, способных катализировать реакции изомеризации парафиновых углеводородов при очень низких (25-50°C) температурах, промышленное применение получили более высокотемпературные катализаторы и соответствующие процессы.

Изомеризация н-бутана

Процесс изомеризации н-бутана необходим для получения изобутана, применяющегося в технологической цепочке производства алкилата, МТБЭ и бутилкаучука. Ожидается постоянное увеличение потребности в изобутане.

Первые промышленные установки изомеризации н-бутана были осуществлены с использованием жидкофазного катализатора, представляющего собой раствор треххлористого алюминия в трихлориде сурьмы в присутствии хлористого водорода. Из-за высокой коррозионности и недостаточной селективности на смену этой технологии пришла технология изомеризации с использованием высокохлорированного алюмоплатинового катализатора. Эта технология в виде процесса «Бутамер» фирмы UOP и иных вариантов других фирм получила широкое промышленное применение [1]. Этому способствовала низкая температура процесса (160 – 180°C), высокая объемная скорость (до 8 час⁻¹) и низкое мольное отношения H₂:сырье, позволяющие осуществлять стадию изомеризации без циркуляции водорода. Но необходимость постоянной подачи хлористого водорода, очистки продуктов от HCl,

КЛ-4

высокая коррозионность и высокая чувствительность катализатора и действие микропримесей каталитических ядов требуют поиска новых технологических решений. В 2016 году введена в эксплуатацию первая промышленная установка «Изомалк-3» с применением сульфатированного оксидного катализатора. Катализатор более устойчив к действию каталитических ядов и не требует подачи кислотного агента в зону реакции.

Изомеризация C₅-C₆-фракций и н-пентана

История развития процесса изомеризации C₅-C₆-фракций похожа на историю изомеризации н-бутана с некоторыми изменениями. Эти изменения заключаются в том, что на первом этапе развития процесса получила промышленное применение технология изомеризации на алюмоплатиновых фторированных катализаторах Pt/Al₂O₃-F. Эти катализаторы способны обеспечивать протекание процесса изомеризации пентанов и гексанов при температурах не менее 380°C. В температурной области 380-420°C термодинамическое равновесие не очень благоприятно для высокоразветвленных изомеров. Особенно это касается гексанов. Тем не менее, до 70-х годов предыдущего столетия процесс получил достаточно широкое промышленное применение. Но преимущественно технология применялась, а в некоторых случаях и до настоящего времени, только для изомеризации н-пентана, так как термодинамическое равновесие для пентанов более благоприятно по сравнению с гексанами.

Но с 60-х годов всё большее применение в мировой нефтепереработке стал приобретать процесс изомеризации C₅-C₆ фракций с использованием высокохлорированных катализаторов — процесс Repex (UOP) и аналогичный процесс фирмы Axens. Эта технология до настоящего времени является наиболее распространенной в большинстве стран. Некоторую конкуренцию в 70-80-е годы составила технология изомеризации на цеолитных катализаторах (преимущественно в качестве цеолита используется морденит). Но в связи с повышением требований к октановому числу изомеризата эта технология не имеет перспектив для дальнейшего распространения. Причина — более высокая температура работы цеолитных катализаторов (250-300°C) и соответствующее снижение концентрации разветвленных изомеров в катализате.

Но в конце 90-х годов в мировой нефтепереработке появилась новая технология изомеризации на сульфатированных оксидных катализаторах, представленная в настоящее время процессами Par-Isom (UOP) и «Изомалк-2» (Нефтехим) [2]. С этого момента у НПЗ появилась возможность выбора и, по мере приобретения опыта эксплуатации установок изомеризации на сульфатированных катализаторах, количество этих установок постоянно растет. Рабочий диапазон температур 130-160°C — такой же, как и для высокохлорированных катализаторов, что обуславливает достижение сравнимой глубины изомеризации. Преимущества заключаются в более высокой устойчивости к каталитическим ядам, более длительном сроке службы и регенерируемости катализатора, отсутствии коррозии на установке.

Изомеризация гептановой фракции

По мере ужесточения экологических требований к автобензинам всё более целесообразным представляется выделение гептановой фракции (70-105°C) из сырья риформинга и направление ее на процесс изомеризации. Такой вариант не только решает экологические задачи производства автобензинов, но и улучшает экономику производства, при одном условии — более высокой селективности C₇-изомеризации по сравнению с каталитическим риформингом этой фракции. Известные промышленные

КЛ-4

катализаторы не обеспечивают необходимой селективности при изомеризации C_7 -фракции — выход побочных продуктов гидрокрекинга при приемлемой глубине изомеризации достигает 20%, что недостаточно для конкуренции с риформингом. Но в последнее десятилетие в результате интенсивных исследований [3] во многих научных центрах и компаниях достигнут существенный прогресс. Появился новый тип катализаторов на основе вольфраматированного оксида циркония, более селективный по сравнению с сульфатированным оксидом циркония. Но путь от лабораторных исследований до промышленного катализатора и промышленной установки изомеризации очень значительный и включает решение ряда технических задач. Ожидается, что тренды по созданию промышленной технологии и реальной потребности нефтепереработки в процессе изомеризации C_7 -фракции пересекутся уже в ближайшие годы. Компания НПП Нефтехим — первая, которая объявила о завершении разработки и готовности к внедрению [4].

Литература:

- [1] Мейерс Р.А.//Основные процессы нефтепереработки. Изд-во «Профессия». Санкт-Петербург. 2011. С. 489.
- [2] Шакун А.Н., Федорова М.Л., Карпенко Т.В.//Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка - 2016». 24.05.2016 г. Уфа. С. 36.
- [3] B. Rabindran Jermy, Muneeb Khurshid, Mohammed A. Al-Daous, et al.//Catalysis Today. 164 (2011). С.148.
- [4] Шакун А.Н., Федорова М.Л., Карпенко Т.В.//Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазопереработка - 2013». 21-24.05.2013 г. Уфа. С. 35.

Катализаторы процессов получения алкилароматических соединений

Адонин Н.Ю., Тимофеева М.Н., Приходько С.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
adonin@catalysis.ru

Алкилароматические соединения благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам находят широкое применение в различных областях народного хозяйства [1,2]. Реакция алкилирования в присутствии кислотных катализаторов является одним из основных методов их получения. В качестве алкилирующих агентов традиционно используют спирты, алкилгалогениды и олефины, при этом выбор катализатора имеет важное значение, поскольку он определяет основные параметры процесса (скорость и селективность процесса, способ выделения и очистки целевых продуктов). Так, для получения легких алкилароматических соединений, например, таких как этилбензол и кумол, традиционно используют твердые кислотные катализаторы, а процесс проводят в газовой фазе. В тоже время в промышленном производстве более тяжелых продуктов, например, линейных алкилбензолов, процесс проводят в жидкой фазе в присутствии $AlCl_3$, H_2SO_4 и HF [2-4].

Тип кислотного катализатора влияет на изомеризацию алкенов в ходе процесса, что в дальнейшем определяет свойства получаемых продуктов и, соответственно, области их использования. Например, линейные алкилбензолы, получаемые в присутствии HF , преимущественно используются в производстве твердых детергентов, в то время как линейные алкил бензолы, получаемые с помощью $AlCl_3$, применяют в производстве жидких детергентов [5-6]. В последние годы интенсивно развиваются работы, посвященные применению в качестве катализаторов алкилирования систем на основе твердых кислот Льюиса, иммобилизованных в ионных жидкостях [7-9]. Эти системы обладают теми же достоинствами, что и HF или H_2SO_4 , при этом удается избежать проблем, характерных при использовании в качестве катализаторов твердых галогенидов.

В докладе будет сделан обзор алкилароматических продуктов, представляющих практический интерес, и рассмотрены методы их получения. Будет проведен сравнительный анализ применяемых кислотных катализаторов и условий осуществления реакций алкилирования в их присутствии, а также рассмотрены основные тенденции в развитии процессов алкилирования.

Литература:

- [1] Meyers R.A. // Handbook of Petroleum Refining Processes, fourth ed., McGraw-Hill Education, New York, 2016.
- [2] de Almeida J.L.G., Dufaux M., Taarit Y.B., Naccache C. // J. Am. Oil Chem. Soc. 71 (1994) 675-694.
- [3] Kocal J.A., Vora B.V., Imai T. // Appl. Catal. A: Gen. 221 (2001) 295-301.
- [4] Aitani A., Wang J.B., Wang I., Al-Khattaf S., Tsai T.-C. // Catal. Surv. from Asia. 18 (2014) 1-12.
- [5] Bravo J., Vergara R. // Tenside, Surfactants, Deterg. 25 (1988) 212-215.
- [6] D.R. Karsa, Industrial applications of surfactants IV, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 1999.
- [7] Xiao Y., Malhotra S.V. // J. Mol. Catal. A: Chem. 230 (2005) 129-133.
- [8] Chen H., Luo G., Xu X., Wang Y., Xia J. // China Petroleum Process. Petrochem. Technol. 15 (2013) 54-60.
- [9] Li C., Qi X., Tang X. // China Petroleum Process. Petrochem. Technol. 16 (2014) 60-65.

Применение *in situ* методов для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций

Каичев В.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
vyk@catalysis.ru

Начало XXI века совпало с окончанием эпохи эмпирического подхода разработки катализаторов и с началом новой эры в гетерогенном катализе, базирующейся на использовании фундаментальных знаний как при целенаправленном синтезе катализаторов, как и при выборе условий проведения каталитических процессов. Отличительной чертой нового времени является повсеместное внедрение *in situ* (*operando*) исследований ориентированных на изучение механизмов каталитических реакций. Под механизмом реакций подразумевается совокупность знаний о природе активного компонента и его изменении в ходе реакции, а также информация об основных маршрутах превращения реагентов и образующихся в ходе реакции интермедиатах. Переход к новой методологии проведения исследований был в первую очередь определен созданием нового современного оборудования, позволяющего проводить *in situ* (*operando*) исследования с применением методов РФЭС, XANES, РФА, ПЭМ, КР- и ИК-спектроскопии [1-7]. Данные методы позволяют определять химическое строение и структуру изучаемых катализаторов в условиях протекания каталитического процесса, а также изучать адсорбированные на их поверхности реакционные интермедиаты. Использование одновременно с вышеперечисленными методами масс-спектрометрии и/или газовой хроматографии для анализа состава газовой фазы позволяет строить корреляцию между состоянием катализатора и его каталитическими свойствами. В результате удастся получать достаточно информации для построения механизма изучаемой реакции.

В работе приводится ряд примеров использования методов РФЭС, РФА и колебательной спектроскопии для *in situ* исследований окисления спиртов на поверхности ванадий-титановых катализаторов, а также окисления метана и пропана на поверхности никеля [8-9].

Работа выполнена в рамках базового бюджетного финансирования, проект V.44.1.15.

Литература:

- [1] Knop-Gericke A., Hävecker M., Schedel-Niedrig T., Schlögl R. // Topics Catal. 2001. V. 15. P. 27.
- [2] Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Prosvirin I.P. // Topics Catal. 2005. V. 32. P. 3.
- [3] Guerrero-Perez M.O., Banares N.A. // Catal. Today. 2006. V. 113. P. 48.
- [4] Rupprechter G. // Adv. Catal. 2007. V. 51. P. 133.
- [5] Knop-Gericke A., Kleimenov E., Hävecker M., Blume R., Teschner D., Zafeiratos S., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Nizovskii A.I., Bluhm H., Barinov A., Dudin P., Kiskinova M. // Adv. Catal. 2009. V. 52. P. 213.
- [6] Chenna S., Crozier P.A. // ACS Catal. 2012. V. 2. P. 2395.
- [7] Hanson J.C., Si R., Xu W., Senanayake S.D., Mudiyansele K., Stacchiola D., Rodriguez J.A., Zhao H., Beyer K.A., Jennings G., Chapman K.W., Chupas P.J., Martínez-Arias A. // Catal. Today. 2014. V. 229. P. 64.
- [8] Kaichev V.V., Teschner D., Saraev A.A., Kosolobov S.S., Gladky A.Yu., Prosvirin I.P., Rudina N.A., Ayupov A.B., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Latyshev A.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2016. V. 334. P. 23.
- [9] Kaichev V.V., Chesalov Yu.A., Saraev A.A., Klyushin A.Yu., Knop-Gericke A., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2016. V. 338. P. 82.

Взаимодействие металлов с углеродной подложкой в катализе

Локтева Е.С.¹, Лихолобов В.А.², Лунин В.В.¹

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

2 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

les@kge.msu.ru

Углеродные материалы находят широкое и разнообразное применение в качестве носителей для катализаторов, что обусловлено их относительной инертностью и широким диапазоном возможных форм. Новые достижения в материаловедении привели к созданию перспективных подложек с регулируемой структурой и текстурой, которые можно модифицировать с целью закрепления активных компонентов или придания новых свойств каталитическим системам.

В ходе каталитических процессов с участием углеродсодержащих молекул происходит образование углеродных отложений, которые вызывают дезактивацию катализатора. При взаимодействии каталитически активных металлов с непредельными углеводородами или с углеродными подложками отмечается также образование карбидов металлов. Некоторые недавние работы позволяют утверждать, что химические и электрофизические взаимодействия между металлом и углеродом в некоторых случаях могут обеспечивать улучшение каталитических свойств, в частности, селективности гидрирования тройной связи.

В настоящем докладе на базе литературных данных и собственных результатов будет проведен анализ взаимодействий между переходными металлами и углеродными материалами в составе носителей/углеродных отложений, и выявлены направления воздействия на каталитические свойства.

В частности, на примере нанесенных на углеродные носители (активированный уголь, Сибунит, нанодисперсный алмаз детонационного синтеза, углеродные нанотрубки) переходных металлов (никель, палладий) будет показано влияние природы и степени взаимодействия металла с углеродным носителем на физико-химические свойства, включая окислительно-восстановительную способность и эффективность в каталитических реакциях. Кроме того, будут представлены данные о возможности активации водорода на дефектах поверхности графеновых слоев, активированных присутствием переходного металла (никель, железо) в подповерхностном слое. Такая активация открывает новые возможности управления селективностью процессов с учетом природы компонентов каталитической системы.

Предполагается рассмотреть влияние присутствия или отсутствия карбидных/гидридных фаз в системах металл-углерод (преимущественно для палладия и никеля) на селективность восстановительных реакций, включая селективное гидрирование алкинов и гидрохлорирование хлорорганических соединений. Успех в таких исследованиях обусловлен квалифицированным использованием современных физико-химических методов исследования катализаторов, например, EXAFS и XANES, в том числе с применением подходов *in situ* и *operando*, нетрадиционных способов обработки результатов этих исследований, например, с использованием вейвлет-преобразования результатов EXAFS, в сочетании с теоретическим моделированием. Примеры таких работ будут рассмотрены в докладе.

Работа поддержана грантом Российского научного фонда (грант 14-33-00018). Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития Московского университета.

Каталитические процессы производства малотоннажных органических соединений

Пай З.П., Пармон В.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
zpai@catalysis.ru

Малотоннажная химия, производящая наукоёмкие продукты в небольших объёмах, часто с чрезвычайно высокой добавочной стоимостью, является основой современной высокотехнологичной цивилизации и от неё, в значительной степени зависит современный научно-технический прогресс.

В связи с этим в настоящее время наблюдается смена тактики российскими химическими предприятиями: от погони за объёмами выпуска традиционных, сырьевых продуктов они постепенно переходят к наукоёмким технологиям, позволяющих создавать малотоннажные, но «высокомаржинальные» производства. Такие производства потенциально более выгодны и дают большую автономию в условиях экономической нестабильности [1].

В Институте катализа СО РАН имеется опыт разработки технологий получения малотоннажных продуктов органической химии: органических кислот и их производных, ряда ароматических соединений, ускорителей вулканизации резин, пластификаторов и различных добавок для получения специальных композиций, клеев, полимеров и других материалов с заданными свойствами [2, 3]. Разработка новых каталитических способов синтеза органических соединений осуществляется с применением катализаторов последнего поколения: в частности $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$, где Q^+ – органический катион; 0.5%Pd/Сибунит; цеолит Н-БЕТА и др.

При организации производства продуктов применяется комплексный подход с использованием гибких химико-технологических схем и микрореакторных технологий [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект РФФИ № 16-29-10691 офи-м).

Литература:

[1] <http://www.kommersant.ru/doc/2483976>

[2] Л.Л. Гогин, Е.Г. Жижина, З.П. Пай, В.Н. Пармон, Способы получения каптакса и улучшение экологии его производства // *Химия в интересах устойчивого развития*. - 2012. - № 3. - С. 265-273.

[3] Л.Л. Гогин, Е.Г. Жижина, З.П. Пай, В.Н. Пармон, Способы получения и перспективы создания современного малоотходного производства гуанаминов в России // там же - 2009. - № 4. - С. 339-348.

[4] L L Makarshin, Z P Pai, V N Parmon, "Microchannel systems for fine organic synthesis"// *RUSS CHEM REV.* - 2016. - **85** (2). - P. 139–155.

Новый реакционно-ректификационный отечественный процесс изомеризации бензиновых фракций

Гиязов О.В., Шалупкин Д.Н., Чупарев Е.В., Степанов К.А., Девятков С.Ю.

ООО «РРТ», Санкт-Петербург
info@globalrrt.com

Важным фактором развития автомобильного транспорта в России и во всём мире становится так называемая «экологизация» - снижение влияния автомобильных выбросов на окружающую среду, в том числе на среду жизнедеятельности человека, его здоровье. По этой причине сейчас наблюдается достаточно активное развитие электромобилей, однако несмотря на то, что электромобили стали более распространёнными в последние годы, основным видом топлива для автомобильного транспорта на 2016 год и в ближайшей перспективе остаётся автомобильный бензин. В свою очередь одним из основных компонентов бензина, производимого любым НПЗ является изомеризат. В связи с постоянным ужесточением применяющихся к бензину экологических стандартов (Евро-5,6, BS-IV, MSAT-2) и высокими требованиями к октановому числу, производимый изомеризат должен содержать минимальные количества ароматических углеводородов и, в частности, бензола, нормальных парафинов (н-пентан, н-гексан, н-гептан) и монозамещённых углеводородов (метилпентаны, метилгексаны).

Для соблюдения указанных требований, блок изомеризации должен состоять из большого числа ректификационных колонн, предназначенных для предварительного разделения сырья, выделения разветвлённых изомеров пентана, гексана и гептана, а также из нескольких реакторов направленных на изомеризацию пентан-гексановой фракции, гексан-гептановой фракции и гидрирование бензолсодержащей фракции.

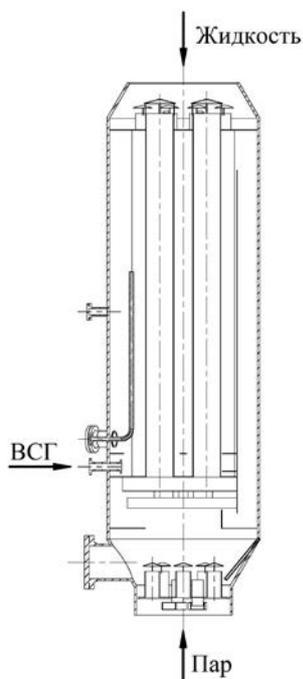


Рисунок 1 – Схема
внутреннего
реакционного
контактного устройства

Предлагаемый компанией ООО «РРТ» новый реакционно-ректификационный отечественный процесс изомеризации бензиновых фракций позволяет производить изомеризацию пентана, гексана, гептана, а также гидроизомеризацию бензола, при этом все процессы протекают в одном колонном аппарате, что позволяет сэкономить на оборудовании - насосах, дополнительных колоннах разделения, а в отношении эксплуатационных затрат - на электроэнергии, паре, охлаждающей воде и топливе. В зависимости от сырья, конфигурация колонны может существенно отличаться, а в реакционные зоны могут быть загружены различные типы катализаторов, в том числе катализаторы на основе сульфатированного и вольфрамированного оксида циркония, а также цеолитные катализаторы с нанесённой платиной.

Для реализации данного процесса разработано новое контактное устройство [1] (Рис. 1), для использования в качестве реакционных зон реакционно-ректификационной колонны, отличающееся тем, что в этом устройстве предусмотрена возможность одновременной подачи сырья и ВСГ, необходимого для протекания процесса, кроме того паровой поток поднимающийся по колонне байпасирует реакционную зону, а на катализатор поступает только поток жидкости, спускающийся по колонне.

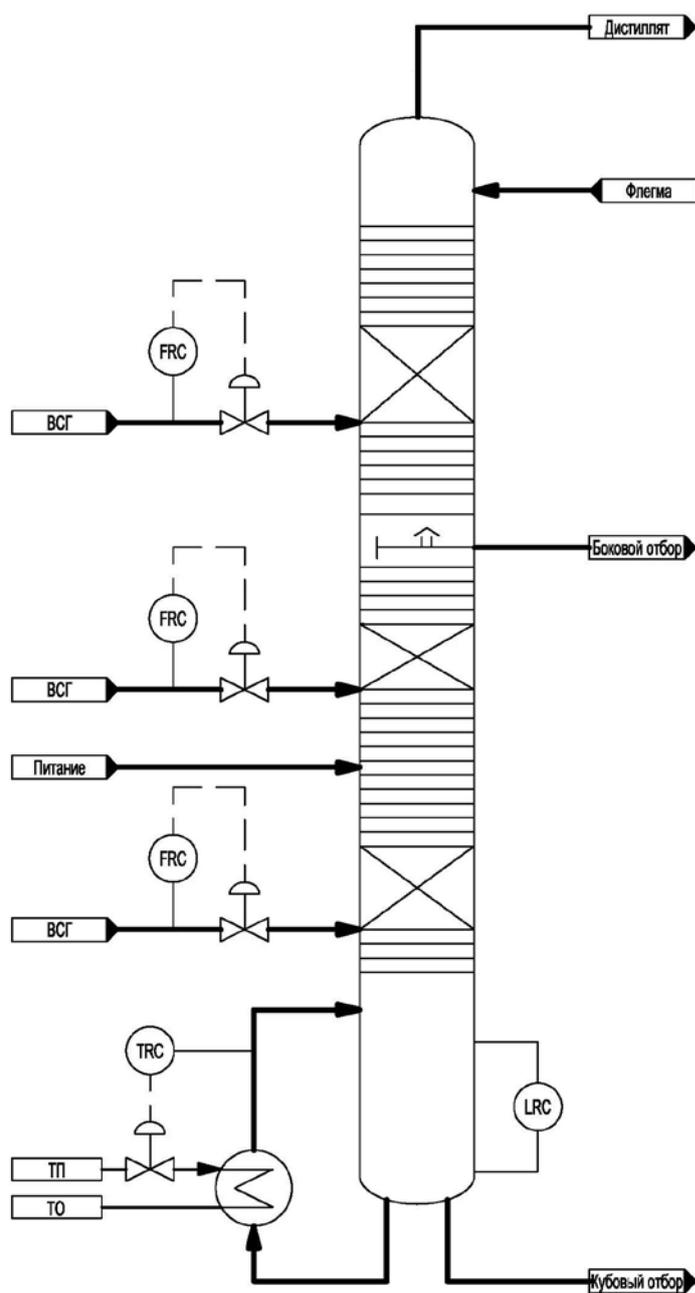


Рисунок 2 – Схема колонного аппарата реакционно-ректификационного отечественного процесса изомеризации бензиновых фракций

Схема колонны для процесса, направленного на переработку пентан–гексановой фракции с повышенным содержанием бензола (до 30 % масс.) [2] представлена на рисунке 2. При данной конфигурации предполагается использование в виде сырьевого потока пентан-гексановой фракции с добавлением бензола. При этом работа нижней реакционной зоны колонного аппарата будет направлена на гидроизомеризацию бензола, в кубовом отборе будут содержаться преимущественно метилциклопентан и циклогексан, причём за счёт высокой температуры в нижней реакционной зоне метилциклопентан будет преобладающим продуктом. Также теплота, выделяемая при реакции гидрирования бензола будет полезно расходоваться, сокращая тем самым расход пара, подаваемого в ребойлер колонны. Средняя реакционная зона в свою очередь направлена на превращение н-гексана и метилпентанов в высокооктановые диметилбутаны, которые выводятся из колонны боковым отбором. Верхняя реакционная зона преимущественно направлена на изомеризацию н-пентана в изопентан, который отбирается в виде дистиллята. Октановое число по исследовательскому методу суммарного продукта может достигать 89-91 пунктов, при этом содержание бензола в нём будет составлять менее 0,1 % масс.

Литература:

[1] Пат. 9440209 США. Reactive rectification column for performing chemical reactions/ D.N. Shalupkin, O.V. Giyazov, O.I. Parputs, et. Оpubл. 13.09.2016.

[2] Пат. 022469 Евразия. Изомеризация бензина в трёх зонах каталитических реакций внутри ректификационной колонны/ О.В. Гиязов, О.И. Парпуц. Оpubл. 29.01.2016.



РОСКАТАЛИЗ
III РОССИЙСКИЙ КОНГРЕСС ПО КАТАЛИЗУ

22-26 мая 2017
НИЖНИЙ НОВГОРОД

**ПРИГЛАШЕННЫЕ УСТНЫЕ
ДОКЛАДЫ**
Удп-1 ÷ Удп-4

УДп-1

Технология регенерации/реактивации катализаторов гидроочистки дизельного топлива

Климов О.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
klm@catalysis.ru

В настоящее время в России ежегодно из реакторов гидроочистки (ГО) дизельного топлива (ДТ) выгружается около 3500 тонн дезактивированных катализаторов. Большая часть этих катализаторов может быть повторно использована после регенерации. Однако, для повторного использования в процессах ГО с получением ДТ по стандарту Евро-5, необходимо, чтобы в результате регенерации обессеривающая активность восстановилась более чем на 95%.

В России для регенерации катализаторов ГО используются технологии, основанные только на окислительном удалении углеродистых отложений. Выжиг кокса осуществляется либо непосредственно в реакторе ГО, либо на единственной действующей в настоящее время в России специализированной установке ПАО АНК «Башнефть» (филиал «Башнефть-Уфанефтехим»). Регенерация современных катализаторов по таким технологиям позволяет восстановить их активность не более чем на 90 %, что, либо делает их вообще непригодными для получения ДТ Евро-5, либо приводит к необходимости увеличения стартовой температуры ГО на регенерированных катализаторах как минимум на 10-20°C по сравнению со свежими, что сокращает срок эксплуатации не менее чем в 2 раза.

В мире большинство крупных производителей катализаторов ГО имеет собственные патентованные технологии, обеспечивающие восстановление активности на 95-99%. Так фирма «Albemarle» использует технологию REACT™, «Haldor Topsoe» - ReFRESH™, «Criterion» - ActiCATPlus™. Хотя фирмы и не раскрывают детали технологий, очевидно, что все они включают стадию окислительной регенерации и последующую стадию реактивации катализатора различными комплексообразователями.

Хорошо известны основные причины дезактивации катализаторов ГО при их промышленной эксплуатации:

1. Блокировка активного компонента и пор катализатора углеродистыми отложениями.
2. Ингибирование органическим азотом.
3. Нежелательное изменение строения сульфидного активного компонента.
4. Загрязнение катализатора неудаляемыми при прокалке примесями (Fe, Si, Na, V). Очевидно, что катализаторы с высоким содержанием загрязнений (>0,5%Fe, >1,5%Si, >0,2Na, >1%V) не могут быть регенерированы и подлежат переработке с извлечением ценных металлов.

Внереакторная окислительная регенерация проводится либо в тонком движущемся слое катализатора в ленточных печах, либо в печах с перфорированным барабаном с перемешиванием слоя катализатора. При этом, технологии и режимы окислительной регенерации достаточно хорошо отработаны, что в большинстве случаев не приводит к спеканию катализатора и ухудшению его текстурных характеристик, а также не приводит к разрушению гранул с уменьшением их размеров, образованию значительных количеств пыли и крошки.

УДп-1

При окислительной регенерации из состава катализатора полностью удаляются углерод и азот, а часть серы (0,1-0,5%) остаётся в форме поверхностных сульфатов. Активные металлы (Co, Ni и Mo) образуют три принципиально различных группы соединений:

1. Индивидуальные кислородсодержащие соединения одного металла (оксиды с различной дисперсностью, поверхностные соединения с носителем).
2. Биметаллические соединения (молибдаты Co и Ni, гетерополианионы).
3. Соединения внедрения – шпинельные соединения Co и Ni.

Все эти соединения при сульфидировании селективно не превращаются в наиболее активную составляющую катализаторов гидроочистки – Co(Ni)MoS фазу Тип II. Поэтому для максимального восстановления активности необходимой является стадия перевода вышеперечисленных соединений Co, Ni и Mo в форму соединений, являющихся предшественниками Co(Ni)MoS фазы Тип II – стадия реактивации катализатора.

В последние годы в Институте катализа им.Г.К Борескова СО РАН (ИК) проводились исследования по отработке стадии реактивации катализаторов после окислительной регенерации различными органическими комплексообразователями, включающие детальное исследование катализаторов комплексом высокоинформативных физических методов - EXAFS, РФЭС, ПЭМВР и др., а также тестирование катализаторов в гидроочистке прямогонных и смесевых дизельных фракций на пилотных установках при условиях, полностью идентичных используемым на промышленных установках российских НПЗ. В результате был создан фундаментальный научный задел для последующего перехода к созданию промышленной технологии и промышленной реализации процесса реактивации.

Такая технология была разработана в 2015-2016 годах в ходе совместных работ ИК и АО «Газпромнефть – Омский нефтеперерабатывающий завод» (ГПН-ОНПЗ). Зимой 2015-2016 годов было проведено апробирование технологии в промышленном масштабе. Для этого по заказу ГПН-ОНПЗ на промышленном оборудовании ПАО АНК «Башнефть», г. Уфа, была проведена окислительная регенерация промышленной партии импортного катализатора последнего поколения, дезактивированного в ходе промышленной эксплуатации на установке гидроочистки дизельного топлива Л-24-6 ГПН-ОНПЗ. Далее эта партия была реактивирована на оборудовании ООО «НПК «Синтез» (г. Барнаул) и загружена для повторной эксплуатации на установку Л-24-6 ГПН-ОНПЗ, которая работает в режиме получения дизельного топлива Евро-5 из прямогонного и смесового (до 15% газойля каталитического крекинга) сырья. В ходе сравнительной эксплуатации со свежим катализатором было установлено, что активность восстановлена практически на 100%. В настоящее время проводятся предварительные работы по обеспечению реактивации других промышленных партий катализаторов, дезактивированных на заводах ПАО «Газпромнефть».

В настоящем докладе представлены научные результаты ИК, положенные в основу разработанной технологии регенерации/реактивации катализаторов гидроочистки дизельного топлива; приведены данные, полученные в ходе наработки и эксплуатации промышленной партии реактивированного катализатора, а также сделана экономическая оценка разработанной технологии.

Компьютерное конструирование биметаллических катализаторов для ускорения их целенаправленного приготовления

Нейман К.М.^{1,2}

1 - Департамент химии материалов и физической химии, Барселонский Университет, Барселона, Испания

2 - ICREA (Institució Catalana de Recerca i Estudis Avançats), Барселона, Испания

konstantin.neyman@icrea.cat

Металлические наночастицы являются ключевой компонентой многочисленных катализаторов. Присутствие в наночастицах более чем одного металла открывает широкие возможности варьирования и оптимизирования свойств катализаторов для конкретных процессов. Однако, разнообразие структурных мотивов гетерометаллических наночастиц делает их контроль и понимание связи с каталитической активностью серьёзной проблемой. Следует отметить, что экспериментальное установление взаимного расположения разных атомов металлов уже в биметаллических наночастицах (т. н. *химический* или *атомный порядок*) представляет исключительно сложную задачу, но без детальных данных о химическом порядке на поверхности биметаллических наночастиц понимание их каталитических свойств на атомном уровне вряд ли возможно.

Мы предложили оригинальный метод для определения *химического порядка* в биметаллических наночастицах на основе расчётов методом функционала плотности [1]. Наш метод применим к различным комбинациям переходных металлов друг с другом и с *s,p*-металлами [1-5]. Он позволяет надёжно предсказывать с атомным разрешением энергетически стабильные структуры биметаллических наночастиц, которые могут быть затем приготовлены. Мы представим результаты применения этого метода к биметаллическим наночастицам, содержащим Pd [1], Pt [2-4] и Ni [5]. На основе данного метода предполагается генерирование баз данных со структурами и энергиями биметаллических наночастиц для пар металлов всей Периодической Таблицы Элементов. Простота и надёжность предложенного подхода открывает уникальные возможности для эффективного моделирования многих типов биметаллических наночастиц, содержащих тысячи атомов. Широкое использование этого метода радикально ускорит целенаправленный поиск и приготовление катализаторов и других биметаллических наноматериалов с заданными свойствами, а также принципиально улучшит понимание химических взаимодействий в гетерометаллических нанокompозитах.

Литература:

- [1] S.M. Kozlov, G. Kovács, R. Ferrando, K.M. Neyman. *How to determine accurate chemical ordering in several nanometer large bimetallic crystallites from electronic structure calculations*. Chemical Science 6 (2015) 3868
- [2] G. Kovács, S.M. Kozlov, I. Matolínová, M. Vorokhta, V. Matolín, K.M. Neyman. *Revealing chemical ordering in Pt-Co nanoparticles using electronic structure calculations and X-ray photoelectron spectroscopy*. Phys. Chem. Chem. Phys. 17 (2015) 28298
- [3] M. Vorokhta, I. Khalakhan, M. Václavů, G. Kovács, S.M. Kozlov, P. Kúš, T. Skála, N. Tsud, J. Lavková, V. Potin, I. Matolínová, K.M. Neyman, V. Matolín. *Surface composition of magnetron sputtered Pt-Co thin film catalyst for proton exchange membrane fuel cells*. Appl. Surf. Sci. 365 (2016) 245
- [4] A. Neitzel, G. Kovács, Y. Lykhach, S.M. Kozlov, N. Tsud, T. Skála, M. Vorokhta, V. Matolín, K.M. Neyman, J. Libuda. *Atomic ordering and Sn segregation in Pt-Sn nanoalloys supported on CeO₂ thin films*, Top. Catal. (2016), doi: 10.1007/s11244-016-0709-5
- [5] A. Wolfbeisser, G. Kovács, S.M. Kozlov, K. Föttinger, J. Bernardi, B. Klötzer, K.M. Neyman, G. Rupprechter. *Surface composition changes of CuNi-ZrO₂ catalysts during methane decomposition*. Catal. Today (2016), doi: 10.1016/j.cattod.2016.04.022

Альтернативные технологии и катализаторы для целенаправленного производства пропилена

Кондратенко Е.В., Гоелден В., Отрощенко Т., Хан Т., Кондратенко В.А., Линке Д.,
Родемерк У.

Институт катализа при университете Ростока, Росток, Германия

evgenii.kondratenko@catalysis.de

Пропилен является второй после этилена сырьевой составляющей современной химической промышленности. Он используется для производства полимеров, растворителей, красителей, смол, волокон и лекарственных средств. Благодаря таким разносторонним областям применения, спрос и производство этого олефина неуклонно растут. Однако, в основном он производится как побочный продукт в термическом и каталитическом крекингах различных нефтяных фракций, и эти оба процесса не могут быть дополнительно оптимизированы для улучшения селективности по пропилену. Поэтому и из-за ограниченных запасов нефти возникла потребность в новых альтернативных видах сырья и/или технологиях для получения пропилена. С этой целью были разработаны процессы для производства пропилена через неокислительное дегидрирование пропана и метатезис этилена и 2-бутилена [1,2]. Существующие коммерческие процессы дегидрирования используют нанесенные катализаторы содержащие Pt или CrO_x в качестве активных компонентов, которые к сожалению дорогие или токсичные. Поэтому необходимы альтернативные катализаторы свободные от таких недостатков. Что касается реакции метатезиса, то в промышленных процессах применяются катализаторы на основе оксида вольфрама, работающие однако при более высоких температурах и следовательно требующие больше энергии по сравнению с возможными альтернативами на основе оксида молибдена.

В настоящей работе обсуждаются результаты наших последних исследований вышеуказанных реакций. В частности, для дегидрирования пропана мы разработали новые катализаторы на основе ZrO_2 , которые не содержат Pt и CrO_x , но показывают сравнимо высокие активность и селективность. Мы изучали влияние промотора на активность, селективность и стабильность ZrO_2 . Целью наших исследований реакции метатезиса было выяснение: i) влияния структуры и кислотности MeO_x ($\text{Me}=\text{Mo}$ или W) на их каталитические свойства и ii) роли добавок в качестве оксидов металлов, которые не катализируют реакцию метатезиса, но ускоряют образование пропилена на MeO_x .

Катализаторы для реакции метатезиса были приготовлены методом пропитки $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0-70 мас.% SiO_2), чтобы получить 0,15 или 1,5 Me/nm^2 ($\text{Me}=\text{Mo}$ или W) на их поверхности. Дегидрирование пропана были изучено на ZrO_2 , промотированном La_2O_3 , Y_2O_3 или Sm_2O_3 и дополнительно содержащим малые количества ($< 0,05$ мас.%) Cu или Ru на поверхности. Все катализаторы были охарактеризованы БЭТ, РФА, ИК, УФ и КР спектроскопией. С целью определения активности и селективности приготовленных материалов каталитические эксперименты были проведены в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Наше исследование показало, что на поверхности $\text{MeO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ с 0,15 Me/nm^2 присутствуют в основном тетраэдрические MeO_x , в то время как октаэдрические MeO_x преобладают на поверхности катализаторов с 1,5 Me/nm^2 [3]. Независимо от структуры MeO_x , их активность в образовании C_3H_6 из C_2H_4 и 2- C_4H_8 зависит от кислотности этих центров по Брэнстеду. Это связано с тем, что такие кислотные центры необходимы для формирования карбенов Mo или W в условиях реакции. В дополнение к кислотности, активность $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов сильно увеличивается в

присутствие CaO [4]. Ускоряющий эффект был также найден, когда катализатор метатезиса и CaO были в разделенных реакторах. Это открывает возможность для оптимизации производства пропилена путем проведения реакции в двух последовательно соединенных реакторах, заполненных соответственно CaO и $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ и работающих при разных температурах в случае необходимости.

Особо стоит отметить, что пути образования пропилена зависят от структуры карбенов Mo или W (образованных из тетраэдрических или октаэдрических MeO_x) [5]. C_3H_6 образуется непосредственно через метатезис $2\text{-C}_4\text{H}_8$ и C_2H_4 над октаэдрическими карбенами, в то время как $2\text{-C}_4\text{H}_8$ сначала изомеризуется в $1\text{-C}_4\text{H}_8$ на тетраэдрических карбенах с последующим метатезисом 2- и $1\text{-C}_4\text{H}_8$ в C_3H_6 и C_5H_{10} (Рисунок). Различное каталитическое поведение октаэдрических и тетраэдрических карбенов определяется тем, что активация C_2H_4 затруднена на последних вероятно из-за их высокой активности в изомеризации $2\text{-C}_4\text{H}_8$.

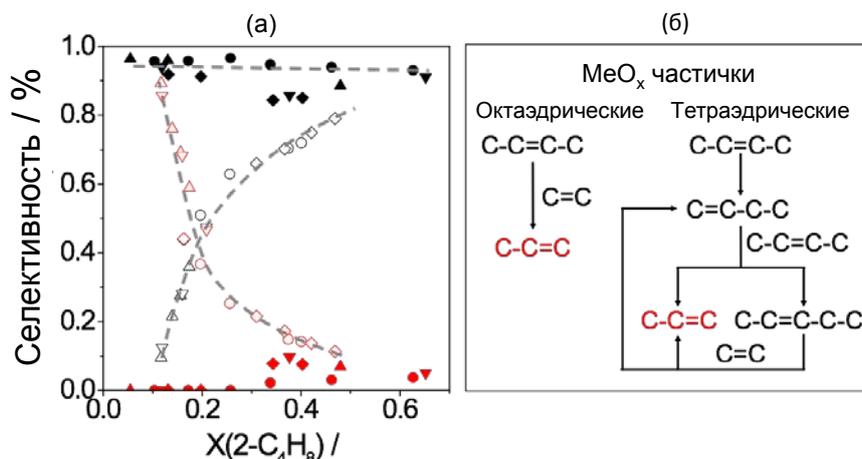


Рисунок (а) Зависимость селективности по пропилену (черные символы) и 1-бутилену (красные символы) от конверсии 2-бутилена на $0,15\text{Mo}/\text{SiO}_2(40)\text{-Al}_2\text{O}_3(60)$ (○), $0,15\text{Mo}/\text{SiO}_2(70)\text{-Al}_2\text{O}_3(30)$ (△), $1,5\text{Mo}/\text{SiO}_2(10)\text{-Al}_2\text{O}_3(90)$ (●), $1,5\text{Mo}/\text{SiO}_2(40)\text{-Al}_2\text{O}_3(60)$ (▲), $0,15\text{W}/\text{SiO}_2(40)\text{-Al}_2\text{O}_3(60)$ (◇), $0,15\text{W}/\text{SiO}_2(70)\text{-Al}_2\text{O}_3(30)$ (▽), $1,5\text{W}/\text{SiO}_2(10)\text{-Al}_2\text{O}_3(90)$ (◆), $1,5\text{W}/\text{SiO}_2(40)\text{-Al}_2\text{O}_3(60)$ (▼). (б) Схемы образования пропилена на тетраэдрических или октаэдрических MeO_x .

Что касается реакции дегидрирования пропана, мы впервые показали, что объемные катализаторы на основе ZrO_2 являются активными и селективными [6,7]. Было установлено, что их каталитическая активность сильно возрастает после дотирования ZrO_2 оксидами трехвалентных металлов, высокотемпературной обработки или в присутствии малых количеств Cu или Ru на поверхности. Следует отметить, что эти объемные и поверхностные добавки сами по себе неактивны в данной реакции. Они отвечают за создание анионных вакансий в решетке ZrO_2 , вблизи которых находятся координационно ненасыщенные катионы Zr (Zr_{cus}). Такие катионы являются частью активного центра, отвечающего за активацию C-H связи в C_3H_8 . По сравнению с La_2O_3 и Sm_2O_3 , Y_2O_3 более эффективен для создания Zr_{cus} в решетке ZrO_2 и, соответственно, YZrO_x показывает более высокую активность в дегидрировании пропана. В дополнение к допированию, концентрация Zr_{cus} может быть увеличена посредством высокотемпературной обработки катализатора в потоке водорода. Восстанавливаемость катализаторов также повышается если на их поверхности находятся небольшое количество металла, способного активировать водород. Практическое значение катализаторов на основе ZrO_2 было проверено по отношению к промышленному аналогу $\text{K-CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ в серии 60 циклов дегидрирования/регенерации при 550, 600 и 625°C.

УДп-3

Литература:

- [1] Mol J.C., van Leeuwen P.W.N.M. // Handbook of Heterogeneous Catalysis. 2008. Т. 7. С. 3240.
- [2] Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. // Chemical Reviews. 2014. Т.114. С.10613.
- [3] Hahn T., Bentrup U., Armbrüster M., Kondratenko E.V., Linke D. // ChemCatChem. 2014. Т. 6 С. 1664.
- [4] Goelden V., Linke D., Kondratenko E.V. // ACS Catalysis. 2015. Т. 5. С. 7437.
- [5] Hahn T., Kondratenko E.V., Linke D. // Chemical Communications. 2014. Т. 50. С. 9060.
- [6] Otroshchenko T., Sokolov S., Stoyanova M., Kondratenko V.A., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. // Angewandte Chemie, International Edition 2015 Т. 54. С. 15880.
- [7] Otroshchenko T., Radnik J., Schneider M., Rodemerck U., Linke D., Kondratenko E.V. // Chemical Communications. 2016. Т. 52. С. 8164.

Синтез реакторных порошков СВМПЭ для прямого твердофазного формования в конечные изделия. Чего хотели бы материаловеды?

Озерин А.Н.¹, Иванчев С.С.²

1 - Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, Москва

2 - Санкт-Петербургский филиал Института катализа СО РАН, Санкт-Петербург

ozerin@ispm.ru

Среди химических волокон, применяемых для получения волокнистых материалов бытового, технического, гигиенического, медицинского и специального назначения, особое место занимают высокопрочные нити и волокна, сфера применения которых чрезвычайно обширна.

Несмотря на то, что основной объем мирового производства высокопрочных высокомодульных нитей и волокон приходится сегодня на высокопрочные высокомодульные п-арамидные нити, в последнее время быстрое развитие получает производство высокопрочных и высокомодульных нитей и волокон на основе СВМПЭ, которые, к тому же, дополнительно обладают такими специфическими свойствами, как высокая изностойкость, устойчивость к удару, высокое сопротивление истиранию и режущим инструментам, низкий коэффициент трения скольжения, хорошие электроизоляционные свойства, радиопрозрачность во всем радиолокационном диапазоне СВЧ-частот, высокая коррозионная стойкость и хемостойкость, практически нулевое влагопоглощение.

На сегодняшний день все выпускаемые в мире промышленные высокопрочные СВМПЭ волокна получают по гель-технологии [1], включающей в себя гель-формование и ориентационное сверхвытягивание сформованных волокон. Следует отметить, что гель-формование СВМПЭ волокон требует использования разбавленных растворов полимера (4 ÷ 5% вес.). Это, по образному выражению [2] одного из авторов процесса - проф. П. Лемстры из компании DSM, превращает весь процесс производства волокон в огромный завод по непрерывной регенерации высококипящего растворителя (например - вазелинового масла с температурой кипения около 360 °С), что неизбежно приводит к высокой себестоимости производства конечного продукта.

Использование разбавленных растворов СВМПЭ в гель-технологии необходимо для обеспечения низкой вязкости на стадии фильерного формования волокон и устранения молекулярных зацеплений (рис. 1), наличие которых препятствует ориентационной сверхвытяжке сформованных волокон.

Кристаллизация из:



Рис. 1. Схема молекулярных зацеплений в СВМПЭ [2].

УДп-4

Поскольку наличие или отсутствие молекулярных зацеплений критически важно для реализации сверхвытяжки с получением высокопрочных ориентированных материалов, естественным является вопрос: "Можно ли получить СВМПЭ без молекулярных зацеплений (прекурсор) непосредственно в реакторе, во время полимеризации?"

СВМПЭ, как правило, получают в реакторе суспензионной полимеризации при относительно низких температурах (условие достижения сверхвысокой ММ), используя нанесенные или модифицированные каталитические системы типа Циглера-Натта. Продуктом реакции полимеризации является высокодисперсный насцентный реакторный порошок (РП) СВМПЭ. В процессе полимеризации при низких температурах растущие макромолекулы способны к быстрой кристаллизации вследствие большого переохлаждения системы и, в зависимости от количества активных центров на поверхности катализатора и локальной температуры реакции (которая необязательно совпадает со средней температурой в реакторе), индивидуальные макромолекулы могут закристаллизоваться до того, как они столкнутся с соседними макромолекулами. Следовательно, в идеале, существует возможность получить РП СВМПЭ без молекулярных зацеплений, который, по своей морфологии и структуре, будет имитировать хорошо известные классические в полимерной науке структуры типа "монокристалльных матов". Такие структуры способны к пластической деформации и сверхвысокой ориентационной вытяжке ниже температуры плавления полимера, что открывает возможности создания технологии прямого твердофазного формования подобных РП СВМПЭ в высокопрочные ориентированные материалы и является альтернативой существующей растворной гель-технологии.

В литературе описаны различные способы получения РП СВМПЭ, способных к твердофазной (ниже температуры плавления) переработке в высокорентрированные высокопрочные материалы с использованием как модифицированных или нанесенных катализаторов типа Циглера-Натта, так и современных гомогенных пост-металлоценовых катализаторов [3-5].

Целью данной работы является ознакомление профессиональной аудитории с современным состоянием проблемы разработки новой технологии переработки СВМПЭ в высокопрочные и высококомодульные пленки и пленочные нити и обсуждение требований к структуре и морфологии РП СВМПЭ, обеспечивающих достижение наиболее высоких упруго-прочностных характеристик получаемых по этой технологии ориентированных материалов. Представленный для обсуждения материал работы основан на опыте длительных исследований в данной области, выполненных в научных коллективах под руководством С.С. Иванчева (С.-П. филиал ИК СО РАН) и А.Н. Озерина (ИСПМ РАН).

Литература:

- [1] Smith P., Lemstra P.J., Booiij H.C. // J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed. 1981. V. 19. № 5. P. 877
- [2] Reactor Powder Morphology. / Ed. by L. Myasnikova and P.J. Lemstra. NY: Nova Science Publishers, Inc., 2011. P. 186
- [3]. Kanamoto, T.; Ohama, T. et al. // Polymer. 1987. V. 28. № 9. P. 1517.
- [4] Селихова В.И., Зубов Ю.А. и др. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 2. С. 92
- [5] Озерин А.Н., Иванчев С.С. и др. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2012. Т. 54. № 12. С. 1731

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1. Физико-химические основы катализа

С1 УД-01 ÷ С1 УД-35
С1 Удк-01 ÷ С1 Удк-18

Секция 2. Научные основы производства катализаторов

С2 УД-01 ÷ С2 УД- 24
С2 Удк-01 ÷ С2 Удк- 07

Секция 3. Перспективные каталитические процессы

С3 УД-01 ÷ С3 УД- 36
С3 Удк-01 ÷ С3 Удк- 16

Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы

С4 УД-01 ÷ С4 УД- 10
С4 Удк-01 ÷ С4 Удк- 11

Кинетический анализ влияния растворителя в сложных многостадийных каталитических реакциях

Мурзин Д.Ю.

Университет Або Академи, Турку, Финляндия
dmurzin@abo.fi

Анализ влияния растворителей на различные типы каталитических реакций представляет значительный интерес. Не только активность, но и селективность гомогенных металло-комплексных, гетерогенных и ферментативных катализаторов может существенно меняться под воздействием растворителей. Для количественной оценки влияния растворителей на скорость элементарных химических реакций используются различные параметры растворителей, например диэлектрическая проницаемость.

В случае каталитических реакций влияние растворителей может быть осложнено адсорбцией его на поверхности гетерогенного катализатора или образованием комплексов с гомогенными катализаторами. Несмотря на многочисленные работы по изучению влияния растворителя на каталитические реакции, существует очень мало работ, которые применяют количественные подходы к описанию кинетики сложных многостадийных реакций, учитывающие влияние растворителя.

В настоящей работе разработаны математические модели описания кинетики каталитических реакций, когда свойства растворителя (диэлектрическая проницаемость) непосредственно включены в кинетические уравнения. Так для механизма реакции $A+B \leftrightarrow C+D$ с двумя обратимыми стадиями (1. $Z+A \leftrightarrow ZI+C$; 2. $ZI+B \leftrightarrow Z+D$), где Z -поверхностный центр и I - адсорбированный интермедиат, скорость реакции имеет вид

$$r = \frac{k_{+1}^0 C_A k_{+2}^0 C_B e^{\frac{\rho}{\epsilon} (\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_Z^2}{r_Z^3} - \frac{\mu_{ZI}^2}{r_{ZI}^3} + \frac{\mu_B^2}{r_B^3} + \frac{\mu_{ZI}^2}{r_{ZI}^3} - \frac{\mu_{I2}^2}{r_{I2}^3})} - k_{-1}^0 C_C k_{-2}^0 C_D e^{\frac{\rho}{\epsilon} (\frac{\mu_C^2}{r_C^3} + \frac{\mu_{ZI}^2}{r_{ZI}^3} - \frac{\mu_{I1}^2}{r_{I1}^3} + \frac{\mu_D^2}{r_D^3} + \frac{\mu_Z^2}{r_Z^3} - \frac{\mu_{I2}^2}{r_{I2}^3})}}{k_{+1}^0 C_A e^{\frac{\rho}{\epsilon} (\frac{\mu_A^2}{r_A^3} + \frac{\mu_Z^2}{r_Z^3} - \frac{\mu_{ZI}^2}{r_{ZI}^3})} + k_{+2}^0 C_B e^{\frac{\rho}{\epsilon} (\frac{\mu_B^2}{r_B^3} + \frac{\mu_{ZI}^2}{r_{ZI}^3} - \frac{\mu_{I2}^2}{r_{I2}^3})} + k_{-1}^0 C_C e^{\frac{\rho}{\epsilon} (\frac{\mu_C^2}{r_C^3} + \frac{\mu_{ZI}^2}{r_{ZI}^3} - \frac{\mu_{I1}^2}{r_{I1}^3})} + k_{-2}^0 C_D e^{\frac{\rho}{\epsilon} (\frac{\mu_D^2}{r_D^3} + \frac{\mu_Z^2}{r_Z^3} - \frac{\mu_{I2}^2}{r_{I2}^3})}} \quad (2)$$

Уравнение 2 включает в себя дипольные моменты реагентов и переходных состояний. Примененные подходы позволяют описать кинетику ряда гомогенно- и гетерогенно-каталитических реакций, включая ферментативные (Рисунок 1).

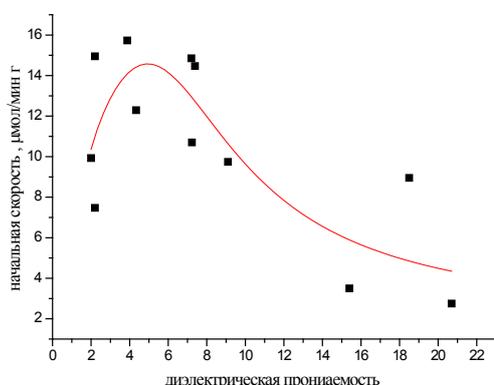


Рисунок 1. Зависимость начальной скорости от диэлектрической проницаемости в реакции этерификации масляной кислоты пропанолом (данные van Tol и др. Biotech. Bioeng. 1995, 37, 71-81).

С1 УД-01

Кроме того, описанные подходы можно использовать и для описания селективности в сложных многомаршрутных реакциях. Для примера на рисунке 2 представлены энантиомерные соотношения продуктов при ацилировании спиртов в зависимости от полярности среды и приведено сравнение с расчетными значениями. Разработанные модели хорошо описывают полученные кинетические данные.

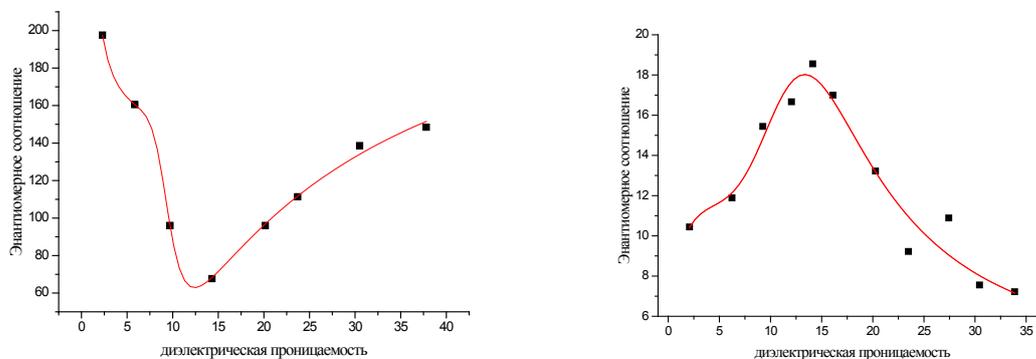


Рисунок 2. Влияние полярности растворителя на энантиомерное соотношение в ацилировании спиртов в смесях толуола и ацетонитрила (данные Kitamoto и др. *J. Org. Chem.*, 2015, 80, 521).

Детальное описание разработанных кинетических подходов представлено в [1], тогда как применение некоторых моделей для описания энантиоселективности в реакции гидрирования этилбензилформиата дано в [2].

Литература:

[1] D.Yu. Murzin, *Catal. Sci. Tech.*, 2016, **6**, 5700-5713.

[2] G. Martin, P. Mäki-Arvela, D.Yu. Murzin, T. Salmi, *Catal. Lett.*, 2013, 143, 1051-1060.

Исследование кинетических закономерностей реакции гидрирования диметилэтинилкарбинола в микрокапиллярном реакторе на Pd_xZn_{1-x}/TiO_2 покрытиях

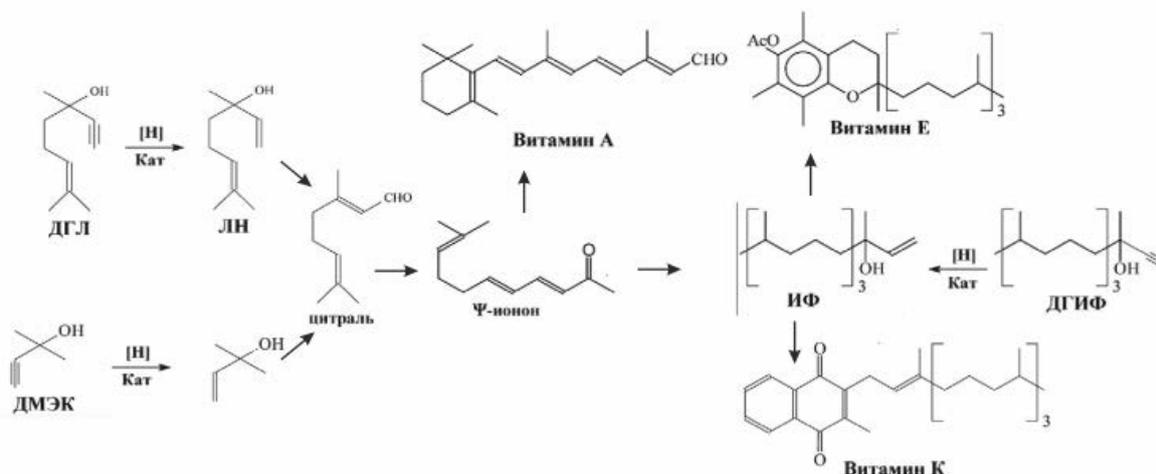
Охлопкова Л.Б.¹, Керженцев М.А.¹, Исмагилов З.Р.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Институт углеродной и химического материаловедения СО РАН, Кемерово
mila65@catalysis.ru

Создание микрореакторов непрерывного действия является значительным достижением в области тонкого органического синтеза. Данная технология позволяет интенсифицировать процессы химического синтеза, так как она позволяет увеличить выход продуктов, проводить реакции в кинетическом режиме и с сохранением выхода при более мягких условиях синтеза, улучшить экологичность процессов. Следует отметить, возможность ускоренного масштабирования установок синтеза для выхода на промышленные объемы производства.

Жидкофазное гидрирование ацетиленовых спиртов является одной из стадий производства витаминов А, Е и К (Рисунок 1). Для последовательных реакций особенно важен контроль времени контакта и изотермическое проведение реакции, что позволяет увеличить селективность по заданному продукту.



ДМЭК - диметилвинилкарбинол
ДГЛ- дегидролиналоол
ЛН- линалол
ИФ- изофитол
ДГИФ-

Рисунок 1. Схема синтеза витаминов А, Е и К.

В лабораториях всего мира, занимающихся микрореакторной технологией, разработка капиллярных микрореакторов с каталитическими покрытиями находится на начальной стадии развития. Перед исследователями стоит задача разработки эффективного каталитического покрытия для селективного гидрирования ацетиленовых спиртов. Для решения данной задачи предлагается подход, основанный на создании наноструктурированных мезопористых каталитических покрытий на внутренней поверхности капиллярного реактора на основе оксида титана с внедренными в поры носителя биметаллическими палладий-цинковыми наночастицами [1, 2]. В данной работе проведено сравнительное исследование кинетических

С1 УД-02

закономерностей реакции гидрирования диметилэтинилкарбинола (МБИ) в микрокапиллярном реакторе на палладий-содержащих покрытиях при варьировании состава активного компонента с целью установления механизма влияния состава покрытий на показатели реакции.

Каталитическое покрытие на поверхности кварцевого капилляра диаметром 500 мкм было синтезировано нанесением золя оксида титана, содержащего коллоидные Pd_xZn_{1-x} наночастицы. Изучено влияние концентрации МБИ в растворе метанола (0.1–0.4 моль/л), концентрации 2-метил-3-бутен-2-ола (МБЕ) в растворе метанола (0.05–0.3 моль/л), парциального давления водорода (0.28–1.0 атм), температуры реакции (308–333 К) на каталитическую активность и селективность по МБЕ. Кинетика реакции описывается механизмом Лэнгмюра-Хиншельвуда. Константы адсорбции и гидрирования МБИ и МБЕ зависят от состава наночастиц и окислительно-восстановительных обработок покрытия.

Высокая селективность к продуктам неполного гидрирования была получена при 313 К в чистом водороде. Скорость гидрирования на покрытиях была на порядок больше по сравнению с промышленным катализатором Линдлара. Покрытие $Pd_{43}Zn_{57}/TiO_2$ было стабильно в течение 400 часов непрерывной работы при 313 К. Активность составила 0.9 моль/мольPd/с) и селективность – 96.8% при 99% конверсии МБИ и превосходила на 18 абс.% селективность в реакторе загрузочного типа (Рисунок 2).

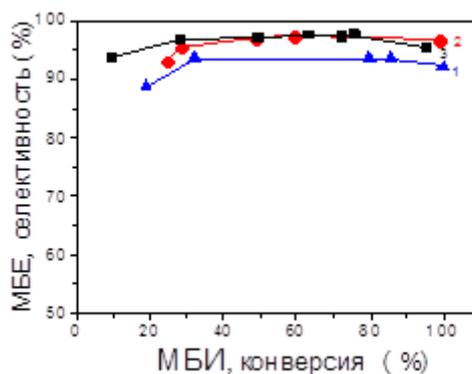


Рисунок 2. Селективность в зависимости от конверсии МБИ Pd/TiO_2 (1), $Pd_{43}Zn_{57}/TiO_2$ (2), $Pd_{80}Zn_{20}/TiO_2$ (3).

Работа выполнена при поддержке Федерального агентства научных организаций (проект 0303-2016-0004).

Литература:

- [1] Okhlopko L. B., Matus E. V., Prosvirin I. P., Kerzhentsev M. A., Ismagilov Z. R.// J. Nanopart. Res. 2015. V.17.P. 475. DOI 10.1007/s11051-015-3289-6
- [2] Охлопкова Л.Б., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р.// Кинетика и катализ. 2016. V. 57(4) 1–7. DOI: 10.7868/S0453881116040109

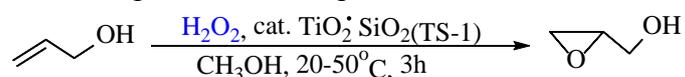
Кинетика и механизм оксидирования аллилового спирта пероксидом водорода на титансиликалите TS-1

Брук Л.Г., Насыбулин Ф.Д., Пастухова Ж.Ю., Кацман Е.А., Путин А.Ю., Сулимов А.В., Флид В.Р.

Московский технологический университет (МИТХТ), Москва

lgbruk@mail.ru

Оксиды алкенов (эпоксиды) являются важными промежуточными продуктами для производства поверхностно-активных веществ, пластификаторов, текстильных красителей, лекарственных препаратов, пестицидов, ряда каучуков, лаков, терморезистивных смол и пластмасс [1]. Глицидол (оксид аллилового спирта) – один из эпоксидов, имеющих широкое применение, получают, в основном, оксидированием аллилового спирта пероксидом водорода [1]. Одним из лучших катализаторов оксидирования алкенов пероксидом водорода является титансиликалит TS-1 [2,3].



В опубликованных источниках отсутствует достоверная информация о детальном механизме оксидирования алкенов пероксидом водорода на катализаторах типа TS-1. В связи с этим была изучена кинетика и на основе дискриминации заранее выдвинутых гипотез предложен наиболее вероятный механизм оксидирования аллилового спирта на катализаторе TS-1.

Кинетические закономерности оксидирования аллилового спирта изучены при 40° методом однофакторного эксперимента при варьировании начальных концентраций пероксида водорода, аллилового спирта и глицидола. Результаты, полученные в одном типичном опыте, представлены на рис. 1. Кинетические данные обрабатывали с использованием уравнений, записанных для гипотетических механизмов, сформулированных на основе литературных данных и данных предварительного эксперимента с помощью пакета «Кинетика» [4].

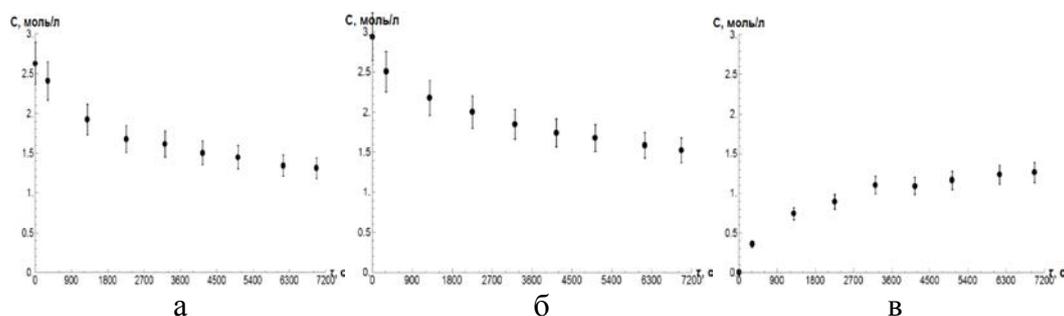


Рис. 1. Изменение концентраций аллилового спирта (а), пероксида водорода (б) и глицидола (в) в ходе типичного кинетического опыта.

При формировании множества гипотез принимали следующее:

1. Глицидол образуется при взаимодействии пероксида водорода и аллилового спирта на активном центре катализатора TS-1.

2. Взаимодействие пероксида водорода и аллилового спирта с активным центром может происходить в любой последовательности, причем первый реагент адсорбируется (координируется) активным центром, а второй может адсорбироваться на том же или на другом таком же центре, а может взаимодействовать с первым реагентом из объема (механизм Или-Ридила). Возможна реализация и механизма

С1 УД-03

Ленгмюра-Хиншельвуда (взаимодействие молекул реагентов, связанных с двумя центрами катализатора TS-1).

Из полученных результатов следует, что из рассмотренных гипотез описание экспериментальных данных с погрешностью в пределах погрешности эксперимента возможно только для механизма, приведенного ниже (Ленгмюра-Хиншельвуда).

1. $X_0 + \text{ПВ} \rightleftharpoons X_1$ 2. $X_0 + \text{АС} \rightleftharpoons X_2$ 3. $X_1 + X_2 \rightarrow X_4 + \text{H}_2\text{O} + X_0$ 4. $X_4 \rightleftharpoons \text{ГД} + X_0$
 где ПВ – пероксид водорода, АС – аллиловый спирт, ГД – глицидол.

Таблица

Оценки констант скоростей для системы уравнений,
соответствующей приведенному механизму

Параметр	Рассч. значение	Размерность
k_1	76.6	л/(моль*с)
k_{-1}	435	1/с
k_2	21.1	л/(моль*с)
k_{-2}	3.99	1/с
k_3	5.87×10^6	л/(моль*с)
k_4	9.62×10^{-1}	1/с
k_{-4}	8.36×10^2	л/(моль*с)

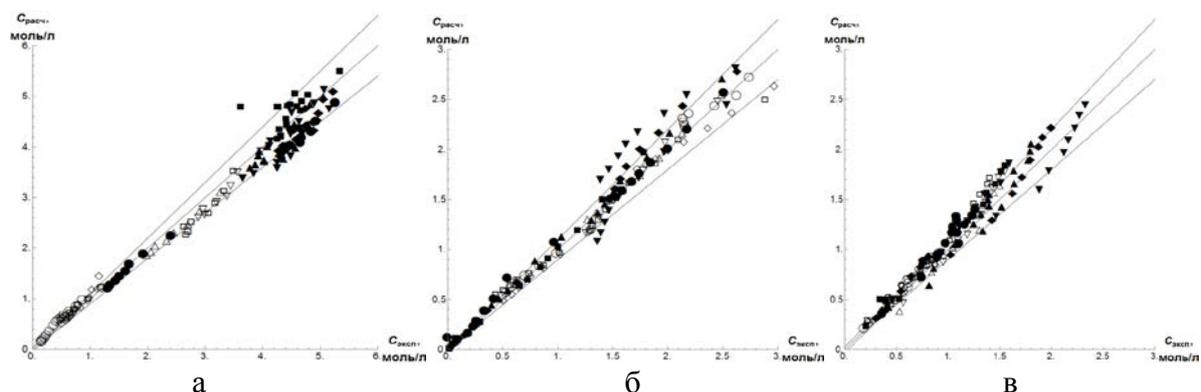


Рис. 2. Описание экспериментальных зависимостей моделью, соответствующей вышеприведенному механизму. Соответствие расчётных и экспериментальных концентраций аллилового спирта(а), пероксида водорода(б), глицидола(в) для всех опытов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 17-03-00276).

Литература:

- [1]. Новые процессы органического синтеза.//Ред. С.П. Черных. М.: Химия. 1989. 398 с.
- [2]. Bellussi G., Garati F., Clerici M.G. et al. J. Catal. 1992. V. 133. P. 220.
- [3]. Danov S.M., Sulimov A.V., Ovcharov A.A. et al.//Catalysis in Industry. 2011. V. 3. N 2. P. 116.
- [4]. Кацман Е.А., Беренблюм А.С. Пакет программ для построения и анализа кинетических моделей и его применение.// Учебно-методическое пособие. М.: ИПЦ МИТХТ. 2010.

Кинетика полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексеном-1 на титанмагниевого катализаторах на основе новых данных о числе активных центров и константах скорости роста

Барабанов А.А., Сукулова В.В., Мацько М.А., Захаров В.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

barabanov@catalysis.ru

Введение водорода и сомономера (α -олефина) в реакционную среду при полимеризации этилена на титанмагниевого катализаторах (ТМК) является эффективным способом регулирования молекулярной массы и молекулярной структуры получаемого полимера. При этом водород и сомономер меняют кинетику полимеризации этилена. Из литературы хорошо известен эффект существенного увеличения скорости полимеризации этилена на ТМК при введении в полимеризационную среду небольшого (2-5 мол. %) количества α -олефина в качестве сомономера [1-3]. Также известно, что скорость полимеризации этилена на ТМК в присутствии водорода заметно ниже по сравнению с полимеризацией без водорода [3-4]. Оба этих кинетических эффекта до сих пор не получили убедительного однозначного объяснения, несмотря на многочисленные попытки установления их причин.

В настоящей работе методом ингибирования полимеризации радиоактивным монооксидом углерода исследовано влияние водорода и гексена-1 (в качестве сомономера) на число активных центров (C_p) и константы скорости роста (k_p) при полимеризации этилена на ТМК различного состава.

Показано, что при коротком времени полимеризации (10-15 мин), вне зависимости от состава катализатора, величины C_p , определяемые при сополимеризации этилена с гексеном-1, близки к величинам C_p , определяемым при гомополимеризации этилена. В то же время, при сополимеризации существенно увеличивается рассчитываемая величина константы скорости роста, что определяет увеличение скорости полимеризации. Полученные данные позволяют предполагать, что «эффект сомономера» может быть связан с увеличением растворимости мономеров вблизи активного центра в приповерхностном слое сополимера, образующегося на поверхности катализатора и имеющего пониженную по сравнению с гомополимером кристалличность.

Найдено, что с увеличением времени сополимеризации этилена с гексеном-1 происходит уменьшение величин C_p и k_p одновременно с содержанием сомономера в сополимере. Это свидетельствует о дезактивации в процессе полимеризации части центров, имеющих наибольшую реакционную способность и производящих сополимер с высоким содержанием сомономера.

В работе [3] было найдено, что уменьшение скорости полимеризации этилена при введении водорода является обратимым и величина этого уменьшения зависит от мольного отношения H_2/C_2H_4 . При этом, при введении водорода происходит снижение молекулярной массы и уширение молекулярно-массового распределения получаемого полимера.

В настоящей работе было показано, что уменьшение скорости полимеризации в присутствии водорода происходит, главным образом, за счет уменьшения средней определяемой константы скорости роста. При этом, уменьшение величины k_p при введении водорода является обратимым. При увеличении концентрации водорода, величина k_p снижается вместе со скоростью полимеризации, а при мольных отношениях H_2/C_2H_4 в газовой фазе близких к 1 наблюдается также небольшое снижение числа активных центров.

С1 УД-04

На основании полученных данных предложена схема трансформации активных центров при полимеризации этилена в присутствии водорода на ТМК. Схема включает образование диэтилалюминийгидрида $\text{Et}_2\text{Al-H}$ в результате взаимодействия триэтилалюминия с гидридом титана $\text{Cl}_x\text{Ti-H}$, образующимся после переноса цепи с водородом. Диэтилалюминийгидрид может обратимо адсорбироваться на активных центрах, что приводит к временной остановке реакции роста цепи, и объясняет снижение скорости полимеризации и определяемых величин k_p в присутствии водорода.

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России.

Литература:

- [1] Л.Т. Финогенова, В.А. Захаров, А.А. Буният-заде, Г.Д. Букатов, Т.К. Плаксунов, Высокомолекулярные соединения Серия А. 1980. Т. 12. №. 2. С. 404.
- [2] Н.М. Гульцева, Т.М. Ушакова, А.М. Аладышев, Л.Н. Распопов, И.Н. Мешкова, Высокомолекулярные соединения Серия А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1074.
- [3] L.G. Echevskaya, M.A. Matsko, T.B. Mikenas, V.E. Nikitin, V.A. Zakharov, J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. P. 5436.
- [4] Albizzati E., Giannini U., Morini G., Galimberti M., Barino I., Scardamaglia R. // Macromolecular Symposia. 1995. V. 89. P. 73.

Металлоценовые каталитические системы полимеризации олефинов и диенов, содержащие арилоксиды изобутилалюминия в качестве новых активаторов

Файнгольд Е.Е., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Саратовских С.Л., Бравая Н.М.

Институт проблем химической физики РАН, Московская обл., Черноголовка
fevgeny@mail.ru

Каталитические системы на основе металлоценовых комплексов переходных металлов IVB группы таблицы Менделеева являются эффективными катализаторами для гомо- и сополимеризации линейных и циклических олефинов. С их помощью получают большое разнообразие уникальных по своим свойствам полимерных материалов: линейный полиэтилен низкой плотности (LLDPE, сополимеры этилена с α -олефинами), высокоизотактический полипропилен с узким молекулярно-массовым распределением, синдиотактический полипропилен, сополимеры этилена с циклическими олефинами и др. [1-3]. Одним из путей удешевления и модификации каталитических систем с целью получения новых уникальных полимеров может служить разработка новых активаторов металлоценовых катализаторов. Функции активаторов металлоценовых систем состоят в формировании каталитически активных катионных металлалкильных комплексов и стабилизации их в процессе полимеризации, кроме того, активаторы оказывают стерическое воздействие на процессы формирования полиолефинов. В настоящее время наиболее распространенными активаторами являются метилалюмоксан (МАО) [4], продукт контролируемого гидролиза триметилалюминия, перфторфенилбораты и бораны [5]. Все перечисленные активаторы имеют недостатки. МАО имеет неопределенный состав и строение, используется в больших мольных избытках по отношению к металлоценовому комплексу, неустойчив при хранении, и является дорогим реагентом, что существенно увеличивает стоимость формируемых каталитических систем. Перфторфенилбораты и бораны – реагенты, крайне чувствительные к примесям влаги в реакционной среде и требуют введения дополнительных реагентов, такие как алкилы алюминия, очищающих реакционную среду, что в ряде случаев негативно влияет на свойства каталитических систем и формируемые полиолефины. Поэтому актуальной проблемой является разработка новых, дешевых и эффективных активаторов металлоценов и создания с их участием эффективных и дешевых каталитических систем для полимеризации олефинов.

В работе синтезированы и впервые протестированы в качестве активаторов металлоценовых катализаторов стерически объемные арилоксиды изобутилалюминия, содержащие третбутильные заместители в 2,4 и 6 положениях арилокси групп(ы). Каталитические системы с новыми активаторами проявили высокую эффективность в гомо- и сополимеризации этилена и пропилена, и терполимеризации этилен/пропилен/5-этилиденнорборнен-2. Активность систем в полимеризационных процессах сопоставима с МАО активированными катализаторами. Представлены физико-химические характеристики полученных полимеров. Обнаружена необычная микроструктура синтезированных сополимеров, заключающаяся в отсутствии блоков сомономеров (пропилена и 5-этилиденнорборнен-2) в составе макромолекул. Высокотемпературной ^{13}C ЯМР спектроскопией растворов полимеров показано, что сомомеры разделены в полимерной цепи блоками полиэтилена. Такое строение сополимеров обеспечивает их низкие температуры стеклования, низкую кристалличность и хорошие эластомерные свойства. ЯМР анализ спектров тройных сополимеров показал, что внедрение 5-этилиденнорборнен-2 в полимерную цепь в

С1 УД-05

процессе полимеризации протекает по винильному типу, экзоциклическая двойная связь сохраняется и может использоваться для дальнейшей функционализации или сшивки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 15-03-02307-а).

Литература:

- [1] H. H. Brintzinger, D. Fischer//*Adv Polym Sci*, 2013, V. 258, P. 29–42.
- [2] A. Razavi, *Adv Polym Sci*//2013, V. 258, P. 43–116
- [3] L. Boggioni, I. Tritto//*Adv Polym Sci*, 2013, V. 258, P. 117–142
- [4] W. Kaminsky, H.Sinn//*Adv Polym Sci*, 2013, V. 258, P. 1–28.
- [5] M. Bochmann//*Organometallics* 2010, V. 29, P. 4711–4740.

Новая эффективная каталитическая система полимеризации олефинов на основе $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$

Ришина Л.А.¹, Kissin Y.V.², Лалаян С.С.¹, Крашенинников В.Г.¹, Перепелицина Е.О.³,
Мединцева Т.И.¹

1 - *Институт химической физики им. Н. Н. Семенова РАН, Москва*

2 - *The State University of New Jersey, Department of Chemistry and Chemical Biology,
New Jersey, USA*

3 - *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.
rishina@polymer.chph.ras.ru*

Предложена новая каталитическая система полимеризации олефинов на основе $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$. Алкоксиды титана $Ti(OR)_4$ широко применяются для синтеза мультидентатных комплексов титана, используемых в качестве постметаллоценовых катализаторов различных типов. Однако, сами по себе, соединения $Ti(OR)_4$ не являются эффективными катализаторами полимеризации. Активность комбинации $Ti(Oi\text{-}Pr)_4$ и AlR_2Cl в реакции полимеризации этилена очень низкая, а в случае пропилена отсутствует полностью. Однако добавление к этой комбинации $MgBu_2$ при мольном отношении $[AlEt_2Cl]:[MgBu_2] \sim 3$ приводит к образованию очень активного катализатора полимеризации этилена, пропилена и сополимеризации этилена с гексеном-1. Так, значения выхода ПЭ и ПП приведенные к концентрации мономера, при 50 °С составили 3600 и 1000 кг/(моль Ti $C_{мон}$ ч), соответственно.

Продуктами реакций гомо- и сополимеризации этилена с гексеном-1 являются линейный частично кристаллический ПЭ ($MM=450000$) и сополимеры, содержащие от ~1 до ~14 мол. % гексена-1 ($MM=400000-140000$). Полученные полимеры и сополимеры имеют широкое молекулярно-массовое распределение, которое отражает неоднородность активных центров по кинетическим параметрам. Для сополимеров этилена и гексена-1 также характерна неоднородность по составу. Активные центры системы $Ti(Oi\text{-}Pr)_4-AlR_2Cl/MgBu_2$ проявляют выраженную тенденцию к чередованию мономерных звеньев в сополимерных цепях ($r_1r_2 < 1$).

ПП представляет собой аморфный, в основном атактический полимер ($MM=50000-100000$), в котором содержание аморфной фракции, растворимой в кипящем гептане, >80%. Фракция, не растворимая в кипящем гептане, также содержит ~50% аморфного атактического ПП с более высокой MM . Содержание $[mmmm]$ пентад в аморфной и кристаллической фракциях ПП, синтезированном при 50°C, равно 21 и 41%, соответственно. Атактический ПП – важный коммерческий продукт, его используют для изготовления строительных клеев, замазок, уплотняющих мастик, дорожных покрытий и липких пленок. Возможность целенаправленного синтеза аморфного ПП при использовании системы $Ti(Oi\text{-}Pr)_4-AlEt_2Cl/MgBu_2$ представляет практический интерес.

Эффективность $AlR_2Cl/MgBu_2$ в качестве сокатализатора в реакциях полимеризации олефинов, вероятно, связана с образованием высоко дисперсного $MgCl_2$, поверхность которого обладает кислотными свойствами [1]:

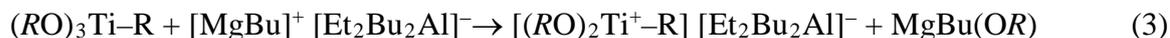


Адсорбция алкилированных соединений титана $(RO)_3Ti-R$ и $(RO)_2Ti-R$, которые являются продуктом взаимодействия $Ti(OR)_4$ и алюминийорганических соединений, на поверхности $MgCl_2$ и их ионизация приводит к образованию катионных центров с каталитически активной $Ti-C$ связью:

С1 УД-06



Второй возможной причиной высокой эффективности $AlR_2Cl/MgBu_2$ является образование ионных пар $[MgBu]^+ [Et_2Bu_2Al]^-$ и $[MgBu]^+ [EtBuAlCl \cdots AlBuEt_2]^-$ из AlR_2Cl и $MgBu_2$ (или из $MgBuCl$). Такие ионные пары эффективно превращают алкилированные соединения Ti в активные центры:



Тройная система $Ti(Oiso-Pr)_4 - AlEt_2Cl/MgBu_2$ содержит несколько типов активных центров, отличающихся по кинетическим параметрам, сополимеризующей способности и стереоспецифичности. Можно предположить, что эти центры образуются в реакциях 1-2 из различных соединений $(RO)_xTi-R$ и $(RO)_yTiR_2$, содержащих, как Ti^{IV} , так и Ti^{III} .

Преимуществом каталитической системы $Ti(Oi-Pr)_4 - AlR_2Cl/MgBu_2$ по сравнению с металлоценовыми и постметаллоценовыми системами является высокая активность, относительная кинетическая стабильность, низкая стоимость и простота синтеза. Все компоненты этой системы – коммерческие продукты, растворимые в ароматических и алифатических углеводородах.

Литература:

[1] Kissin Y.V., Mink R.I., Brandolini A.J., Nowlin T.E. //J. Polym. Sci.Part A:Polym. Chem. 2009.V 47.P. 3271

Каталитические свойства частиц оксида меди в реакции окисления монооксида углерода

Свиницкий Д.А.^{1,2}, Славинская Е.М.^{1,2}, Кардаш Т.Ю.^{1,2}, Стонкус О.А.^{1,2}, Чупахин А.П.², Стадниченко А.И.^{1,2}, Пахаруков И.Ю.^{1,2}, Пармон В.Н.^{1,2}, Боронин А.И.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск
sad@catalysis.ru

Медьсодержащие катализаторы обладают большим потенциалом для осуществления важных окислительных процессов, включая окисление аммиака, окисление спиртов и углеводов, реакцию паровой конверсии (WGS) и селективное окисление СО в избытке водорода (СО-PROX). В качестве активного компонента в составе таких катализаторов выступают частицы металлической или окисленной меди. Наночастицы CuO_x характеризуются высокой окислительной активностью [1,2], что позволяет проводить их детальное исследование без маскирующего влияния носителя. В работе проводится детальное каталитическое и физико-химическое исследование частиц CuO различной дисперсности в реакции окисления СО.

Высокодисперсные частицы оксида меди с удельной поверхностью 60-90 $\text{м}^2/\text{г}$ (нанопорошки CuO) были приготовлены методом осаждения в щелочной среде. Для варьирования дисперсности нанопорошки спекали на воздухе в диапазоне температур от 275 до 850°C, достигая величины удельной поверхности близкой к 1 $\text{м}^2/\text{г}$. Каталитические свойства для серии порошков CuO различной дисперсности были изучены с помощью двух независимых установок, оснащенных проточным и проточно-циркуляционным реакторами. Каталитические данные, полученные с помощью установок различного типа, хорошо согласуются друг с другом. Для дисперсных порошков CuO с удельной поверхностью от 8 до 90 $\text{м}^2/\text{г}$ значение удельной каталитической активности (УКА, $\text{молекул}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{сек}^{-1}$) в диапазоне 90-130°C изменялось не более чем в 4 раза, а значение кажущейся энергии активации (E_a) было близким к 16-18 ккал/моль для всех образцов. При этом удалось надежно установить, что уменьшение дисперсности приводило к росту величины УКА, указывая на структурную чувствительность реакции окисления СО на поверхности дисперсных порошков CuO .

Высокотемпературное спекание нанопорошков оксида меди (II) приводило к формированию хорошо окристаллизованных массивных частиц CuO (размер кристаллитов 300-500 нм) с удельной поверхностью $\sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$. Такие частицы характеризовались существенным падением величины УКА при 110-130°C в реакции окисления СО – более чем в 20 раз по сравнению с дисперсными порошками CuO . Более того, значение энергии активации для массивных частиц возрастало до 22 ккал/моль. Это указывает на то, что механизмы каталитического окисления СО на поверхности массивных и дисперсных частиц CuO существенно различаются.

В качестве причины структурной чувствительности реакции окисления СО на поверхности частиц CuO в литературе рассматриваются два фактора: влияние морфологии частиц [3] и дефектной структуры [4]. На основе полученных данных для дисперсных порошков CuO было высказано предположение, что определяющим структурную чувствительность фактором является изменение морфологии частиц CuO при их спекании. Поверхность наночастиц CuO содержит определенные грани, на которых окисление СО происходит наиболее эффективным образом, что определяет их высокую каталитическую активность при низких температурах. Высокотемпературное

спекание дисперсных частиц CuO приводит к стабилизации малоактивных граней на их поверхности, что приводит к повышению кажущейся энергии активации.

Дисперсные частицы CuO были детально изучены с помощью комбинации современных физико-химических и кинетических методов (РФЭС, ПЭМВР, ТПР, рентгенография), в том числе в режиме *in situ*. Было показано, что на поверхности дисперсных частиц CuO в реакционных условиях может происходить формирование тонкого слоя (~1.3 нм) метастабильного оксида Cu₄O₃ со структурой парамелаконита. Разложение такого оксида в жёстких восстановительных условиях приводило к формированию Cu₂O структур, эпитаксиально связанных с исходной частицей. Такие структуры могли быть реокислены до исходного состояния в токе воздуха без каких-либо кинетических затруднений. С помощью метода ПЭМВР было показано, что окислительно-восстановительные превращения на поверхности дисперсных частиц CuO с формированием оксида Cu₄O₃ происходят по следующему кристаллографическому маршруту: {-111} CuO ↔ {202} Cu₄O₃ ↔ {111} Cu₂O. Таким образом, грань (-111) CuO исходных частиц рассматривается в качестве наиболее эффективной поверхности для окисления СО при низких температурах. В реакционных условиях такая грань может беспрепятственно генерировать слой Cu₄O₃, выступающий в роли каталитически активной поверхности. Оксид Cu₄O₃ обладает уникальной электронной и кристаллической структурой с большим числом кислородных вакансий и низковалентных Cu¹⁺ центров в составе. Это способствует эффективной адсорбции O₂ и СО молекул, обеспечивая эффективное окисления СО на поверхности дисперсных частиц CuO уже при низких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке базового бюджетного финансирования № V.44.1.15 программы СО РАН V.44.1.

Литература:

- [1] Svintsitskiy D.A., Chupakhin A.P., Slavinskaya E.M., Stonkus O.A., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Boronin A.I. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2013. V. 368–369. P. 95-106.
- [2] Svintsitskiy D.A., Kardash T.Yu., Stonkus O.A., Slavinskaya E.M., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V., Chupakhin A.P., Boronin A.I. // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. V. 117. P. 14588-14599.
- [3] Zhou K., Wang R., Xu B., Li Y. // *Nanotechnology*. 2006. V. 17. P. 3939–3943.
- [4] Sadykov V.A., Tikhov S.F., Bulgakov N.N., Gerasev A.P. // *Catalysis Today*. 2009. V. 144. P. 324–333.

Вклад воды во вторичные превращения углеводов в синтезе Фишера–Тропша

Синева Л.В.^{1,2}, Кульчаковская Е.В.¹, Асалиева Е.Ю.¹, Мордкович В.З.^{1,2}

1 - ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Москва

2 - ООО «ИНФРА Технологии», Москва
sinevaly@tisnum.ru

Углеводороды, полученные из СО и Н₂ (синтез Фишера–Тропша), продолжают оставаться одним из альтернативных источников компонентов для производства моторных топлив высокого качества, экологические требования к которым возрастают год от года [1–2]. Состав углеводородных смесей зависит от свойств катализатора и условий проведения процесса [1–3]. Так, в присутствии кобальтовых катализаторов на основе оксидов алюминия, кремния, титана и некоторых других образуется широкая углеводородная фракция, содержащая преимущественно углеводороды линейного строения, в том числе твердые высокомолекулярные. Для получения компонентов топлив образующую смесь углеводородов необходимо подвергнуть дополнительной переработке, требующей высоких температур и дополнительного расхода водорода.

Возможность снижения среднего молекулярного веса образующихся на кобальтовых катализаторах продуктов является актуальной задачей, решение которой позволит сократить технологию получения компонентов моторных топлив из СО и Н₂ (синтез-газа) [4–6]. Сочетание в катализаторе синтеза Фишера–Тропша (СФТ) свойств активного металла (например, кобальта) и цеолита может способствовать образованию необходимого набора продуктов. Цеолит благодаря своим уникальным свойствам способен катализировать вторичные превращения углеводов [4–8].

Вода является неотъемлемым продуктом гидрирования СО в СФТ, и понимание ее роли в превращениях углеводов на цеолитах представляет большой научный и практический интерес.

Образующаяся в СФТ вода накапливается в реакционной среде, что может стать одной из причин дезактивации катализатора [3, 9–10]. Выделяют два основных фактора, определяющих влияние воды: свойства носителя и парциальное давление паров воды (обычно рН₂O/рН₂<1,5). Частичное удаление воды может увеличить срок службы катализатора.

Одним из способов решения проблемы негативного действия воды в синтезе ФТ может быть регулирование гидрофильности/гидрофобности межфазной поверхности катализатор–продукты. Известно, что в цеолитах гидрофобность является варьируемым параметром [11], поэтому введение цеолита в состав катализатора СФТ может позволить управлять адсорбционными свойствами каталитической системы, в частности, контролировать действие воды.

Состав катализаторов приведен в табл. 1.

Таблица 1. Состав катализаторов (по приготовлению), мас. %

	Кобальт	Цеолит	Связующее	Алюминий	
				До синтеза	После синтеза
Co-Ref	20	—	53	27	11
Co-Hbeta	20	24	30	26	24
Co-CaX	20	24	28	28	12

Цеолиты Hbeta и CaX вводили на стадии приготовления композитного носителя, содержащего в качестве теплопроводящей добавки металлический алюминий. Кобальт наносили пропиткой из водного раствора нитрата. Синтез проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при P = 2 МПа и T = 170–250°C из синтез-газа с соотношением Н₂/СО = 2. Перед синтезом катализаторы активировали водородом.

Все изученные образцы были активны в синтезе углеводородов C_{5+} из CO и H_2 : конверсия CO была выше 50% (рис. 1а). Однако производительность и селективность зависели от наличия цеолита и его формы: наибольшими производительностью и селективностью образования углеводородов C_{5+} и наименьшим метанообразованием отличался катализатор на основе цеолита в H-форме. Состав углеводородов C_{5+} также определялся формой цеолита: только в присутствии HBeta заметно увеличивалось содержание алкенов и изо-алканов C_{5+} и фракции C_5-C_{10} (рис. 1б, 1в). При этом содержание углеводородов C_{19+} было минимальным. Наблюдаемые изменения хорошо объясняются карбокатионным механизмом вторичных превращений углеводородов СФТ на H-форме цеолита [5–8].

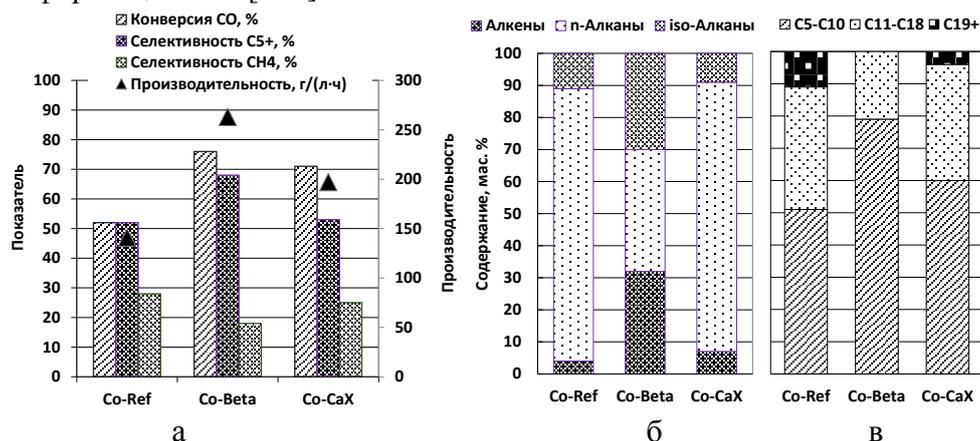


Рис. 1. Влияние цеолита на показатели синтеза (а) и состав углеводородов C_{5+} (б, в)

Можно предположить, что вода участвует во вторичных превращениях углеводородов СФТ, а применение цеолитов в качестве компонента катализатора позволяет контролировать гидрофобность его поверхности, поскольку известно, что гидрофобные цеолиты в H-форме в присутствии воды способны образовывать дополнительные кислотные центры Бренстеда [12, 13]. Кроме того, за время синтеза содержание металлического алюминия в катализаторах Co-Ref и Co-CaX снизилось с 27–28 до 11–12% (табл. 1). Вероятно, присутствие цеолита в H-форме в Co катализаторе СФТ предотвращает окисление теплопроводящего компонента благодаря тому, что вовлекает воду во вторичные реакции, образуя дополнительные кислотные центры Бренстеда.

Таким образом, введение цеолита в кобальтовый катализатор синтеза ФТ — это оптимальный вариант контроля за действием воды путем изменения природы межфазовой поверхности катализатор—продукты.

Авторы благодарят Минобрнауки РФ за финансирование ФГБНУ ТИСНУМ в рамках Госзадания № 3553.

Литература:

- [1] Synthetic Fuels, (Eds F.Ronald, R.Probstein, H.Edwin). New York, Courier Corporation, 2006. P.490.
- [2] Greener Fischer–Tropsch Processes. (Eds. P.M.Maitlis, A.Klerk), Weinheim, Wiley–VCH, 2013. P.372.
- [3] M.Dry, A.Steynberg (eds.) Fischer–Tropsch Tech. Stud. in Sur. Sci. and Cat. Amst.: Elsevier B.V., 2004. P. 700.
- [4] А.Л.Лапидус, А.Ю.Крылова. Успехи химии, 67, 1032 (1998).
- [5] V.Z.Mordkovich, L.V.Sineva, E.V.Kulchakovskaya, E.Yu.Asalieva. Kataliz v promyshlennosti, 15, 23 (2015).
- [6] L V Sineva, E Yu Asalieva, V Z Mordkovich. Russ.Chem. Rev., 84, 1176 (2015).
- [7] Y.Wang, H.Wu, Q.Zhang, Q.Tang. Microporous Mesoporous Mater., 86, 38 (2005).
- [8] S.Sartipi, K.Parashar, M.J.Valero-Romero, et al. J. Catal., 305, 179 (2013).
- [9] Ø.Borg, S.Storsæter, S.Eri, H.Wigum, E.Rytter, A.Holmen. Catal. Lett., 107, 95 (2006).
- [10] M.Claeys, M.E.Dry, E. van Steen, et al. ACS Catal., 5, 841 (2015).
- [11] D.H.Olson, W.O.Haag, W.S.Borghard. Microporous Mesoporous Mater., 35–36, 435 (2000).
- [12] Я.В.Тихий, А.А.Кубасов, Н.Ф.Степанов. ЖФХ, 77, 1620 (2003).
- [13] L.M.Parker, D.M.Bibby. Zeolites, 11, 293 (1991).

**Стабильность и активность нанесенных Pt/C и Pt-M/C
электрокатализаторов для низкотемпературных топливных
элементов: роль морфологии и архитектуры наночастиц**

Гутерман В.Е.¹, Беленов С.В.¹, Табачкова Н.Ю.², Алексеенко А.А.¹

1- Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

2- Научно-исследовательский университет «МИСИС», Москва

gut57@mail.ru

Наночастицы (НЧ) Pt или ее сплавов нанесенные на микрочастицы углеродных носителей являются наилучшими на сегодняшний день электрокатализаторами для низкотемпературных топливных элементов (НТЭ). Эффективность использования Pt-содержащего электрокатализатора (ЭК) в НТЭ определяется, в первую очередь, величиной масс-активности ($I_{\text{масс}}$) и её сохранением в процессе эксплуатации, то есть стабильностью. Наиболее важны эти характеристики для кислородного электрода НТЭ.

Удельная (на единицу площади активной поверхности) активность катализатора может быть повышена посредством: оптимизации формы нанокристаллов Pt, их размерного и пространственного (по поверхности носителя) распределения; легирования Pt некоторыми d-металлами, промотирующими РВК; использованием НЧ с особой архитектурой (пустотные НЧ, НЧ «ядро – оболочка», каркасные НЧ и др.).

Стабильность Pt/C ЭК определяется их устойчивостью к процессам деградации, обусловленными такими причинами, как: 1) переосаждение Pt, связанное с преимущественным растворением металла с поверхности маленьких НЧ и его осаждением на большие; 2) потеря или коалесценция НЧ, легко перемещающихся по морфологически и энергетически неоднородной поверхности носителя вследствие слабой адгезии к ней; 3) окисление углеродного носителя преимущественно вблизи границы раздела Pt/углерод; 4) коррозия Pt, которая может сопровождаться последующим восстановлением ее ионов до металла уже внутри полимерной мембраны. Чем меньше размер НЧ Pt, тем ниже их термодинамическая стабильность.

С учетом вышеизложенного увеличение электрохимически активной площади поверхности ($S_{\text{эх}}$) ЭК, обусловленное снижением размера НЧ, должно повышать его $I_{\text{масс}}$ и уменьшать стабильность. Тем не менее, существует ряд факторов, усложняющих характер влияния морфологии катализатора на его характеристики. Например, широко обсуждается вопрос о снижении удельной активности Pt по мере уменьшения размера НЧ, следствием чего может быть наличие оптимального размера, при котором $I_{\text{масс}}$ ЭК максимальна. Уменьшение размера НЧ Pt может сопровождаться изменением их формы [1]. С учетом неодинаковой удельной активности различных граней и участков поверхности нанокристаллов это также может приводить к изменению положения максимума зависимости $I_{\text{масс}} - S_{\text{эх}}$. Наконец, в ряде публикаций показано, что двух- или трехкомпонентные НЧ со сложной архитектурой, могут иметь более высокие стабильность и $I_{\text{масс}}$ по сравнению с НЧ чистой платины.

Отдельной проблемой является выбор адекватной методики оценки стабильности НЧ и Pt-содержащих ЭК в целом. Такая методика должна принимать во внимание реальные условия эксплуатации НТЭ, определяемые потребителем. Поскольку условия функционирования ЭК в НТЭ более разнообразны, чем в экспресс-тестах, вопрос о достоверности прогноза по итогам ускоренных испытаний остается открытым.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных изучению влияния состава и микроструктуры ЭК на их функциональные характеристики, четко ответить на вопрос, какой диапазон значений $S_{\text{эх}}$ соответствует оптимальному сочетанию $I_{\text{масс}}$ и стабильности, известные литературные данные не позволяют. Недостаточно исследован вопрос о соотношении активности и стабильности двухкомпонентных Pt-M/C ЭК, а также систем, содержащих НЧ сложной архитектуры.

Доклад посвящен изучению характера корреляции между величинами активности и стабильности для различных, в том числе коммерческих, Pt/C и некоторых биметаллических Pt-M/C (M=Cu, Co) ЭК, полученных методами совместного или последовательного химического восстановления прекурсоров металлов на микрочастицах углеродного носителя Vulcan XC 72. Важно было предложить критерии выбора ЭК с оптимальным соотношением активности и стабильности, а также оценить возможность получения материалов, заметно превосходящих аналоги по соотношению этих важнейших функциональных характеристик. Кроме того, обсуждаются последние литературные данные, которые могут привести к «каталитическому прорыву» в области платиносодержащих ЭК для НТЭ [2, 3].

Pt/C и Pt-M/C катализаторы исследовали с помощью методов рентгеновской дифрактометрии, ТГА, рентгено-флуоресцентного анализа, ПЭМ (рис. 1), циклической и линейной вольтамперометрии на неподвижном и вращающемся электродах. Метод вольтамперометрического циклирования в трехэлектродной ячейке в диапазонах потенциалов 0.6 – 1.4 В и 0.5 – 1.0 В (СВЭ), соответствующих работе НТЭ в разных режимах, был выбран в настоящей работе для экспресс-оценки стабильности ЭК.

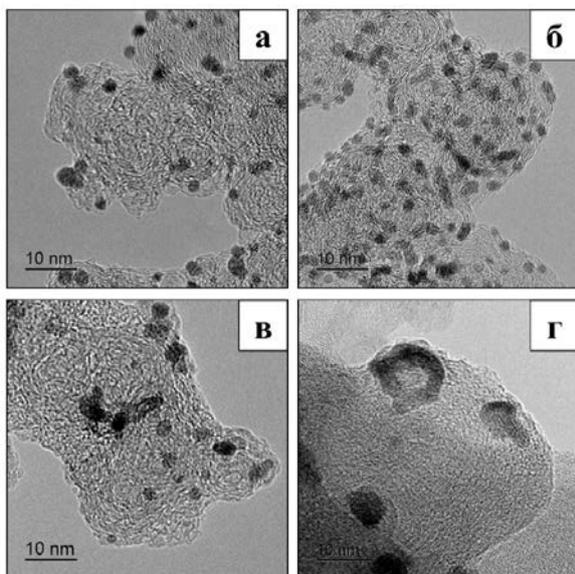


Рис.1. Изображения фрагментов поверхности некоторых Pt/C (а, б) и Pt-Cu/C (в, г) ЭК, полученные методом ПЭМ.

Показано, что антибатный характер зависимости стабильности и масс-активности нанесенных Pt/C электрокатализаторов от их микроструктуры (морфологии) может обуславливать наличие сильной линейной отрицательной корреляции между этими параметрами для Pt/C и некоторых Pt-M/C электрокатализаторов. В то же время, электрокатализаторы на основе биметаллических НЧ с архитектурой М-ядро – Pt-оболочка (рис.1, г), могут демон-

стрировать сочетание более высоких значений $I_{\text{масс}}$ и стабильности по сравнению с Pt/C ЭК с аналогичной загрузкой Pt.

Проведено сопоставление оценки стабильности ЭК по результатам стресс-тестов, осуществленных методами ЦВА в разных диапазонах развертки потенциала. Различия, наблюдаемые в поведении катализаторов, объяснены с учетом механизмов деградации, преобладающих в рамках каждой из использованных методик.

Подход, связанный с определением для каждого ЭК области расположения маркера на корреляционной диаграмме «масс-активность – стабильность» может быть использован для первичного отбора образцов, сочетающих высокие значения $I_{\text{масс}}$ и стабильности. В то же время, при выборе ЭК необходимо учитывать не только изменение $S_{\text{эК}}$ Pt в процессе ускоренного стресс-теста, но и её абсолютные значения.

Авторы благодарят РНФ (грант № 16-19-10115) за поддержку исследований.

Литература:

- [1] Leontyev I.N., Belenov S.V., Guterman V.E., *etc.* // J. of Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 5429.
- [2] Haifeng Lv, Dongguo Li, Dusan Strmcenik, *etc.* // Nano Energy. 2016 (Articles in press).
- [3] Hunt, S.T., Milina, M., Alba-Rubio, *etc.* // Science. 2016. V. 352. P. 974.

Катализаторы электрохимического окисления водорода, содержащие палладий и золото: исследование влияния состава биметаллических частиц на каталитическую активность и толерантность к СО

Пыряев П.А.¹, Мороз Б.Л.^{1,2}, Кузнецов А.Н.^{1,2}, Зюзин Д.А.¹, Симонов А.Н.³,
Просвирин И.П.¹, Бухтияров В.И.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - School of Chemistry, Monash University, Melbourn, Australia

ppa@catalysis.ru

Нанесенные системы, содержащие биметаллические палладий-золотые наночастицы, перспективны для использования в качестве анодных катализаторов в низкотемпературных водородных топливных элементах с полимерным электролитом. Добавление золота приводит к увеличению каталитической активности палладия в реакции электрохимического окисления водорода (РОВ) и повышению устойчивости активного компонента к отравлению примесью СО в водородном топливе [1,2]. Однако до сих пор нет четкого представления о том, какой состав биметаллических частиц оптимален для высокой активности PdAu катализатора и его толерантности к СО в условиях РОВ.

В настоящей работе исследовали серию катализаторов Pd_xAu_{1-x}/C (x – мольная доля Pd во всем катализаторе, C = сибунит) с варьируемым значением x и примерно одинаковым средним размером частиц металла ($\langle d \rangle = 3.2-3.7$ нм) во всех образцах. Катализаторы были приготовлены оригинальным методом [3], допускающим широкомасштабное применение, который заключается в «наслаивании» палладия на поверхность наночастиц металлического золота. С применением комплекса физических и физико-химических методов исследования (РСФА, РФА, ПЭМ/ЭДС, селективная хемосорбция СО, ЦВА, РФЭС, EXAFS) доказан сплавной характер частиц металла в синтезированных катализаторах, установлена связь между объемным и поверхностным химическим составом этих частиц, а также выявлены их морфология и микроструктура в зависимости от величины x. В результате предложена модель химического упорядочения металлов в биметаллических частицах (Рисунок), согласно которой они состоят из обогащенного золотом кристаллического «ядра», представляющего собой твердый раствор (Pd,Au), и сравнительно тонкой рентгеноаморфной «оболочки», обогащенной палладием. Установлено, что прокаливание катализаторов в инертной газовой среде при 400-475°C приводит к «перемешиванию» металлов и увеличению концентрации золота на поверхности и в приповерхностном слое PdAu частиц. Каталитическую активность систем Pd_xAu_{1-x}/C и катализаторов сравнения Pd/C и Au/C измеряли в стандартной электрохимической ячейке трехэлектродной конфигурации с

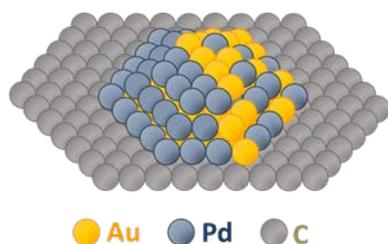


Рис. Модель Pd-Au частицы на поверхности углеродного носителя в катализаторах Pd_xAu_{1-x}/C

помощью вращающегося дискового электрода (ВДЭ) в 0.1 М Н₂SO₄, насыщенном Н₂ при 25 °С. Измерения проводили при скорости вращения ВДЭ в диапазоне 400–2500 об мин⁻¹ в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 2 мВ с⁻¹. Катализаторы с поверхностью, блокированной СО, изучали при 25 и 60 °С следующим образом: при постоянном значении потенциала электрода, равном 0.1 В, электролит последовательно продували СО, аргоном и водородом. После этого активность катализатора измеряли при скорости вращения ВДЭ 2500 об мин⁻¹ и скорости

С1 УД-10

развертки 2 мВ с^{-1} . В выбранных условиях скорость РОВ в области перенапряжений до 0.15 В не зависела от скорости диффузии H_2 к поверхности каталитически активного компонента.

В результате испытаний было установлено, что монометаллический катализатор Au/C практически неактивен в РОВ, а катализатор Pd/C малоактивен. Каталитическая активность свежеприготовленных и отравленных CO систем $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$, нормированная на площадь поверхности нанесенного палладия, возрастает с уменьшением x , а при $x \leq 0.5$ многократно превышает показатели катализаторов Pd/C. При этом катализаторы, содержащие частицы твердых растворов (Pd,Au), показали значительно большую активность в РОВ и толерантность к CO, чем образцы, полученные путем электрохимического осаждения палладия на поверхность наночастиц золота в виде субмонослойного покрытия без образования сплава. Найдено, что уменьшение мольной доли палладия на поверхности биметаллических частиц (χ_{Pd}) в катализаторах $\text{Pd}_x\text{Au}_{1-x}/\text{C}$ от 1.0 до 0.3, достигаемое вариацией объемного состава катализаторов или изменением условий прокаливания, вызывает увеличение каталитической активности образцов с «чистой» поверхностью приблизительно на порядок величины, а образцов с поверхностью, заблокированной CO – в 5 раз.

Объяснение эффекта синергизма каталитического действия палладия и золота в РОВ дано на основе теоретических представлений [4,5]. В соответствии с ними образование сплава (Pd,Au) должно вызывать уменьшение энергии адсорбции H и CO на атомах Pd из-за электронного влияния атомов Au (лигандный эффект) и изменения размера и структуры ансамблей поверхностных атомов Pd вследствие их разбавления атомами Au («эффект ансамблей»). Высокая активность катализаторов с $\chi_{\text{Pd}} = 0.3-0.5$ где на поверхности биметаллических частиц кроме атомов Pd находится значительное количество атомов Au, по-видимому, обусловлена совместным действием этих эффектов. В случае катализаторов с $\chi_{\text{Pd}} \geq 0.5$, где поверхность биметаллических частиц почти целиком состоит из атомов Pd, возможен только лигандный эффект, поэтому такие катализаторы сравнительно малоактивны. Наконец, низкая толерантность к CO катализаторов с очень малым поверхностным содержанием Pd ($\chi_{\text{Pd}} < 0.3$) может объясняться присутствием на их поверхности «мономеров» и «димеров» Pd, разделенных большими ансамблями атомов Au и очень прочно адсорбирующих молекулы CO.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-01003) и Совета по грантам Президента РФ для ведущих научных школ (грант № НШ-5340.2014.3). Авторы благодарят сотрудников Института катализа СО РАН д.х.н. А.С. Лисицына и к.х.н. Е.Ю. Герасимова, а также д.х.н. Я.В. Зубавичуса (НИЦ «Курчатовский институт») и к.ф.-м.н. Т.И. Асанову за участие в работе.

Литература:

- [1] T.J. Schmidt, Z. Jusys, H.A. Gesteiger, R.J. Behm, U. Endruschat, H. Boennemann // J. Electroanal. Chem. 2001. V.501. P. 132.
- [2] P.S. Ruvinsky, S.N. Pronkin, V.I. Zaikovskii, P. Bernhardt, E.R. Savinova // Phys. Chem. Chem. Phys. 2008. V. 10. P. 6665.
- [3] А.Н. Симонов, П.А. Пыряев, Б.Л. Мороз, В.И. Бухтияров, В.Н. Пармон, Патент РФ № 2428769 опубликован 10.09.2011.
- [4] P. Liu, J.K. Norskov // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. V. 3. P. 3814.
- [5] F. Maroun, F. Ozanam, O.M. Magnussen, R.J. Behm // Science. 2001. V. 293. P. 1811.

**Механизм трансформации этанола в синтез-газ
на шпинели $MnCr_2O_4$, промотированной Pt, Ru, Ni+Ru:
исследования *in situ* и квантово-химический анализ**

Садьков В.А.^{1,2}, Смаль Е.А.^{1,2}, Пинаева Л.Г.¹, Симонов М.Н.^{1,2}, Садовская Е.М.^{1,2},
Рогов В.А.^{1,2}, Авдеев В.И.¹, Бобин А.С.^{1,2}, Чесалов Ю.А.¹, Краснов А.В.¹, Ван Вин А.К.³

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Университет Уорвика, Уорвик, Великобритания

sadykov@catalysis.ru

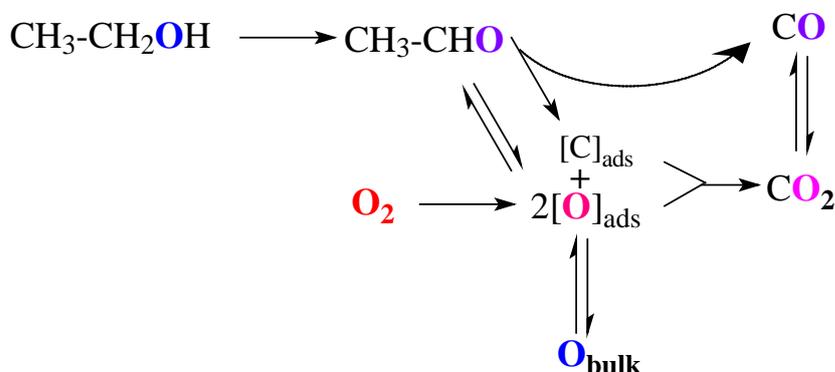
Катализаторы на основе марганец-хромовой шпинели $MnCr_2O_4$, промотированные никелем и металлами платиновой группы, обладают высокой активностью и устойчивостью к зауглероживанию в реакциях трансформации биотоплив в синтез-газ (паровая конверсия, селективное окисление) при невысокой стоимости [1]. Это делает их привлекательными для практики, что требует установления механизма их действия для оптимизации состава и методов синтеза. В данной работе представлены результаты таких исследований на примере паровой конверсии и селективного окисления этанола в синтез-газ с использованием ранее описанных методик ИК-Фурье спектроскопии, изотопных релаксаций (Н/D и ^{18}O SSITKA в парциальном окислении этанола), импульсной микрокалориметрии [2, 3] и квантовой химии (оценка теплот и энергий активации элементарных стадий с помощью метода DFT). Шпинель была приготовлена методом Пекини [1]; Pt, Ru, Ru+Ni (2 % вес.) наносили пропиткой.

Для всех образцов, включая носитель, было установлено, что адсорбция этанола сопровождается появлением таких поверхностных комплексов как этокси, ацетальдегид (AcA), ацетат. Была исследована их термическая стабильность и реакционная способность по отношению к окислителям (вода и кислород). Показано, что ацетаты являются тупиковыми комплексами во всех случаях. Трансформация этокси-комплексов в ацетальдегид путем окислительного дегидрирования на центрах поверхности носителя протекает быстро и не зависит от наличия нанесенного металла и его природы. Это согласуется с близкими селективностями по ацетальдегиду для всех катализаторов и отсутствием Н/D изотопного кинетического эффекта. Высокая реакционная способность центров поверхности носителя объясняется умеренной прочностью связи реакционноспособных мостиковых форм кислорода поверхности (теплота адсорбции для стационарного состояния ~ 400 кДж/моль O_2). Лимитирующей стадией является разрыв С-С связи в молекуле ацетальдегида. Для центров поверхности шпинели расчеты методом DFT показали величину энергетического барьера этой стадии более 170 кДж/моль, что объясняет очень низкий выход синтез-газа в трансформации этанола на носителе. Наиболее эффективно трансформация ацетальдегида в синтез-газ протекает на нанесенном Ru, несколько менее эффективно на Ru+Ni и с очень низкой эффективностью на Pt (константа соответствующей стадии меньше на 2 порядка). Согласно данным ^{18}O SSITKA для катализатора Pt/ $MnCr_2O_4$ изотопная доля ^{18}O в CO (αCO) при приближении к изотопному равновесию после переключения потоков совпадает с αAcA . Это означает, что CO образуется из AcA без участия кислорода поверхности носителя, что может быть объяснено нахождением атомов платины в металлическом состоянии в условиях реакции. Для данного катализатора αCO_2 намного выше чем в CO, что указывает на образование CO_2 с участием кислорода поверхности, быстро реокисляемой $^{18}O_2$ в процессе изотопной релаксации.

С1 УД-11

В отличие от образца с нанесенной Pt, на Ru/MnCr₂O₄ and Ni-Ru/MnCr₂O₄ концентрация метки ¹⁸O в CO и CO₂ примерно одинаковая (~ 0.4) и существенно выше чем в ацетальдегиде. Вероятнее всего, это связано с тем, что трансформация ацетальдегида на окисленных центрах RuO_x протекает с участием кислорода поверхности носителя, а CO образуется преимущественно в ходе восстановления CO₂ (обратная стадия паровой конверсии CO, RWGS). Оценки показали высокие значения этих констант для рутений –содержащих катализаторов, в то время как для образца с нанесенной Pt скорость данной стадии пренебрежимо мала. Таким образом, для катализаторов на основе шпинели MnCr₂O₄ трансформация ацетальдегида и селективность по синтез-газу определяются природой нанесенного металла. Наилучшим металлом в сочетании с данным носителем является рутений, в том числе в сочетании с никелем, что может быть связано с его преимущественно окисленным состоянием в условиях реакции.

На основании данных SSITKA, схему переноса метки ¹⁸O в реакции селективного окисления этанола можно представить следующим образом.



Численное моделирование позволило оценить коэффициенты диффузии кислорода в носителе, которые оказались слабо зависящими от природы нанесенного металла и достаточно высокими ($D_{O_2} \sim 10^{16}$ см²/с при 400 °C), чтобы обеспечивать необходимый поток кислорода к металлическим центрам в стационарном состоянии даже в среднетемпературной области, что позволяет избежать образования углеродистых отложений [1]. Импульсные микрокаталитические эксперименты показали, что конверсия этанола и селективности по синтез-газу и ацетальдегиду одинаковы при подаче импульсов чистого этанола или его смеси с окислителями. Это указывает на независимость природы лимитирующей стадии от присутствия слабосвязанных молекул O₂/H₂O, а также на достаточно высокое покрытие поверхности реакционноспособными формами кислорода и высокую скорость его диффузии по поверхности носителя к наночастицам нанесенных металлов.

Работа была поддержана проектом 7 Рамочной программы Евросоюза «БИОГО»

Литература:

- [1] Sadykov V., Mezentseva N., Simonov M., Smal E., et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2015. V. 40. P. 7511
- [2] Sadykov V.A., Chub O.V., Chesalov Yu.A., Mezentseva N.V. et al. // Top. Catal. 2016. V.59. №15. P. 1332
- [3] Simonov M.N., Sadykov V.A., Rogov V.A., Bobin A.S., et al. // Catal. Today. 2016. dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.005

***In situ* исследование механизма образования никотиновой
и изоникотиновой кислот при газофазном окислении β - и γ -пиколина
на ванадий-титановых оксидных катализаторах**

Чесалов Ю.А.^{1,2}, Андрушкевич Т.В.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск

chesalov@catalysis.ru

Никотиновая кислота является ценным химическим продуктом и важным витамином группы В. Она широко используется в медицине, пищевой промышленности, в сельском хозяйстве и при производстве косметики. Изоникотиновую кислоту используют для синтеза ценных противотуберкулезных препаратов, антидепрессантов и гербицидов.

В промышленности эти кислоты в основном получают жидкофазным окислением соответствующих метилпиридинов (пиколинов) перманганатом калия, азотной или серной кислот при высоком давлении. Никотиновую кислоту также получают гидролизом пиридин-3-нитрила, который производят окислительным аммонолизом β -пиколина в присутствии ванадиевых катализаторов [1]. В Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН разработан одностадийный процесс получения никотиновой кислоты путем газофазного окисления β -пиколина кислородом воздуха на ванадий-титановом оксидном катализаторе. В условиях процесса не образуются токсичные отходы, целевой продукт легко выделяется. В целом, данный процесс удовлетворяет всем требованиям “зеленых” технологий [2]. Ванадий-титановый катализатор также высоко селективен в газофазном окислении γ -пиколина в изоникотиновую кислоту: селективность по кислоте более 80% при конверсиях γ -пиколина вплоть до 90% [3].

Знание механизмов окисления пиколинов на молекулярном уровне необходимо для дальнейшего усовершенствования катализатора и создания обоснованных кинетических моделей реакций. В данной работе нами были исследованы поверхностные комплексы β - и γ -пиколинов, образующихся в условиях их окисления кислородом воздуха на ванадий-титановых оксидных катализаторах и на носителе TiO_2 (анатаз) методом ИК спектроскопии *in situ* при 120-300 °С. Эксперименты были выполнены в проточной высокотемпературной ИК ячейке, являющейся одновременно безградиентным каталитическим реактором.

Установлено, что оба пиколина взаимодействуют с кислотными центрами Льюиса носителя TiO_2 (координационно-ненасыщенные катионы Ti^{4+}) через неподеленную пару электронов атома азота пиридинового кольца с образованием координационно-связанных поверхностных комплексов. Эти комплексы являются прочносвязанными, и разрушаются только при повышенных температурах с деструкцией углеродного скелета. При модифицировании поверхности анатаза сульфат ионами характер взаимодействия пиколинов с анатазом меняется. Кроме координационно-связанных комплексов, при адсорбции пиколинов на модифицированном анатазе также образуются поверхностные катионы 3- или 4-метилпиридиния. Показано, что эти катионы образуются при участии сильных кислотных центров Бренстеда, которыми являются гидроксильные группы, связанные с катионами Ti^{4+} , в первой координационной сфере которых присутствуют также сульфатные группы. Перенос протона на молекулу γ -пиколина активирует его метильную группу. При 250 °С метильная группа γ -пиколина окисляется кислородом воздуха в альдегидную, а затем в карбоксильную с образованием поверхностной соли изоникотиновой кислоты – изоникотината, связанного с катионами Ti^{4+} . При повышенных температурах этот

С1 УД-12

поверхностный комплекс разрушается с деструкцией углеродного скелета, Выделение изоникотиновой кислоты в газовую фазу не происходит. В противоположность γ -изомеру, протонирование β -пиколина на поверхности сульфатсодержащего анатаза не приводит к видимой активации его метильной группы. Образующийся поверхностный катион 3-метилпиридиния не претерпевает превращений при температурах > 300 °С. При повышенных температурах комплекс разрушается с деструкцией скелета.

Катионы 3- и 4-метилпиридия являются основными формами адсорбции β - и γ -пиколинов на ванадий-титановых оксидных катализаторах. Эти катионы образуются при участии сильных кислотных центров Бренстеда катализатора, которыми являются гидроксильные группы, координированные к катионам ванадия. Следовые количества координационно-связанного комплекса β -пиколина также образуются при его адсорбции. Метильные группы катионов 3- и 4-метилпиридиния при 160 °С окисляются катионами V^{5+} катализатора в альдегидные, а затем превращаются в карбоксильные с образованием никотинатного (никотинат) и изоникотинатного (изоникотинат) комплексов, соответственно. Кислород катализатора участвует в образовании этих окисленных комплексов. Никотинат и изоникотинат являются непосредственными предшественниками соответствующей кислоты. Присоединение протона к карбоксильным комплексам превращает их в адсорбированные кислоты. Выделение в газовую фазу (десорбция) изоникотиновой кислоты протекает и в присутствии, и в отсутствие кислорода в реакционной смеси. Для десорбции никотиновой кислоты присутствие кислорода в реакционной смеси - необходимое условие, в отсутствие кислорода никотинат остаётся на поверхности катализатора в прочносвязанном с восстановленным активным центром состоянии. Таким образом, окисление γ -пиколина в изоникотиновую кислоту протекает согласно классическому стадийному окислительно-восстановительному механизму Марса - ван Кревелена. γ -Пиколин восстанавливает активные центры катализатора с выделением конечного продукта – изоникотиновой кислоты в газовую фазу. В отдельной стадии кислород воздуха реокисляет активные центры катализатора. Окисление β -пиколина протекает согласно модифицированному механизму Марса - ван Кревелена. Реокисление катализатора и выделение продукта происходит в совмещенной стадии. Никотинат, координированный к восстановленному ванадиевому центру, является прочносвязанным и не превращается в никотиновую кислоту. Никотинат, связанный с реокисленным ванадиевым центром, становится слабосвязанным и легко превращается в кислоту.

Вода играет важную роль в исследуемых реакциях, и роль ее многогранна.

- 1) При адсорбции воды образуются новые сильные кислотные центры Бренстеда, являющиеся дополнительными местами адсорбции молекул пиколинов.
- 2) Эти новые кислотные центры Бренстеда являются также дополнительными донорами протонов, необходимыми для образования карбоновых кислот из сопряженных им оснований (карбоксилатов).
- 3) Вода ускоряет превращение карбоксилатов в соответствующие карбоновые кислоты, гидролизуя поверхность и вытесняя карбоксилаты с активного центра.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №17-03-00165-а

Литература:

- [1] Воробьев П.Б., Михайловская Т.П., Саурмбаева Л.И., Югай О.К., Серебрянская А.П., Чухно Н.И., Курмакызы Р. // Пиридинмонокарбоновые кислоты: свойства области применения, методы получения. “ИП Бекетаева” Алматы 2015. 254 страницы.
- [2] Andrushkevich T.V., Ovchinnikova T.V. // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2012. V.54. P.399.
- [3] Chesalov Y.A., Andrushkevich T.V., Baltakhinov V.P. Vibrational Spectroscopy 2016. V. 83. P.138.

Полиядерные катионные комплексы кобальта в каталитическом окислении монооксида углерода. Эксперимент и расчет

Шилина М.И.¹, Удалова О.В.², Глориозов И.П.¹, Жидомиров Г.М.^{1,3}

1 - Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2 - Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

3 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

mish@kinet.chem.msu.ru

Особенности кристаллического строения цеолитов позволяют направленно формировать на их поверхности одноцентровые катализаторы окисления на основе полиядерных катионных комплексов переходных металлов [1]. Возможность стабилизации катионов переходного металла в нетипичных степенях окисления или координационном окружении наблюдается и при иммобилизации на их поверхность безводных кислот Льюиса [2].

В данной работе методами ионного обмена и пропитки по влагоемкости получены модифицированные солями кобальта образцы цеолитов (ZSM-5, BEA). Методами ПЭМ, РФЭС, УФ/вид- и ИК спектроскопии диффузного отражения, в том числе, адсорбированного СО, установлено, что кобальт на поверхности цеолита может находиться в виде ион-обменных катионов, оксидоподобных катионных комплексов разного состава и оксидных наночастиц. Состояние кобальта в образцах зависит от метода синтеза и величины ионного обмена. На основе спектральных исследований *in situ* методом ИК-спектроскопии диффузного отражения получены спектральные характеристики комплексов монооксида углерода с активными центрами модифицированных цеолитов. Найдены условия формирования на поверхности цеолитов катионов металлов в нетипичных степенях окисления и координационном окружении непосредственно в процессе синтеза и пост-синтетической обработки в окислительной и восстановительной среде.

Проведены квантово-химические DFT расчеты возможных структур адсорбционных комплексов монооксида углерода на модифицированных ионами кобальта цеолитах структуры ZSM-5. В качестве модельного кластера был выбран фрагмент кристаллической ячейки, состоящий из 222 атомов. Наряду с ион-обменными были рассчитаны структуры цеолита, содержащие полиядерные ионные оксокомплексы кобальта разного состава. Проанализированы возможные пути осуществления реакции окисления монооксида углерода под действием кобальт-модифицированных цеолитных катализаторов.

Полученные образцы Со-содержащих цеолитов, проявляют каталитическую активность в реакции окисления СО молекулярным кислородом при температурах 100-400°C. Конверсия СО достигает 100% уже при 200°C. Обнаружено, что формирующиеся в структуре цеолита Со-ZSM-5 оксидоподобные смешанно-валентные катионы, легко переходящие в присутствии СО в полиядерные комплексы, содержащие катионы Со⁺, проявляют высокую активность в катализе низкотемпературного окисления монооксида углерода.

Литература:

[1] S. Grundner, M. A.C. Markovits, G. Li, M. Tromp et al.// Nature Communications 6:7546 | DOI: 10.1038/ncomms8546.

[2] M. Shilina, G. Vasilevskii, T. Rostovshchikova, V. Murzin. // Dalton Transactions. 2015. V. 44. P. 13282–13293.

Структурные и электронные эффекты диссоциации кислорода на кластерах золота и серебра

Пичугина Д.А., Полынская Ю.Г., Кузьменко Н.Е.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва
dashapi@mail.ru

В настоящий момент теоретическое моделирование гетерогенных систем зарекомендовало себя как независимый физико-химический метод, позволяющий не только исследовать механизм реакций на молекулярном уровне и природу активных центров, но и предсказывать каталитические свойства материалов. В докладе будут представлены результаты применения квантово-химического подхода для моделирования каталитических реакций с участием нанокластеров золота и серебра. Нанесенные наночастицы этих металлов обладают низкотемпературной каталитической активностью во многих реакциях: восстановление NO_x , конверсия водяного газа, окисление углеводородов, кросс-сочетание, прямой синтез H_2O_2 , окисление спиртов и углеводов в соответствующие кетоны, альдегиды и карбоновые кислоты, в том числе и с участием молекулярного кислорода. Механизм окислительных реакций во многом определяется типом кислородных комплексов, возможностью диссоциации $\text{O}_{2(s)}$ с образованием активного атомарного кислорода. Стоит отметить, что строение активных центров наночастиц золота и серебра в реакциях с участием кислорода, а также факторы, влияющий на этот процесс до сих пор однозначно не установлены.

В докладе будут представлены результаты исследования взаимосвязи состава, строения и реакционной способности кластеров Au_n , Ag_n , Au_nAg_m в реакции с кислородом, а также в практически важных каталитических реакциях (прямой синтез H_2O_2 , окисление CO , окисление пропилена). Расчеты были выполнены в скалярно-релятивистском подходе с релятивистским гамильтонианом Дирака-Кулона-Брейта методом DFT (PBE, PBE0, TPSSh, M06-2x) в квантово-химических программах Priroda, NWChem. Локализация переходных состояний осуществлялась по алгоритму Берни, идентификация проводилась по процедуре IRC.

На основании сравнения рассчитанных методом DFT/PBE структурных и энергетических характеристик двухатомных молекул, а также величин барьера активации молекулярного кислорода на Ag_2^+ с экспериментальными данными [1] и результатами расчетов более высокого уровня показано, что выбранный метод применим для расчета строения, физико-химических свойств кластеров серебра, кинетических и термодинамических параметров.

Был проведен расчет структуры и физико-химических свойств кластеров Au_{20} , Ag_8 , Ag_{20} , биметаллических кластеров $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 1, 4$). Все биметаллические кластеры сохраняют тетраэдрическую структуру. Допирование кластера Ag_{20} золотом приводит к уменьшению потенциала ионизации, сродства к электрону и энергии связи в расчете на атом [2].

Проведено моделирование взаимодействия O_2 с выбранными модельными кластерами $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x$ ($x = 0, 1, 4, 19, 20$). Показано, что в процессе образования супероксидного и пероксидного комплексов кислорода с кластерами наибольшую активность проявляют атомы с низким координационным числом. Процесс изменения спиновой мультиплетности триплетных комплексов $\text{Ag}_{20-x}\text{Au}_x\text{O}_2$ происходит по механизму «spin crossing» через синглетное переходное состояния, в результате чего энергия активации диссоциации O_2 снижается на 14-29 кДж/моль [3]. Моделирование разрыва связи O-O на центрах «ребро-вершина» и «ребро-грань», а также

С1 УД-14

сопоставление рассчитанных значений энергии активации этого процесса на разных кластерах Ag_n ($n=3, 6, 8, 13, 20, 38$) показало, что диссоциации кислорода способствуют фрагменты $Ag(111)$ и $Ag(100)$ (рис. 1). В этом случае образуются шестикоординированные переходные состояния, в который достигается значительная активация кислорода. Для кластеров малого размера энергия активации разрыва связи О-О достаточно высокая, процесс проходит на угловых атомах металла. Вследствие этого частицы подобного строения будут обладать селективностью в прямом синтезе H_2O_2 , где разрыв связи О-О неизбежно приводит к образованию воды.

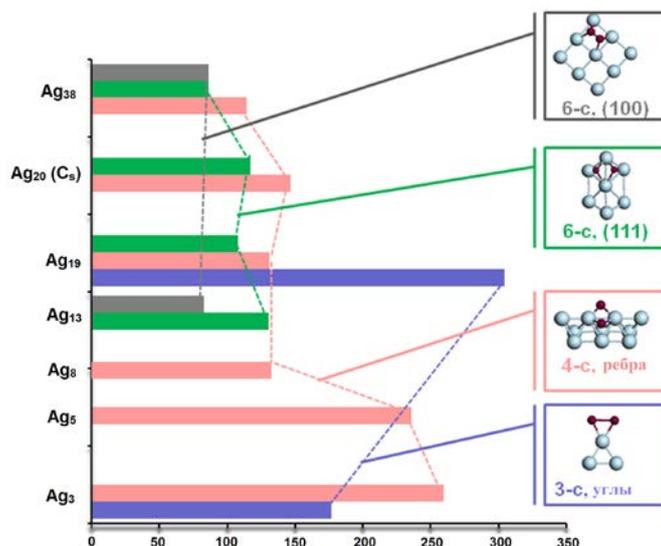


Рис. 1. Энергии активации (кДж/моль) диссоциации кислорода на различных центрах Ag_n и топология строения переходных состояний [3].

Детально исследован механизм окисления пропилена на Ag_{20} и $Ag_{19}Au$. Показано, что образование C_3H_6O возможно как через пятичленный, так и через четырехчленный оксиметаллический интермедиат [4]. Образование четырехчленных оксиметаллических комплексов происходит на ребре тетраэдрического кластера и приводит к низким значениям энергий активации. Протекание основной и побочной стадий реакции окисления C_3H_6 на Ag_{20} характеризуется высокими значениями энергетических барьеров. Введение атома золота в Ag_{20} приводит к снижению значений энергии активации образования C_3H_6O и аллильного радикала.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-8845.2016.3).

Литература:

- [1] Bernhardt T.M. // Int. J. Mass. Spectr. 2005. V. 243. P. 1.
- [2] Polynskaya Y.G., Pichugina D.A., Kuz'menko N.E. // Comput. Theor. Chem. 2015. V. 1055. P. 61.
- [3] Pichugina D.A., Polynskaya Y.G., Kuz'menko N.E. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. P. 18033.
- [4] Полынская Ю.Г., Пичугина Д.А., Белецкая А.В., Кузьменко Н.Е. // Кинетика и Катализ. 2016. Т. 57. № 2. С. 190.

Атомная и электронная структура кластеров Au_xH_y

Дохликова Н.В., Гришин М.В., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р.

ИХФ РАН, Москва

ezhikk@inbox.ru

В приближении функционала электронной плотности исследовано влияние адсорбции атомарного водорода на электронное и атомное строение нанокластеров золота Au_n с размерами 0.6, 0.8, 1, 1.4 и 1,5 нм ($n=13,20,55,100,147$). Установлено, что возмущение, обусловленное адсорбцией водорода, локализовано в области порядка длины связи Au-Au, и процесс последовательной адсорбции атомов водорода слабо коррелирован. Влияние ранее адсорбированных атомов связано, в основном, с перестройкой делокализованных s-состояний золота, дающих относительно небольшой вклад в энергию взаимодействия Au-H. При этом тенденция некоторого уменьшения энергии связи Au-H с ростом числа атомов водорода обусловлена сдвигом d-зоны в область меньших энергий. Рассчитанные изменения в плотности состояний в окрестности уровня Ферми находятся в согласии с результатами экспериментов, проведенных методом СТМ для системы Au/H [1]. Кроме того, были выявлены особенности в зависимостях энергетических и электронных характеристик нанокластеров вида Au_n и Au_nH_m при определенных значениях n и $n+m$, соответствующих «электронному» ряду магических чисел, т.е. при построении внешней электронной оболочки нанокластера хемосорбированные атомы водорода замещают атомы золота, что не противоречит выводу о локальности возмущения, вносимого в нанокластер адсорбцией атома водорода.

В рамках данной работы также было исследовано влияние наночешуйки графена C_{54} на пространственное и энергетическое строение кластера золота Au_{13} . Установлено, что распределение электронной плотности кластера при взаимодействии с наночешуйкой перестраивается, образуя слои с различной зарядовой плотностью относительно плоскости наночешуйки. Локальная плотность состояний атома золота коррелирует с электронной плотностью в окрестности слоя, на котором расположен атом – избыток электронной плотности соответствует меньшей плотности состояний в окрестности уровня Ферми. Также была произведена оценка переноса заряда в системе взаимодействующих кластера и наночешуйки. Оказалось, что избыток электронной плотности образуется на наночешуйке графена, т.е. кластер заряжается положительно, что обусловлено сильной размерной зависимостью энергетической структуры наносистем на основе углерода. Численная оценка абсолютной величины «перенесенного» заряда ~ 0.01 e/атом. Энергетическая структура кластера также изменяется: «центр тяжести» плотности состояний сдвигается в сторону уровня Ферми, что в рамках резонансной теории, указывает на увеличение химической активности. Исследование взаимодействия атомарного водорода с кластером $Au_{13}C_{54}$ показало, что в данном случае изменение физико-химических свойств кластера в большей степени определяются перестройкой энергетической структуры.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты №№ 15-03-02523, 16-33-00011, 16-03-00046, 16-29-05119.

Литература:

[1] Гатин А.К., Гришин М.В., Гуревич С.А., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Кожевин В.М., Колченко Н.Н., Ростовщикова Т.Н., Харитонов В.А., Шуб Б.Р., Явсин Д.А. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 8. С. 1696.

Квантово-химическое исследование механизма гидрирования фенилацетилена на поверхности палладиевых частиц

Шамсиев Р.С., Данилов Ф.О.

*Московский технологический университет,
Институт тонких химических технологий, Москва*

Shamsiev.R@gmail.com

Каталитическая реакция селективного гидрирования ацетилена и его производных пользуется повышенным вниманием исследователей. В первую очередь, это связано с качеством непредельных углеводородов, зависящим от наличия ацетиленовых примесей. В частности, одной из актуальных проблем является очистка стирола от примесных количеств фенилацетилена (ФА). Традиционно эти примеси очищают парциальным гидрированием в присутствии палладиевых катализаторов, нанесенных на различные носители. Для более глубокого понимания механизма этого процесса необходима детальная информация о каждой стадии реакции, которую можно получить с помощью квантово-химического моделирования. В настоящем докладе представлены результаты теоретического исследования механизма гидрирования ФА на поверхности Pd методом DFT.

Квантово-химические расчеты выполнены в полноэлектронном скалярно-релятивистском приближении DFT-PBE/L11 (программа PRIRODA). Моделью каталитического центра являлся двухслойный кластер Pd₂₄, нанесенный на углеродную подложку, состоящую из 6 конденсированных бензольных колец (C₂₂H₁₂). Расположение атомов верхнего слоя кластера палладия соответствует строению грани Pd {111}.

Как показали расчеты, адсорбционное взаимодействие молекул ФА и H₂ (с последующей диссоциацией) с поверхностью Pd₂₄/C термодинамически исключительно выгодно (ΔG_{298} достигает значений -53 ккал/моль). Дальнейшее превращение этих адсорбционных комплексов рассмотрено по следующим направлениям: последовательное присоединение атомов Н к α -атому углерода, а затем к β -атому С (маршрут А); присоединение атомов Н к β -атому С, а затем к α -атому С (маршрут Б) и направление, протекающее через интермедиат Ph-C ^{α} ≡C ^{β^*} , образующийся в результате отрыва атома Н терминального атома углерода в адсорбированной молекуле ФА (маршрут В). Согласно расчетам, маршруты А и Б характеризуются близкими значениями активационных барьеров (около 20-22 ккал/моль). Направление В менее предпочтительно, в связи с кинетическими затруднениями.

В докладе обсуждается роль координации фенильной группы при начальной адсорбции молекулы ФА и влияние подложки катализатора на активационные параметры отдельных стадий.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (грант №16-33-60190).

Теоретическое исследование дегидрирования метанола на кластерах платины

Лалетина С.С.¹, Шор Е.А.¹, Маматкулов М.², Юданов И.В.²,
Каичев В.В.², Бухтияров В.И.²

1 – *Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный
исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск*

2 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

shkulepo@rambler.ru

Метанол является дешевым и доступным сырьем, используемым в различных областях промышленности. В частности, в последние годы метанол рассматривается как сырье для производства водорода в малогабаритных каталитических конверторах. Для получения водорода можно использовать процесс дегидрирования метанола до СО и водорода, либо селективное окисление метанола до СО₂ и Н₂. Оба процесса с высокой эффективностью происходят на платиновых катализаторах. Несмотря на многочисленные исследования, механизм данных реакций остается до конца неясным. В частности, нет детального понимания роли дефектов и природы размерного эффекта, наблюдаемого при окислении метанола. Так, например, было показано, что при окислении метанола на дефектной поверхности платины наблюдается более высокая селективность образования СО, по сравнению с гладкой поверхностью Pt(111) [1]. Известно, что один из наиболее вероятных маршрутов окислительного дегидрирования метанола, разработанный для идеальной массивной поверхности Pt(111) [2,3], протекает через разрыв связи О–Н и последовательный отрыв атомов водорода:



Лимитирующими стадиями процесса считаются две элементарные стадии: начальный разрыв связи О–Н в молекуле метанола и удаление конечного продукта СО, который является каталитическим ядом [2]. Три интермедиата реакционного пути (метокси-группа, формальдегид и формил) имеют весьма низкие барьеры разложения [2], что объясняет сложность обнаружения данных веществ в экспериментальных исследованиях.

В настоящем исследовании с помощью теоретических методов были рассмотрены способы закрепления интермедиатов реакции дегидрирования метанола на различных центрах регулярной и дефектной поверхности Pt(111). В нашей работе периодическая 2D пластина имитировала идеальную поверхность Pt(111), а кластер Pt₇₉ в форме усеченного октаэдра с гранями (111) и (001), – дефектную поверхность платины. Квантово-химическое моделирование проводилось в рамках теории функционала плотности в реализации, ориентированной на расчеты твердых тел в базе плоских волн (программный пакет VASP). В расчетах использовался обменно-корреляционный функционал PW91. Найдены наиболее устойчивые формы адсорбции С- и О-содержащих интермедиатов на низко-координированных атомах Pt. Энергия адсорбции на вершинах и ребрах наночастицы Pt₇₉ выше на 0.2–0.7 эВ, чем на регулярной поверхности Pt(111). Стабильность адсорбционных комплексов уменьшается от ребер кластера к центру граней, а также с ростом размера кластера от Pt₇₉ до Pt₂₆₀. Более высокая стабильность вблизи ребер связана с электронной структурой низко-координированных атомов кластера. Более высокое положение плотности d-состояний низко-координированных атомов (ближе к уровню Ферми) увеличивает взаимодействие между адсорбатом и субстратом согласно модели Норскова [4].

В соответствии с найденными наиболее энергетически выгодными адсорбционными модами анализируемых частиц был построен энергетический

С1 УД-17

профиль реакции разложения метанола на поверхности Pt(111) и кластере Pt₇₉ (Рис. 1). Дегидрирование метанола до СН₃О на поверхности Pt(111) протекает с затратой энергии 0,50 эВ, что является одной из причин нестабильности метокси-групп. В то же время, близость к нулю энергии образования метокси-групп на кластере Pt₇₉ повышает вероятность их возникновения, и, в целом, протекания реакции по данному маршруту. Для всех остальных стадий дегидрирования метанола на кластерах, за исключением десорбции СО, увеличивается экзотермический эффект. Наши результаты хорошо согласуются с экспериментальным наблюдением о предпочтительности протекания реакции на дефектных центрах.

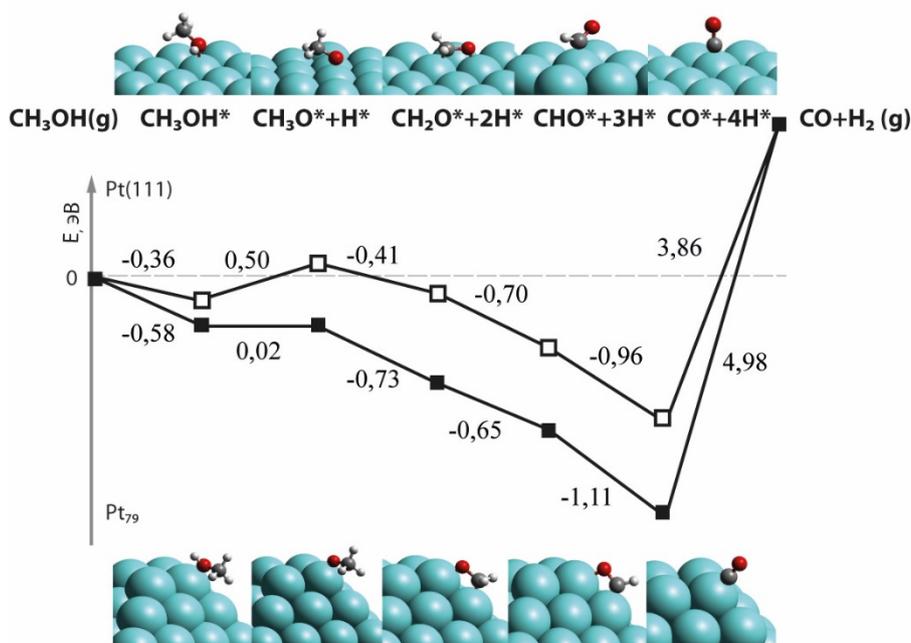


Рис. 1. Энергетический профиль реакции дегидрирования метанола на регулярной поверхности Pt(111) (белые квадраты) и кластере Pt₇₉ (черные квадраты) и структуры наиболее стабильных интермедиатов реакции. Символ * обозначает адсорбцию на поверхности. Тепловые эффекты элементарных стадий даны в эВ.

Данная работа выполнена при поддержке проекта РФФИ, грант 16-33-00578. Авторы благодарят Сибирский Суперкомпьютерный Центр (г. Новосибирск) и суперкомпьютерный комплекс МГУ имени М.В. Ломоносова [5] за предоставленные вычислительные ресурсы.

Литература:

- [1] Miller A. V., Kaichev V. V., Prosvirin I. P., Bukhtiyarov V. I. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 8189.
- [2] Greeley J., Mavrikakis M. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 3910.
- [3] Desai S.K. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. P. 2559.
- [4] Hammer K. B., Morikawa Y., Nørskov J. K. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. P. 2141.
- [5] Воеводин Вл.В., Жуматий С.А., Соколов С.И., Антонов А.С., Брызгалов П.А., Никитенко Д.А., Стефанов К.С., Воеводин Вад.В. Практика суперкомпьютера "Ломоносов" // Открытые системы. - Москва: Издательский дом "Открытые системы", 2012. N. 7. С. 36-39.

Квантовохимическое исследование акватермолиза органических сульфидов и тиофена

Шамов А.Г., Гарифзянова Г.Г., Храпковский Г.М.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань
shamov@kstu.ru

Нефтяные месторождения России содержат значительное количество высоковязкой нефти, включающей различные органические соединения серы. Поскольку для повышения нефтеотдачи пластов используют воду, находящуюся под высоким давлением, которая в скважине может нагреваться до высоких температур, то снижение вязкости нефти может быть достигнуто путем разрушения серосодержащих соединений в процессе акватермолиза. В настоящее время сведений о механизме этого процесса немного. Более того, в литературе нет сколько-нибудь надежных сведений о кинетике разрушения серосодержащих примесей нефти. В этих условиях использование для изучения механизма акватермолиза современных квантово-химических методов представляет особый интерес. Установление механизма акватермолиза позволит провести целенаправленный поиск катализаторов, облегчающих разрушение серосодержащих соединений, входящих в состав нефти.

Методом функционала плотности (DFT) в приближении GGA PBE, реализованном в разработанной Д.Н. Лайковым программе Priroda с использованием базиса L11[1], был исследован механизм реакций акватермолиза нескольких модельных сульфидов с алифатическими и ароматическими заместителями, в частности, реакции акватермолиза диметилсульфида, дифенилсульфида, метилфенилсульфида. В расчетах использовалась разработанная участниками проекта программа P-AutoExtremum[2], предназначенная для автоматизации вычислительного процесса поиска переходных состояний (ПС), путей реакций и минимумов (реагентов и продуктов) для отдельных элементарных стадий исследуемых процессов при помощи программы Priroda.

Была рассмотрена конкуренция двухстадийного процесса, в котором вода вначале присоединяется к атому серы:



а потом полученный интермедиат распадается на меркаптан и спирт:



и синхронного одностадийного механизма, в котором молекула воды сразу же гидролизует сульфид. Относительные энтальпии и свободные энергии (за ноль приняты сумма соответствующих величин для невзаимодействующих молекул воды и диметилсульфида) составляют для первой стадии 218.8 и 264.8 кДж/моль, а для второй стадии, соответственно, 334.3 и 379.4 кДж/моль.

Результаты расчета одностадийного акватермолиза представлены в таблице 1.

Таблица 1. Энтальпии активации и свободные энергии активации реакций акватермолиза модельных сульфидов.

Реакция	ΔH^\ddagger , кДж/моль	ΔG^\ddagger , кДж/моль
$(CH_3)_2S + H_2O \rightarrow CH_3SH + CH_3OH$	273.26	276.65
$(CH_3)_2S + 2H_2O \rightarrow CH_3SH + CH_3OH + H_2O$	273.87	283.7
$(CH_3)_2S + 3H_2O \rightarrow CH_3SH + CH_3OH + 2H_2O$	234.79	242.35
$(Ph)_2S + H_2O \rightarrow PhSH + PhOH$	222.8	235.18
$(Ph)_2S + 2H_2O \rightarrow PhSH + PhOH + H_2O$	202.67	211.56
$(Ph)_2S + 3H_2O \rightarrow PhSH + PhOH + 2H_2O$	171.56	191.27
$PhSCH_3 + H_2O \rightarrow PhSH + CH_3OH$	250.54	253.72
$PhSCH_3 + 2H_2O \rightarrow PhOH + CH_3SH + H_2O$	224.66	237.34
$PhSCH_3 + 3H_2O \rightarrow PhOH + CH_3SH + H_2O$	175.22	194.68

С1 УД-18

Одностадийный механизм является предпочтительным (см. строку 1 таблицы 1).

Результаты, приведенные в таблице 1, показывают, что наиболее эффективным механизмом акватермолиза сульфидов является автокаталитический процесс с участием в переходном состоянии трех молекул воды, то есть вода в процессе акватермолиза выступает одновременно как реагент, субстрат и катализатор. Показано, что сульфиды с ароматическими заместителями расщепляются легче, чем с алкильными. Дальнейшее увеличение числа молекул воды в переходном состоянии невыгодно – хотя энтальпия активации продолжает снижаться, рост энтропии приводит к увеличению свободной энергии активации.

У тиофена гораздо больше вероятных механизмов акватермолиза, чем у сульфидов алканов. Это связано с тем, что присоединение молекулы воды возможно не только по атому серы, но и по связям С-С и S-C. Это означает, что необходимо рассмотреть конкуренцию нескольких двухстадийных механизмов акватермолиза с одностадийным механизмом, в котором кольцо тиофена разрушается по связи С-S при взаимодействии с одной или несколькими молекулами воды. Одностадийный процесс присоединения молекулы воды к тиофену по связи S-C приводит к разрыву этой связи и образованию связей S-H и C-OH. На рис.1 представлены реагенты, переходное состояние и продукт данной реакции. Энергия активации данной реакции составляет 267,4 кДж/моль.

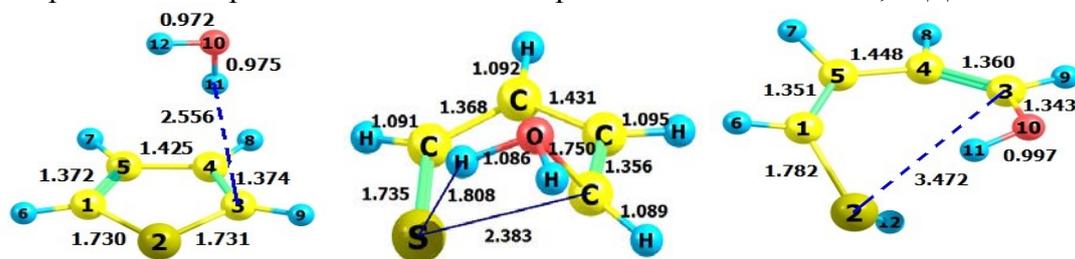


Рис.1

В другом процессе происходит присоединение группы -ОН к атому серы в тиофене, а атом водорода присоединяется к ближайшему атому углероду. Энергия активации данной реакции составляет 219,5 кДж/моль.

Был проведен расчет двухстадийного механизма, в котором на первой стадии молекула воды присоединяется к атому серы с последующим разрывом связи С-S в кольце тиофена. Полученный интермедиат $C_4H_4SH[OH]$ имеет относительную энтальпию образования 292.9 кДж/моль (относительная энергия Гиббса равна 330.8 кДж/моль). За ноль были приняты суммы соответствующих величин для тиофена и необходимого молекулы воды, которые не взаимодействуют друг с другом. Вторая стадия включает перенос атома водорода от атома серы к соседнему углероду с разрывом связи С-S. Переходное состояние для второй стадии лежит еще выше: относительная энтальпия образования равна 305.2 кДж/моль, относительная энергия Гиббса равна 351.3 кДж/моль. Двухстадийный процесс по данным расчета оказался невыгодным. Увеличение участвующих в реакционном центре числа молекул воды от одной до трех заметно снижает энтальпию активации. Процесс при этом является автокаталитическим, одна из молекул воды является реагентом, а остальные – катализатором.

Исследование альтернативных двухстадийных процессов акватермолиза тиофена, связанных с присоединением воды к тиофену по связям S-C, C=C и C-C продолжается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Татарстан в рамках научного проекта №15-43-02340.

Литература:

- [1] Лайков Д.Н. Развитие экономного подхода к расчету молекул методом функционала плотности, его применение к решению сложных химических задач. Диссертация на соискание ст. к.ф.-м.н. МГУ. 2000.
- [2] Д.Л. Егоров, А.Г. Шамов, Г.М. Храпковский. Вестник технологического университета. 2015, Т. 18, №21, С. 206- 208.

Изучение Zn/Cu смешанных оксидных катализаторов на основе сверхсшитого полистирола методом XAS

Долуда В.Ю.¹, Ткаченко О.П.², Сидоров А.И.¹, Кустов Л.М.², Сульман Э.М.¹

1 - Тверской государственный технический университет, Тверь

2 - Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, Москва
sulman@online.tver.ru

Определение взаимосвязи структуры катализатора и активности является важным условием разработки новых каталитических систем. Изучение катализаторов различными физико-химическими методами позволяет получить важную информацию о структуре активных центров. В представленной работе приводятся результаты исследования катализаторов синтеза метанола методом XAS спектроскопии.

Изучение катализаторов методом XAS (XANES + EXAFS) проводили на станции BM23 центра синхротронного излучения ESRF (Гренобль, Франция). Рентгеновские абсорбционные спектры Zn K (9659 эВ) и Cu K (8959 эВ) регистрировали в режиме пропускания, используя в качестве монохроматора грани (311) двух монокристаллов кремния. Спектры регистрировали при температуре 30 К.

Анализ спектров проводили с помощью программы VIPER for Windows[1]. Необходимые амплитуды и фазы рассеяния для CuO, Cu₂O, ZnO и CuZn рассчитывали с помощью программы FEFF8.10[2]. Для проверки воспроизводимости спектры измеряли не менее двух раз.

Сопоставление экспериментальных и теоретических спектров проводили как в векторном k -, так и в радиусном r - видах. Параметрами подгонки теоретических и экспериментальных спектров были межатомное расстояние (радиус оболочки) R_j , координационное число N_j , фактор Дебая-Уоллера σ_j^2 и отклонение между расчетным и экспериментальным энергетическим положением края поглощения ΔE_j . Ошибки параметров подбора находили путем разложения статистической χ^2 функции вблизи ее минимума, принимая во внимание максимальные парные корреляции.

Изучение ZnO-CuO-HPS образцов методом XAS со стороны Cu K-края поглощения показывает, что в исходном образце медь находится в 2+ состоянии окисления. Обработка исходного образца в водороде приводит к восстановлению меди до Cu⁺. Электронное состояние меди не изменяется в процессе проведения реакции. Восстановительная обработка исходного образца приводит к уменьшению в 2 раза содержания атомов O в ближайшем окружении центрального атома Cu и уменьшению расстояния между этими двумя атомами. Кроме того, в локальном окружении атома меди появляется 1 атом Zn, который сохраняется и в образце после катализа. В обоих этих образцах третья оболочка вокруг центрального атома меди также содержит медь.

Присутствие исходных веществ и продуктов реакции синтеза метанола приводит к небольшому увеличению содержания атомов O, сопровождающемуся незначительным увеличением реального расстояния в этой оболочке и увеличением количества атомов меди в третьей оболочке.

Изучение ZnO-CuO-HPS катализаторов методом XAS со стороны Zn K-края показало, что Zn в этих образцах существует в степени окисления 2+. Восстановительная обработка исходного образца и последующее проведение каталитической реакции приводит к уменьшению содержания атомов O (4 против 3) и реального расстояния (2.00 против 1.97-1.98 Å) в локальном окружении центрального атома Zn и увеличению содержания атомов Zn (8.5-13.8 против 2) и реального расстояния (3.21-3.22 Å против 3.17 Å). Как восстановительная обработка, так и каталитическая реакция приводят к появлению 1 атома Cu вблизи атома Zn.

С1 УД-19

Заключение

Изучение ZnO-CuO-NPS катализаторов методом XAS как со стороны Zn К-края, так и со стороны Cu К-края показало, что восстановительная обработка и проведение каталитической реакции не приводят к изменению электронного состояния цинка. Медь при этих обработках восстанавливается до Cu^+ . Кроме того, восстановительная обработка приводит к появлению гибридных Zn-Cu центров.

Благодарности

Коллектив авторов выражает благодарность Министерству образования и науки РФ и Европейскому синхротронному центру за оказанное содействие в проведении исследований, проект RFMEFI58616X0027.

Литература

- [1] K. V. Klementiev [www.cells.es/Beamlines/CLAEISS/software/viper.html].
- [2] A.L.Ankudinov, B.Ravel, J.J.Rehr and S.D.Conradson, Phys. Rev. B, 1998, 58, 7565.

Кинетическое исследование гидрирования нитробензола

Филатова А.Е., Матвеева В.Г., Долуда В.Ю., Сульман Э.М.

Тверской государственный технический университет,
кафедра биотехнологии и химии, Тверь
afilatowa@mail.ru

Процесс каталитического гидрирования нитробензола является важнейшим химико-технологическим процессом получения анилина, который используют в качестве полупродукта в синтезе полиуретанов, резины, различных фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов (Схема гидрирования нитробензола представлена на рис.1). Процесс газофазного гидрирования нитробензола обычно проводят с использованием Ni или Cu-содержащих катализаторов, в среде водорода при давлении 0,1- 0,5 МПа и при температурах реакции 250-300 °С [1-4]. При использовании Pt-, Pd-содержащих катализаторов, проводят жидкофазный процесс при давлении 1 – 5 МПа, температуре 50 – 100 °С с применением различных растворителей и без них [5].

Данная работа посвящена исследованию кинетики процесса гидрирования нитробензола с использованием Ru-содержащего катализатора. Гидрирование нитробензола проводили в шестиячеечном стальном реакторе высокого давления Series 5000 Multiple Reactor System (MRS) объемом 70 см³. Эксперименты проводились в присутствии катализатора 3%-Ru/MN-270 на основе сверхсшитого полистирола марки MN-270 (Purolite Ltd, UK). Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии с использованием газового хроматографа Кристаллюкс-4000М (Россия, Мета-Хром), оснащенного детекторами ПИД и ДТП последовательно подключенными. Пробы реакционной среды отбирали каждые 10 минут.

Для исследования кинетики процесса гидрирования нитробензола проводили ряд экспериментов при варьировании следующих параметров: температуры от 160 до 190 °С с шагом 10⁰, давления (0,2, 0,5, 1, 2, 3 МПа), массы катализатора (0,05 г, 0,15 г, 0,2 г). Полученные температурные зависимости конверсии нитробензола в анилин представлены на рис. 2. С увеличением температуры степень конверсии увеличивается, а селективность не изменяется и остается равной 97-98% .

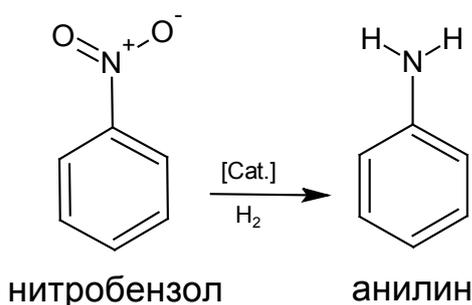


Рис. 1 Схема гидрирования нитробензола

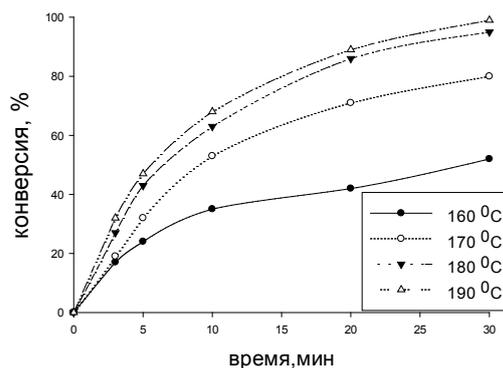


Рис.2 Зависимости конверсии нитробензола от времени при различных температурах

Полученные экспериментальные данные послужили базой для математического моделирования кинетики селективного гидрирования нитробензола. Методом обратного интегрирования был проведен расчет более десятка математических моделей. Из всех вариантов дифференциальных уравнений была выбрана математическая модель, которая удовлетворительно описывает экспериментальные

С1 УД-20

точки кинетической кривой. На основании выбранной математической модели рассчитаны: константа скорости реакции гидрирования нитробензола, параметр уравнения Аррениуса и кажущаяся энергия активации.

В ходе проведенной работы были выбраны оптимальные параметры для проведения реакции гидрирования нитробензола до анилина с селективностью 98% и конверсией 95%: температура 180 °С, время реакции 30 минут, давление водорода 0,2 МПа, скорость оборота мешалки 1100 об/мин, соотношение Ru/ целлюлоза 0,042/1, растворитель изопропиловый спирт, концентрация нитробензола 0,24 моль/л, навеска катализатора (3%-Ru/MN-270) 0,05 г.

Благодарности. Работа была выполнена в рамках проекта 16-38-00-342 финансируемого РФФИ.

Литература:

- [1] Petrov L., Kumbilieva K., Kirkov N. // *Applied catalysis*. 1990. Vol. 59. P. 31-34.
- [2] Downing R.S., Kunkeler P.J., H. van Bekkum // *Catalysis Today*. 1997. Vol. 37. № 2. P. 121-136.
- [3] Dao S., Qian W., Luo G., Wei F., Wang Y. // *Applied catalysis A: General*. 2005. Vol. 286. Issue 1. P. 30-35.
- [4] Vishwanathan V., Jayasri V., Basha P.M., Mahata N., Sikhwivhilu L., Coville N.J. // *Catalysis Communications*. 2008. Vol. 9. № 3. P. 453-458.
- [5] Holler V., Wegricht D., Yaranov I., Kiwi-Minsker L., Renken A. // *Chemical Engineering and Technology*. 2000. Vol. 23. Issue 3. P. 251-255.

Кнудсенский режим транспорта в мембранных катализаторах

Адаму А., Гаврилова Н.Н., Губин С.А., Кислов В.Р., Скудин В.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
skudin51@rambler.ru

Из трех основных концепций развития мембранных каталитических реакторов – экстрактор, дистрибьютор, контактор – последний еще в начале 90-х считался мало исследованным направлением. К началу 2000-х возникло понимание того, что с помощью катализатора, размещенного на поверхности мембраны, можно оказывать влияние на массообменные характеристики каталитического процесса, если применить режим контактора [1]. Все эти концепции правильнее было бы называть режимами, так как для любой из них конструкция мембранного реактора остается неизменной, изменяется только способ подвода реагентов к мембранному катализатору и отвода продуктов от него.

Мембранный каталитический реактор с мембранным катализатором (каталитической мембраной) и в этих режимах имеет существенные преимущества перед традиционным способом организации углекислотной конверсии в реакторе со стационарным слоем катализатора. В режимах контактора и дистрибьютора скорость углекислотной конверсии возрастает, примерно, на порядок по сравнению с реактором со стационарным слоем катализатора. Было высказано предположение, что этот рост обусловлен изменением механизма транспорта в каталитическом процессе, а именно, переходом от диффузионного транспорта к конвективному.

Применение мембранного реактора для углекислотной конверсии метана до последнего времени рассматривалось только в рамках ставшей традиционной концепции реактора-экстрактора. Хотя, учитывая высокую эндотермичность этого процесса, было целесообразнее применить режим дистрибьютора, позволяющего достигать более однородного распределения температур в мембранном катализаторе и препятствовать взаимодействию исходных веществ с продуктами реакции.

Целью данного исследования было установление механизма транспорта в мембранном катализаторе в условиях углекислотной конверсии. Суть этого эксперимента, состояла в изменении условий контакта исходных веществ с каталитическим слоем мембранного катализатора.

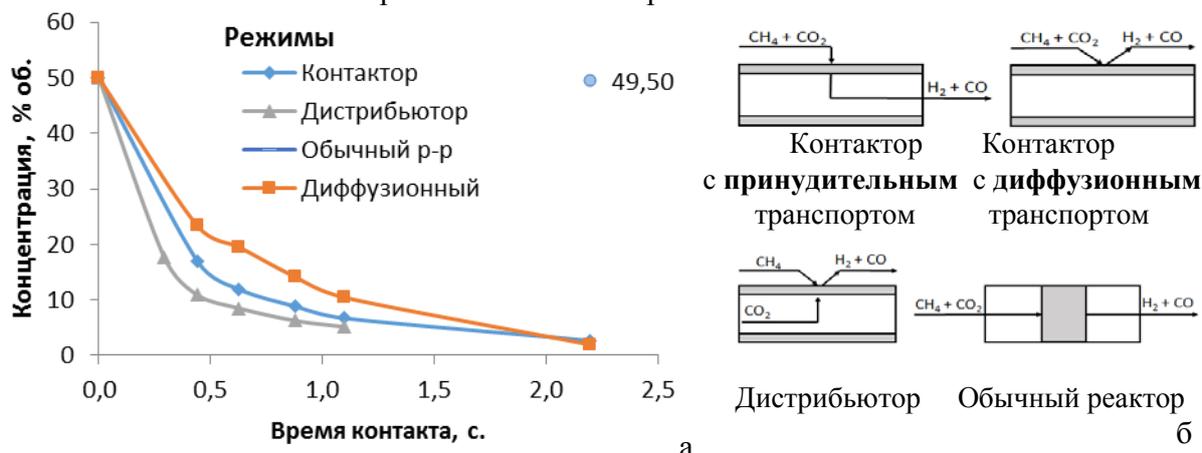


Рис.1. Зависимость концентрации метана от условного времени контакта в разных режимах мембранного реактора и в обычном реакторе со стационарным слоем катализатора (точка 49;50) при температуре 850°C (а), схема режимов работы (б).

Как видно на рис.1, все зависимости концентрации метана в исследованном интервале времен контакта отличаются друг от друга, однако изменения в мембранном

С1 УД-21

реакторе во всех представленных режимах, примерно на порядок больше изменений в обычном реакторе со слоем катализатора. Кажутся парадоксальными результаты, полученные в режимах дистрибьютора и диффузионного контактора. В обоих случаях метан мог попадать в поры катализатора только за счет диффузии. В соответствии с существующими взглядами на механизм протекания реакции на гетерогенном катализаторе, следовало ожидать в этих случаях незначительных изменений концентрации метана из-за внутридиффузионного торможения, выражающемся в затруднении транспорта веществ в поровом пространстве катализатора к активным центрам. Даже избыточное давление диоксида углерода, перемещавшегося навстречу метану в поровом пространстве катализатора в режиме дистрибьютора, не оказывало существенного влияния на изменение концентрации метана. Режим контактора с принудительным транспортом оказался хотя и эффективнее диффузионного режима, но не настолько, чтобы объяснить превосходство мембранного реактора над обычным. Во всех режимах мембранного реактора изменение концентрации метана в нем больше, чем в реакторе со слоем частиц катализатора. Наблюдаемый эффект может быть объяснен только возникновением в условиях реакции кнудсеновской (свободномолекулярной) диффузии, при которой столкновения молекул газов, участвующих в реакции, со стенками пор, значительно превалирует над межмолекулярными столкновениями. В этом режиме увеличивается доступность поверхности пор катализатора или, что то же, – снимаются кинетические ограничения.

В специально поставленном эксперименте было показано, что, действительно, уже при температурах около 200°C число Кнудсена для метана и диоксида углерода становится больше единицы.

Таблица 1

Транспортные характеристики порового пространства мембранных катализаторов.

	N ₂	CH ₄	CO ₂
T°C	210	210	210
λ	1,0E-07	8,3E-08	7,7E-08
dcp	3,06E-08		
Kn	3,41E+00	2,71E+00	2,52E+00
Пр	2,18E-11	2,77E-11	1,76E-11

Как видно из таблицы 1, экспериментально установленное отношение проницаемостей (Пр) метана и диоксида углерода (1,57) очень близки к корню квадратному из соотношения молярных масс этих газов (1,66), что может рассматриваться, как доказательство возникновения свободномолекулярного транспорта реагирующих газов в поровом пространстве катализатора. И если при 210°C значения Kn соответствуют переходному режиму, то при 850°C (13,1 – для метана и 11,6 - для диоксида) числа Kn соответствуют свободномолекулярному транспорту [2].

Полученные в работе результаты дают основания сделать заключение о том, что возникновение кнудсеновского режима транспорта способствует увеличению степени использования внутренней поверхности катализатора, а не за счет увеличения конвективного массопереноса в порах мембранного катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-08183_a)

Литература:

- [1] Pina M.P., Menhdez M., Santamaria J. // Appl. Catalysis B: Environmental. 1996. V.11. P. 19.
- [2] Karniadakis G., Beskok A., Aluru N. // Microflows and Nanoflows Fundamentals and Simulation. Springer. 2005. P.817.

Избирательное метанирование СО в присутствии СО₂ на катализаторах Ni/CeO₂, промотированных галогенами (F, Cl, Br)

Конищева М.В.^{1,2}, Потемкин Д.И.^{1,2}, Снытников П.В.^{1,2}, Собянин В.А.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

sobyanin@catalysis.ru

Реакция избирательного метанирования СО в присутствии СО₂ является одним из эффективных способов глубокой очистки водородсодержащей смеси (реформата) от СО, используемой для питания топливных элементов с полимерной протонообменной мембраной. В качестве перспективных катализаторов для проведения этой реакции недавно были предложены никель-цериевые системы с добавками хлора [1-3]. В этой связи представлялось целесообразным изучить влияние добавок фтора и брома на каталитические свойства Ni/CeO₂ катализаторов в реакции избирательного метанирования СО в присутствии СО₂.

В докладе представлены результаты сопоставительного исследования закономерностей протекания реакции избирательного метанирования СО в присутствии СО₂ на хорошо охарактеризованных физико-химическими методами (РФА, ПЭМ, СЭМ, РФЭС хемосорбция СО, ИКС и др.) катализаторах Ni/CeO₂, Ni(F)/CeO₂, Ni(Cl)/CeO₂ и Ni(Br)/CeO₂.

Непромотированный галогенами катализатор Ni/CeO₂ готовили пропиткой по влагоемкости порошка CeO₂ водным раствором нитрата никеля (II) с последующей сушкой на воздухе при 110 °С и восстановлением в потоке H₂/He при 400 °С. Катализаторы Ni(F)/CeO₂, Ni(Cl)/CeO₂ и Ni(Br)/CeO₂ получали обработкой катализатора Ni/CeO₂ водным раствором NH₄F, NH₄Cl и NH₄Br, соответственно, с последующей сушкой при 110 °С и восстановлением в потоке H₂/He при 400 °С. Некоторые физико-химические характеристики катализаторов представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализаторов.

Катализатор	Ni ^a , мас.%	A _{БЭТ} ^б , м ² /г	Фазы ^в	ОКР _{РФА} ^г , нм	Оценка количества фазы ^д , мас.%	D _{СО} ^е , нм
Ni/CeO ₂	7.4	88	Ni CeO ₂	10 9	4 96	13
Ni(F)/CeO ₂	8.2	68	Ni CeO ₂ CeOF	11.5 9.5 9.5	10.5 76 13.5	12
Ni(Cl)/CeO ₂	7.4	48	Ni CeO ₂ CeOCl	30 9.5 14.5	8 57 35	31
Ni(Br)/CeO ₂	8.5	58	Ni CeO ₂ CeOBr	>100 9.5 -	отсутствует фаза CeOBr в базе JCPDS-ICDD	не поглощает СО

^a Содержание Ni по данным атомно-эмиссионной спектроскопии;

^б Удельная поверхность катализаторов по данным низкотемпературной адсорбции N₂;

^{в,г,д} Фазовый состав, содержание фаз и размер частиц Ni, соответственно, по данным РФА;

^е Размер частиц Ni по данным хемосорбции СО.

Исследование каталитических свойств проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 180 – 360 °С (навеска катализатора 0,25 г, фракция 0,1 – 0,2 мм, длина слоя катализатора 28 мм). В экспериментах использовали водородсодержащую смесь близкую по составу к реформату ((об.%): 1,0 CO, 65 H₂, 10 H₂O, 20 CO₂, He-баланс). Скорость подачи реакционной смеси в реактор составляла 29л/(г_{кат}·ч). Перед проведением экспериментов катализаторы нагревали в потоке He до 170°С и затем восстанавливали в реакционной смеси в течение 1 ч при 360 °С. Состав и концентрации компонентов газовой фазы определяли с помощью хроматографа, снабженного метанатором и пламенно-ионизационным детектором. Основным продуктом реакции был метан.

На рис. 1 представлены температурные зависимости выходной концентрации CO и селективности по CO при протекании избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ на изученных катализаторах.

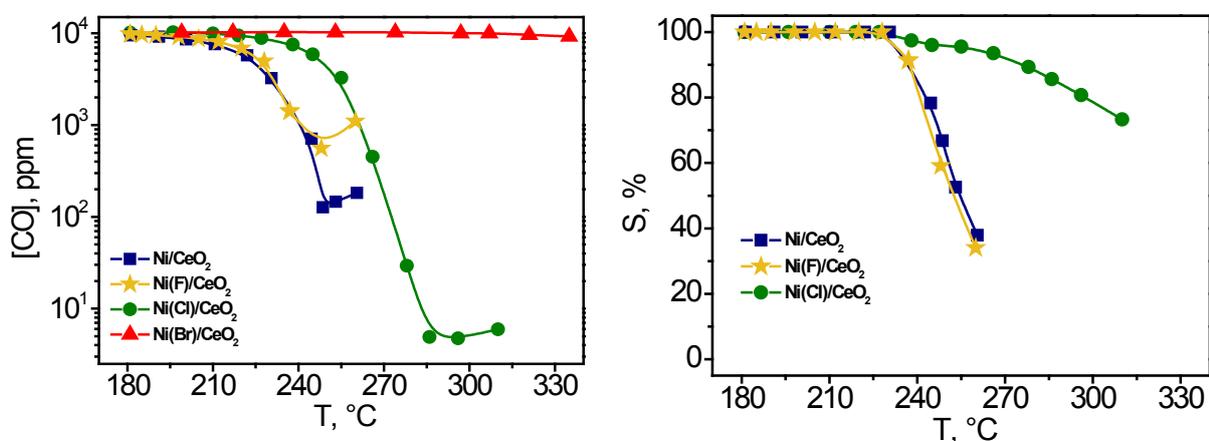


Рис. 1. Температурные зависимости выходной концентрации CO и селективности по CO при протекании избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ на Ni/CeO₂, Ni(F)/CeO₂, Ni(Cl)/CeO₂ и Ni(Br)/CeO₂ катализаторах.

Видно, что каталитические свойства Ni/CeO₂ зависят от природы введенного галогена. Добавка фтора уменьшает глубину очистки реформата от CO и слабо влияет на активность и селективность Ni/CeO₂ катализатора; введение хлора ингибирует метанирование CO₂, обеспечивает высокую селективность по CO и глубокую очистку реформата от CO; добавка брома блокирует протекание метанирования CO и CO₂ на катализаторе Ni/CeO₂. Механизм реакций метанирования оксидов углерода и причины столь разного влияния добавок (F, Cl, Br) на каталитические свойства Ni/CeO₂ катализатора в реакции избирательного метанирования CO в присутствии CO₂ обсуждаются на основании данных полученных в настоящем исследовании и работах [1-3].

Работа выполнена в рамках госзадания ИК СО РАН, запланированного на 2017-2020 г.

Литература:

- [1] Zyryanova M.M., Snytnikov P.V., Gulyaev R.V., Amosov Yu.I., Boronin A.I., Sobyenin V.A. // Chem. Eng. J., 2014. Т. 238, С. 189.
- [2] Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Snytnikov P.V., Zyryanova M.M., Pakharukova V.P., Simonov P.A., Sobyenin V.A. // Int. J. Hydrogen Energy., 2015. Т.40. С. 14058
- [3] Konishcheva M.V., Potemkin D.I., Badmaev S.D., Snytnikov P.V., Paukshtis E.A., Sobyenin V.A., Parmon V.N. // TopCatal., 2016. Т. 59. С. 1394.

Синергетический эффект Mo-W в полиметаллических (Ni)WMo/Al₂O₃ катализаторах гидроочистки

Никульшина М.С.^{1,2}, Можаяв А.В.¹, Lancelot С.², Blanchard Р.²,
Rayen E.², Briois V.³, Lamonier С.², Никульшин П.А.¹

1 - Самарский государственный технический университет, Самара

2 - Université Lille1, Villeneuve d'Ascq, France

3- Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers, Gif-sur-Yvette, France

kulikova.m.s@yandex.ru

Полиметаллические (Ni)WMo/Al₂O₃ катализаторы гидроочистки были приготовлены с использованием смешанных SiW_nMo_{12-n} гетерополиокислот (ГПК) структуры Кеггина. В качестве образцов сравнения были синтезированы катализаторы на основе смесей монометаллических SiMo₁₂ГПК и SiW₁₂ГПК с таким же содержанием металлов. Каталитические свойства приготовленных образцов были изучены в реакциях гидрообессеривания (ГДС) дибензотиофена (ДБТ) (1000 ppm), гидрирования (ГИД) нафталина (3 % мас) и гидродеазотирования (ГДА) хинолина (0,46 % мас.) в условиях микрокаталитической установки при температуре 280 °С и давлении водорода 3,0 МПа.

Было установлено, что катализаторы, приготовленные с использованием смешанных SiW_nMo_{12-n} ГПК, были активнее образцов, приготовленных из механической смеси монометаллических ГПК с эквимольным содержанием металлов во всех изученных реакциях. Используя РФЭС и ПЭМ было показано сходство частиц сульфидной активной фазы синтезированных образцов (Ni)WMo/Al₂O₃ катализаторов.

Для установления причины синергетического эффекта Mo-W в катализе все синтезированные образцы катализаторов были изучены методом Quick-XAS в процессе in situ сульфидирования.

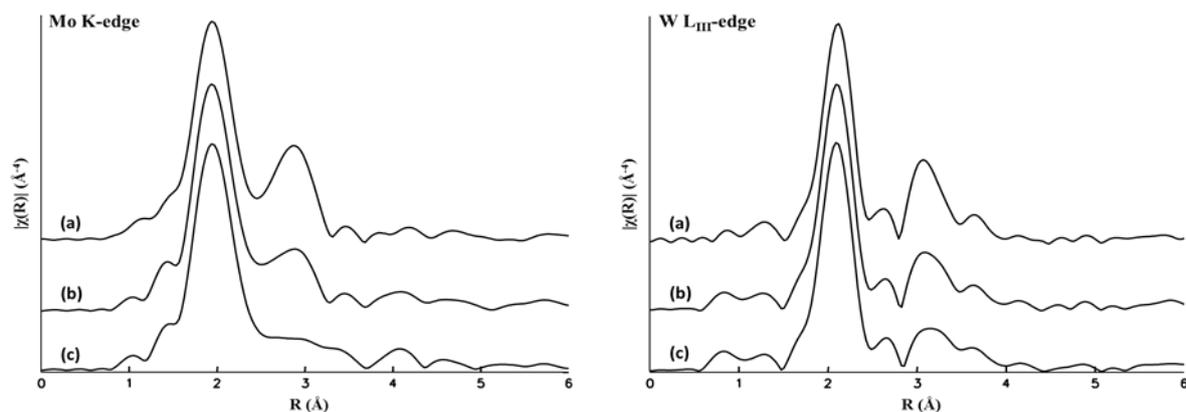


Рис.1. Фурье-образы EXAFS-сигналов WMo/Al₂O₃ Mo K-края (слева) и W L_{III}-края (справа) поглощения сульфидированных катализаторов: Mo(W)/Al₂O₃ (a), W₉Mo₃/Al₂O₃ (b), (W+Mo)/Al₂O₃ (9/3) (c).

Радиальное распределение атомов, представленное на рисунке 1, позволяет наблюдать существенное изменение во второй координационной сфере у биметаллических катализаторов, приготовленных с использованием разных предшественников активной фазы, но одинаковым содержанием металлов. В случае катализатора, приготовленного с использованием смешанной ГПК, наилучшая сходимость расчетных и экспериментальных данных EXAFS была достигнута с

С1 УД-23

добавлением Mo-W вклада для описания второй координационной сферы, соответствующей вкладу Mo-Mo (W-W).

Полученные результаты позволяют объяснить высокую активность катализаторов, образованием смешанной активной фазы за счет использования предшественника – гетерополианиона, содержащего в своей структуре оба металла (Mo и W), связанных на молекулярном уровне.

В докладе рассматриваются также установленные различия в сульфидировании нанесенных предшественников и причины найденных закономерностей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 14.586.21.0054 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок RFMEFI58617X0031).

Влияние содержания фосфора в носителе P-Ni-Mo-W катализаторов на морфологию активной фазы и каталитическую активность в реакции гидрогенолиза дибензотиофена

Солманов П.С., Максимов Н.М., Моисеев А.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.

Самарский государственный технический университет, Самара

spase07@yandex.ru

Одним из путей повышения активности катализаторов гидроочистки является введение в их состав неорганических модификаторов. Большинство случаев использования модифицирующих добавок, в том числе фосфора, сочетаются с наиболее известными и часто используемыми соединениями – прекурсорами Mo(W)S_2 и Co(Ni)S – а именно парамолибдатом (паравольфраматом) аммония и азотнокислыми солями Co и Ni . Работы, в которых применяли бы модифицирование с одновременным использованием альтернативных предшественников активной фазы (например, гетерополиоксидов), практически отсутствуют. Это обуславливает актуальность исследований одновременного модифицирования и использования гетерополиоксидов (ГПО) в качестве предшественника активной фазы.

Синтезирована серия Ni-P-Mo-W катализаторов с различным содержанием P_2O_5 в носителе (0; 0,5; 1,0; 2,0; 5,0 % масс. P_2O_5 , соотношение $\text{Mo:W} = 1:1$). Для образцов проведено определение каталитической активности и исследование поверхности сульфидной фазы методами ПЭМ ВР и РФЭС.

Определение каталитической активности синтезированных образцов проведено на микропроточной лабораторной установке при следующих параметрах: $t = 275^\circ\text{C}$, $\text{ОСПС} = 60 \text{ ч}^{-1}$ (конверсия ДБТ от 37 до 60 %), $P = 3,0 \text{ МПа}$, $\text{H}_2/\text{сырье} = 300/1$. В качестве сырья использована смесь дибензотиофена (0,3 % масс.) в толуоле. Содержание исходных соединений и продуктов реакции определяли методом ГЖХ на хроматографе Кристалл-5000 (детектор ПИД, колонка из плавленого кварца с привитой фазой ZB-1, размеры колонки $30 \times 0.00025 \text{ м}$, газ-носитель гелий). Изменение каталитической активности образцов в реакции гидрогенолиза дибензотиофена носит экстремальный характер с максимумом 1 % для содержания P_2O_5 (рис.1).

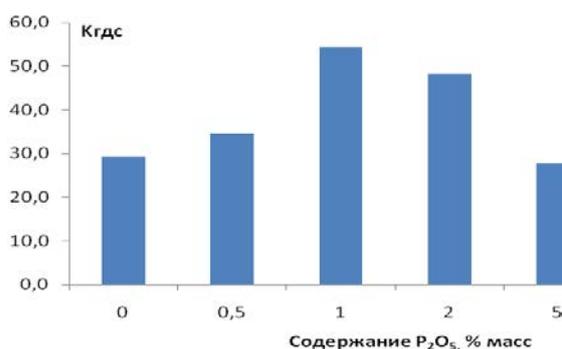


Рис. 1. Зависимость кГДС ДБТ от содержания P_2O_5 для P-Ni-Mo-W катализаторов

Морфологии сульфидов WS_2 и $\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{S}_2$, в случае их образования, по-видимому, подобны морфологии дисульфида молибдена, т.к. параметры кристаллографических ячеек дисульфидов Mo и W близки [1]. Размеры элементарных ячеек этих кристаллических соединений практически одинаковы. Таким образом, для расчета средней длины плит, среднего числа упаковок и отношения количества реберных центров к угловым были применены формулы [2]. Были взяты, по меньшей мере,

С1 УД-24

10 микрофотографий каждого катализатора и были измерены длины более 400 слоёв дисульфида Mo(W) на каждом изображении.

Методом ПЭМ ВР установлено возрастание с 1,99 до 2,33 среднего числа слоев в ассоциатах NiMoWS при изменении содержания P₂O₅ до 5,0 % масс. Максимальное значение длины плит (4,75 нм) установлено для образца с содержанием P₂O₅ 5,0 % масс. Для остальных образцов длина плит изменялась от 3,10 до 4,04 нм.

Исследование катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проводили на спектрометре Axis Ultra DLD фирмы Kratos с использованием излучения AlK α ($h\nu=1486.6$ эВ). Шкала энергий связи (Есв) была предварительно откалибрована по положению пиков остовных уровней Au4f_{7/2} (84.0 эВ) и Cu2p_{3/2} (932.67 эВ). Образцы наносились на двухсторонний проводящий скотч. Эффект подзарядки, возникающий в процессе фотоэмиссии электронов, минимизировался с помощью облучения поверхности образца медленными электронами с помощью специального источника (flood gun). Для калибровки использовалась линия C1s (284.8 эВ) от углерода, присутствующего на поверхности катализатора. Шаг по энергии – 1 эВ для обзорного спектра, 0.1 эВ для отдельных линий C1s, Al2p, Ni2p, S2p, W4f и др. Для всех сульфидированных образцов катализаторов были рассчитаны относительные концентрации частиц Ni²⁺, NiS, NiMoWS, Mo⁶⁺, MoS_xO_y, MoS₂, W⁶⁺, WS_xO_y, WS₂.

Увеличение содержания фосфора в носителе мало влияет на изменение соотношения частиц Ni (Ni²⁺, NiS, NiMoWS), за исключением снижения доли частиц NiWS и, соответственно, возрастания доли частиц NiS для образца с содержанием P₂O₅ в носителе 5,0 % масс. Соотношения частиц Mo (Mo⁶⁺, MoS_xO_y, MoS₂) между собой также изменяются мало. При этом для частиц W наблюдается линейное увеличение доли WS₂ (с 15,3 до 35,0 %) с увеличением содержания фосфора при соответствующем снижении доли частиц W⁶⁺ (с 78,8 до 57,1 %).

Для серии образцов наблюдается пропорциональная зависимость между долей частиц NiMoWS и значениями каталитической активности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60094 мол_а_дк.

Литература:

- [1] Томина Н.Н., Дряглин Ю.Ю., Максимов Н.М., Солманов П.С., Антонов С.А. // Кинетика и катализ, 2014. – Т.55. – №2. – С. 247-252.
- [2] Zhang B.S., Yi Y.J., Zhang W., Liang C.H., Su D.S. // Materials Characterization, 2011. – V. 62. – P. 684 – 690.

Влияние соотношения Mg:V в нанесенных MgO-V₂O₅/γ-Al₂O₃ катализаторах на состав и строение поверхностных ванадатов магния и их каталитические свойства в реакции окислительного дегидрирования пропана

Сущенко Е.Д., Харламова Т.С., Изаак Т.И., Водянкина О.В.

Томский государственный университет, Томск

e-sushchenko@mail.ru

Нанесенные ванадиевые катализаторы подробно изучены в качестве катализаторов окислительного дегидрирования (ОДГ) низших алканов в виду их высокой каталитической активности. Однако увеличение селективности ванадиевых катализаторов остаётся актуальной задачей. Среди нанесённых ванадиевых катализаторов высокая селективность по пропилену была отмечена для VO_x/MgO катализаторов. Согласно данным [1, 2], высокая селективность VO_x/MgO обусловлена взаимодействием активного компонента с носителем с образованием слоев поверхностного V-Mg-O-соединения или дисперсной фазы Mg₃V₂O₈. Создание катализаторов на основе ванадатов магния различного состава, диспергированных на поверхности других носителей, представляется одним из возможных путей развития данного направления [3]. Однако данных о систематических исследованиях таких катализаторов немного.

Целью данной работы было изучение влияния мольного соотношения Mg:V в нанесенных MgO-V₂O₅/γ-Al₂O₃ катализаторах на состав и строение поверхностных ванадатов магния в них, а так же их каталитические свойства в реакции ОДГ пропана.

Образцы MgO-V₂O₅/γ-Al₂O₃ катализаторов мольным соотношением Mg:V = 1:2; 1:1; 3:2 были приготовлены методом последовательной пропитки по влагеёмкости. В качестве носителя был использован γ-Al₂O₃. Компоненты вводили последовательно: на первой стадии ванадий, на второй – магний. После каждой стадии пропитки образцы прокачивали при 500°C. Для сравнения был также приготовлен однокомпонентный образец V₂O₅/γ-Al₂O₃. Полученные образцы исследовали рядом методов: РФА, КР и ЭСДО спектроскопии, H₂-ТПВ. Каталитические свойства образцов исследовали в реакции окислительного дегидрирования пропана на проточной каталитической установке с on-line хроматографическим анализом.

Показано, что в однокомпонентном образце V₂O₅/γ-Al₂O₃ наблюдается преимущественное образование поверхностных полимеризованных VO₆/VO₅ форм с небольшим количеством микрокристаллического V₂O₅. Во всех двухкомпонентных MgO-V₂O₅/γ-Al₂O₃ образцах наблюдается образование фаз взаимодействия наносимых компонентов в дисперсном состоянии, при этом состав и структура образующихся поверхностных фаз зависит от соотношения Mg:V в образце. Образец с соотношением Mg:V = 1:2 характеризуется образованием поверхностных метаванадатных структур. Образцы с соотношением Mg:V = 1:1 и 3:2 характеризуются присутствием на поверхности носителя смеси фаз мета- и пированадатов магния и пиро- и ортованадатов магния, соответственно.

Согласно данным каталитических исследований (рис.1), однокомпонентный V₂O₅/γ-Al₂O₃ образец, содержащий поверхностные полимеризованные VO₆/VO₅ формы, характеризуется высокой каталитической активностью, но низкой селективностью. Образование поверхностных ванадатов магния в MgO-V₂O₅/γ-Al₂O₃ образцах в целом приводит к снижению их активности, сопровождающемуся заметным повышением селективности по пропилену по сравнению с однокомпонентным

С1 УД-25

образцом. Увеличение количества магния в $\text{MgO-V}_2\text{O}_5/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ образцах приводит к закономерному увеличению селективности по пропилену.

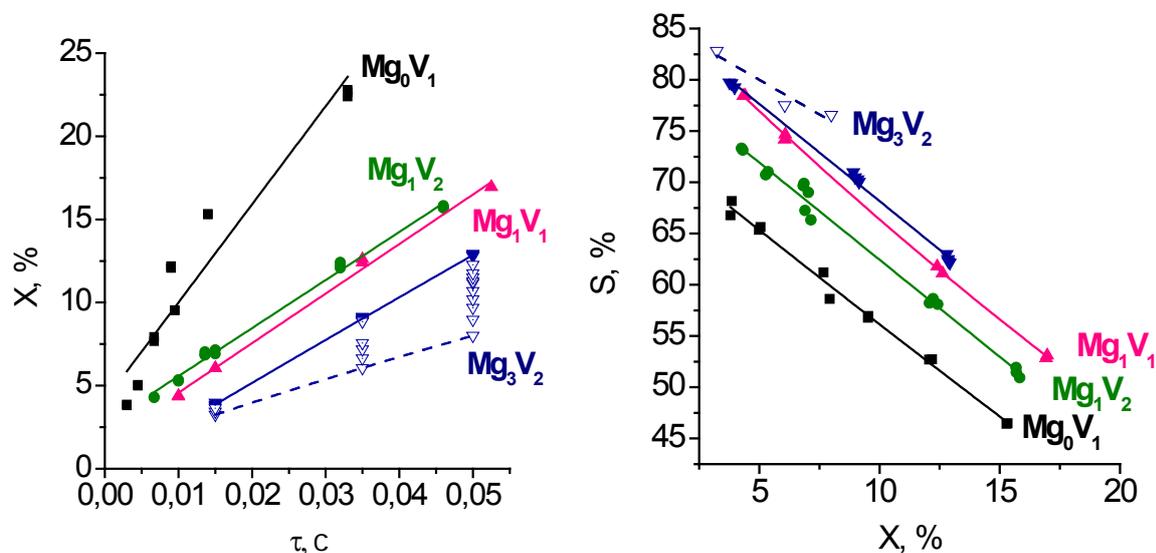


Рисунок 1. Каталитические свойства образцов. Для образца с соотношением $\text{Mg}:\text{V} = 3:2$ пунктиром обозначены данные в начальный момент времени, сплошной линией – в стационарном состоянии образца.

Образец с мольным соотношением $\text{Mg}:\text{V} = 3:2$, характеризующийся присутствием на поверхности носителя смеси фаз пиро- и ортованадатов магния, показал самую высокую селективность среди исследуемых образцов, однако оказался не стабильным. Его высокая начальная селективность и нестабильность в ходе исследования была связана с присутствием в нем фазы поверхностного ортованадата магния [1,2], который предположительно является нестабильным в условиях реакции.

Литература:

- [1] Hanuza J., Jezowska-Trzebiatowska B., Oganowski W. // Journal of molecular catalysis. – 1985. – V. 29. – № 1. – P. 109–143
- [2] Vidal-Michel R., Hochm K.L. // Journal of Catalysis. – 2004. – V. 221. – № 1. – P. 127–136
- [3] Kharlamova T., Sushchenko S., Izaak T., Vodyankina O. // Catalysis Today. – 2016. – V. 278. – P. 174-184.

**Селективное галогенирование и окисление органических соединений,
катализируемое иммобилизованными ионными жидкостями**

Тарханова И.Г., Зеликман В.М., Анисимов А.В., Белецкая И.П.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва

itar_msu@mail.ru

Получен широкий круг катализаторов на основе иммобилизованных на минеральные носители ионных жидкостей. Они включают в свой состав органические катионы замещенного имидазолия, в том числе сульфатированного, и алкиламмония. Активный компонент представляет собой анионы молибденовой и вольфрамовой кислот и гетерополикислот, а также хлоридными комплексами Cu(I) и Cu(II). Состав и структура комплексов установлена с помощью современных физико-химических методов. Эти композиции позволяют получить в мягких условиях хлорированные и бромированные ароматические производные по реакции Зандмейера при рекордно низком содержании меди в каталитической системе и не теряют своей активности после нескольких каталитических циклов. Кроме того, они позволяют провести реакцию Зандмеера как “one-pot” процесс. Проведено сравнительное исследование Mo- и W-содержащих катализаторов в перекисном окислении сульфидов, в том числе тиофена, в неполярной среде. Показано влияние носителя, условий синтеза и состава катионной и анионной части ионных жидкостей на активность и стабильность полученных композиций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-001995), ООО НИКСА, Darville Enterprises Limited.

Применение каркасных катализаторов со структурой NASICON для каталитического превращения спиртов

Ильин А.Б., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Жилиева Н.А., Ярославцев А.Б.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
Novsel25@yandex.ru

Благодаря развитию зелёной химии широкое распространение в настоящее время получил такой возобновляемый биоресурс как биомасса. При её переработке образуются биоспирты, основная часть которых используется в качестве топлива. В то же время, данные спирты можно рассматривать и как сырьё для химической промышленности. Для промышленной переработки биоспиртов требуются селективные высокоактивные катализаторы, в качестве которых можно использовать соединения со структурой NASICON. Данные соединения имеют общую формулу $A_xM_2(ZO_4)_3$, где А – щелочной или щелочноземельный элемент, М – поливалентный элемент (Zr, Nb, Hf и т.д.), а Z – фосфор или кремний. Имеют каркасную структуру, состоящую из соединённых вершинами тетраэдров PO_4 и октаэдров MO_6 , в пустотах образуемого каркаса располагаются ионы А [1, 2].

Основными преимуществами таких соединений являются химическая и термическая стойкость и возможность проведения гетеровалентного допирования при сохранении исходной структуры, что позволяет влиять на количество и кислотность активных каталитических центров на поверхности. Данные особенности делают соединения со структурой NASICON удобной моделью для исследования каталитических процессов.

Эксперименты проводились на этиловом, метиловом и изопропиловом спиртах. В качестве катализаторов использовались образцы на основе $LiZr_2(PO_4)_3$, полученные методом Печини. Было установлено, что основными продуктами в случае этилового спирта являются C_2 - C_4 углеводороды, диэтиловый эфир, ацетальдегид и водород. В случае метанола – формальдегид, водород и диметиловый эфир, а в случае изопропанола – пропен и небольшое количество ацетона.

Допирование индием приводило к усилению дегидрирующих свойств, ниобием – дегидратирующих свойств, а молибдена – эффекту, аналогичному от индия, но менее выраженному. При этом, наибольшей селективностью в образовании C_4 -углеводородов обладает образец состава $LiZr_2(PO_4)_3$, а в образовании водорода – допированный в позиции циркония индием.

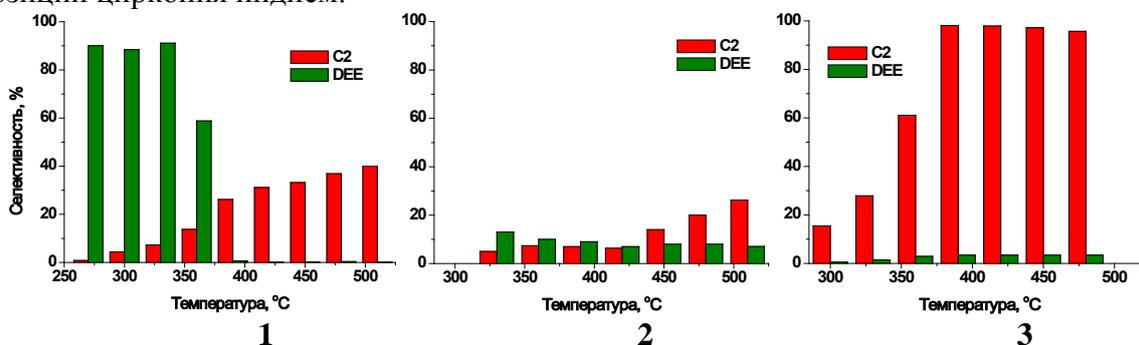


Рис. 1. Результат влияния допирования In (2) и Nb (3) на селективность образца состава $LiZr_2(PO_4)_3$ (1) в образовании C_2 -углеводородов и диэтилового эфира.

С1 УД-27

Образец, допированный индием, дополнительно был исследован в мембранном каталитическом процессе (в мембраны использовалась Pd-Ru фольга). Результаты показали, что образование водорода в этом случае на 20% выше, чем в безмембранном процессе. Данный эффект связан со смещением равновесия каталитической реакции из-за отвода образующегося водорода через мембрану из зоны реакции.

Литература:

[1] Hagman L.O., Kierkegaard P.// Acta Chem. Scand., 1968, 22. P. 1822.

[2] Kohhler H., Schulz H.// Mat. Res. Bull., 1985, 20. P. 1461.

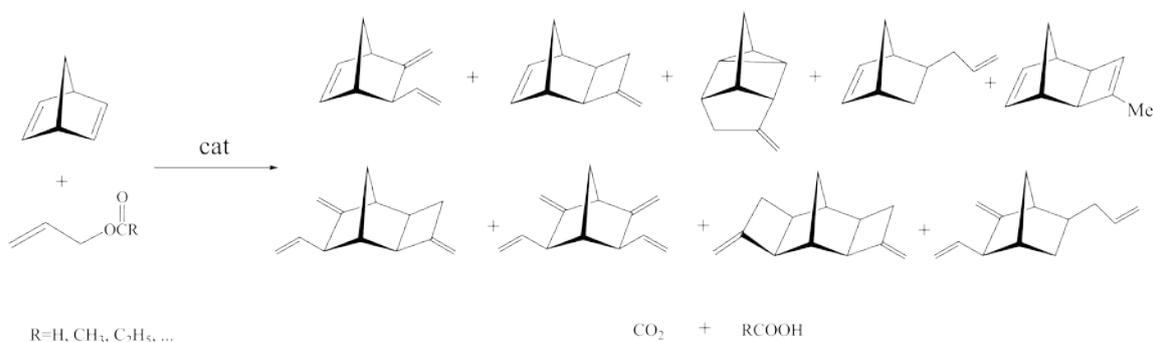
Ключевые интермедиаты в катализируемых никелем и палладием реакциях с участием норборнадиена

Флид В.Р., Шамсиев Р.С., Дураков С.А., Замалютин В.В.

Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий,
Москва

vitaly-flid@yandex.ru

Каталитические процессы с участием норборнадиена (НБД) открывают исключительные возможности для синтеза широкого круга труднодоступных полициклических углеводородов. Эффективное использование и сочетание таких синтетических приемов как гомодимеризация, содимеризация, метатезис и нетрадиционное аллилирование широкого круга норборненов и норборнадиенов позволяет разработать уникальную стратегию получения карбоциклических структур, содержащих метиленовые, винильные, аллильные и метилениклубутановые фрагменты [1,2].



Проблемы избирательности в многомаршрутных реакциях с участием НБД и его производных приобретают первостепенную важность. На примере реакций гомодимеризации, аллилирования и гидроаллилирования НБД и норборненов, содимеризации НБД с эфирами акриловой кислоты и метилвинилкетонем показана возможность регулирования скоростью и селективностью различного уровня, в том числе осуществлять энантиоселективные синтезы. Исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, спектральными методами выявлены ключевые интермедиаты, имеющие гидридную, а в ряде случаев, парамагнитную природу. Установлены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы [3].

Парамагнитные комплексы никеля являются потенциальными катализаторами или интермедиатами в серии важных каталитических процессов. Так соединения Ni (I) и Ni (II) обнаружены в реакциях гомо- и кросс-сочетания арилгалогенидов, олигомеризации пропена, тримеризации фенилацетилена, полимеризации стирола и норборнена, циклодимеризации норборнадиена, однако их роль в катализе остается неясной.

При взаимодействии $\text{Ni}(\text{all})_2$ (all-C₃H₅, 1-CH₃C₃H₄, 2-CH₃C₃H₄, 1-C₆H₅C₃H₄) с НБД зафиксирован парамагнитный комплекс никеля (I), характеризующийся при 77 К трехосной анизотропией g-фактора. Такие комплексы впервые наблюдаются в системе, не содержащей традиционные стабилизирующие лиганды. Напротив, их присутствие приводит к исчезновению парамагнитных частиц. Формированию Ni (I) способствует понижение положительного заряда никеля в $\text{Ni}(\text{all})_2$. При взаимодействии НБД с $\text{Ni}(\text{all})_2$ относительные стационарные концентрации Ni (I) существенно различаются, находясь при 298К в диапазоне 10⁻³ - 10⁻⁶ от общей концентрации никеля.

Очевидно в состав комплекса никеля (I) в качестве стабилизирующего лиганда входит молекула НБД. Зависимость концентрации парамагнитных частиц от строения $\text{Ni}(\text{I})_2$ указывает на возможное участие в формировании Ni (I) аллильного лиганда. Предложен механизм образования Ni (I). В его основе лежат реакции стехиометрического аллилирования НБД и контрдиспропорционирования $\text{Ni}(\text{I})_2$ и $\text{Ni}(\text{НБД})_2$. Основные стадии получили экспериментальное и теоретическое подтверждение при использовании модельных систем [4,5].

Вероятно, при формировании комплекса Ni (I) существенную роль играют гидриды никеля. Экспериментально доказано их наличие в реакционной системе. В то же время наблюдаемые спектры ЭПР относятся к соединениям негидридной природы. Вероятно, парамагнитные гидриды никеля весьма лабильны и легко внедряют НБД по связи Ni-H. Формирующиеся при этом π, σ -комплексы никеля с НБД значительно более устойчивы и доминируют среди соединений Ni (I).

Методом DFT/PBE теоретически обоснован «гидридный» маршрут каталитической димеризации НБД. Тем не менее, его вклад в суммарный процесс, вероятно, незначителен.

Полученные результаты не позволяют однозначно установить роль парамагнитных комплексов никеля в катализе. Не вызывает, однако, сомнений, что образование Ni (I) обусловлено уникальной способностью НБД стабилизировать малоустойчивые соединения в не характерных для них валентных состояниях.

Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры. Селективность и количество циклов зависят от состава каталитической системы и эффективного заряда на металле. Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью и представляющих интерес для получения модифицированных каучуков [6].

Разработаны новые технологичные гетерогенные катализаторы для реакций с участием НБД. Проведено сопоставление эффективности применения гомогенных и гетерогенных металлокомплексных катализаторов, выявлены общие черты и различия в реакционных механизмах.

Выполнено квантово-химическое моделирование никель-катализируемых процессов с участием НБД. Теоретические подходы позволили осуществить молекулярный дизайн каталитических систем, детализировать механизмы, предсказать наиболее вероятные маршруты реакций и оптимизировать условия их протекания.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-03-00463).

Литература:

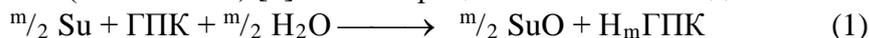
- [1]. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р.// Журнал органической химии. 2013. №3. С. 358.
- [2]. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р.// Известия АН, сер. хим. 2013. № 7. С.1549.
- [3]. Шамсиев Р.С., Тхиен Х.Н., Флид В.Р.// Известия АН, сер. хим. 2013. № 7. С. 1553.
- [4]. Шамсиев Р.С., Флид В.Р. // Известия АН, сер. хим. 2013. № 11. С. 2301.
- [5]. Дмитриев Д.В., Шамсиев Р.С., Ха Нгок Тхиен, Флид В.Р.// Известия АН, сер. хим. 2013. № 11. С. 2385.
- [6]. Флид В.Р., Дураков С.А., Морозова Т.А.// Известия АН, сер. хим. 2016. № 11.

Высокоэффективные катализаторы на основе гетерополикислот для окисления органических соединений в жидкой фазе

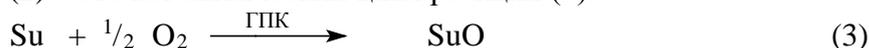
Жижина Е.Г., Гогин Л.Л., Родикова Ю.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
zhizh@catalysis.ru

Водные растворы молибдованадофосфорных гетерополикислот (Мо-V-P ГПК) являются *обратимо* действующими окислителями ($E \sim 1$ В). В их присутствии можно с высокой селективностью окислить кислородом органические соединения разных классов ($S = 90\text{--}99\%$) [1]. Такие процессы обычно складываются из 2-х стадий:



Для увеличения S и обеспечения (при необходимости) взрывобезопасности каталитические процессы (3) эффективнее осуществлять 2-стадийно в разных реакторах [1]. При этом стадию (1) проводят в мягких условиях (30–70 °С, атмосферное давление), а стадию (2), как правило, ведут при 140–160 °С и $\text{P}_{\text{O}_2} = 3\text{--}4$ атм. В суммарном процессе (3) ГПК фактически играет роль *катализатора*. Сумма стадий (1)+(2) – это каталитический цикл реакции (3).



Физико-химические свойства растворов Мо-V-P ГПК (E , pH, ρ , η) при проведении нестационарного каталитического процесса (3) непрерывно и *обратимо* изменяются. В ходе реакции (1) E раствора ГПК снижается, а pH, ρ и η возрастают [2]. В реакции (2) E возрастает, а значения pH, ρ и η снижаются до исходных величин. Полная регенерация физико-химических свойств растворов Мо-V-P ГПК, наряду с их термостойкостью, обеспечивает возможность использования таких ГПК в *многоцикловых* каталитических процессах (3).

Кроме того, важным направлением катализа на основе ГПК является использование *бифункциональных* (кислотных и окислительных) свойств растворов Мо-V-P ГПК, способных в одном реакторе последовательно осуществлять кислотные и окислительные превращения органических молекул [3]. В частности, в их присутствии можно в *one-pot* процессе объединить реакцию диенового синтеза с окислением образующихся аддуктов.

В работе представлены многочисленные каталитические процессы, разработанные с использованием как растворов традиционных кеггиновских ГПК, так и модифицированных растворов Мо-V-P ГПК повышенной термостойкости.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0008).

Литература:

- [1] Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 6. С. 814.
 [2] Zhizhina E.G., Odyakov V.F. Applied Catalysis. A: General. 2009. Vol. 358. No. 2. P. 254.
 [3] Zhizhina E.G., Odyakov V.F. ChemCatChem, 2012. Vol. 4. P. 1405.

Превращение сверхкритических этанола и изопропанола в бутанол-1 и пентанол-2 в присутствии биметаллических золото содержащих катализаторов

Чистяков А.В.¹, Жарова П.А.¹, Николаев С.А.², Цодиков М.В.¹

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

2 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

chistyakov@ips.ac.ru

Исследован процесс прямого превращения этанола в линейные α -спирты (Схема 1) и β -алкилирования изопропанола этанолом (Схема 2) в присутствии биметаллических Au-M/Al₂O₃ катализаторов, где М – Cu, Ni.

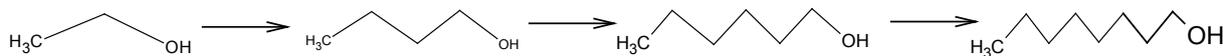


Схема 1. Превращение этанола в линейные α -спирты.

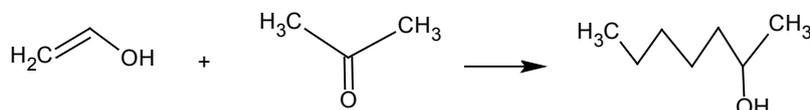


Схема 2. β -алкилирование изопропанола этанолом с образованием пентанола-2.

Au, Cu, Ni и Au-Cu, Au-Ni катализаторы получали с использованием HAuCl₄, Cu(NO₃)₂ и Al₂O₃. Катализатор Au/Al₂O₃ получали ионным обменом из водного раствора HAuCl₄. Катализатор CuO_x/Al₂O₃ и NiO_x/Al₂O₃ получали пропиткой носителя по влагоемкости из водных растворов нитратов никеля и меди. Биметаллические катализаторы CuO_x/Au/Al₂O₃ и NiO_x/Au/Al₂O₃ получали пропиткой свежеприготовленного Au/Al₂O₃ из водных растворов нитратов меди и никеля по влагоемкости. Перед использованием все катализаторы прокаливали на воздухе 3 ч при 623 К.

В присутствии биметаллических Au-Ni/Al₂O₃ и Au-Cu/Al₂O₃ катализаторов в условиях, обеспечивающих сверхкритическое состояние (275°C, P_{EtOH}=120 атм) этанол превращается, главным образом, в бутанол-1, с селективностями составляющими 58.4 и 74.4 %, соответственно. Суммарная селективность образования линейных α -спиртов в присутствии биметаллических Au-Ni/Al₂O₃ и Au-Cu/Al₂O₃ катализаторов составляет 85.2 и 92.2 % при степени превращения этанола 63.5% и 33.4%, соответственно.

Сравнение каталитической активности моно- и биметаллических систем обнаружило синергетический эффект Au-M (где М – Cu, Ni) катализаторов, заключающийся в неаддитивном увеличении степени конверсии этанола и возрастании селективности образования линейных альфа-спиртов по сравнению с монометаллическими системами. В присутствии Ni/Al₂O₃ и Cu/Al₂O₃ катализаторов при 275°C основным продуктом превращения этанола является диэтиловый эфир. Конверсия этанола и селективность по целевым спиртам для Ni/Al₂O₃ катализатора составляет 5.8 % и 0.3 %, соответственно, и 11.5 % и 0.2 % для Cu/Al₂O₃ катализатора. Монометаллический золото содержащий катализатор по своему действию идентичен биметаллическим системам, однако обладает значительно меньшей активностью. В присутствии Au/Al₂O₃ катализатора конверсия этанола равна 30%, селективность по бутанолу-1, гексанолу-1 и октанолу-1 составляет 15.9, 0.5 и 0%, соответственно.

С1 УД-30

Для установления вероятных причин различного поведения моно- и биметаллических систем были проведены исследования структурных особенностей их активных компонентов методами РФА, РФЭС и ПЭМ. Выявлены четыре возможные причины наблюдаемого синергетического эффекта: первая заключается в формировании центров катионного золота $Au(+n)$, $0 < n < 1$, эффективно катализирующих процессы гидрирования/дегидрирования, в сравнении с металлическим золотом; вторая – образование в биметаллических системах протяженных скоплений из кластеров $Au_n-M_n-Au_n-M_n$, где $M = Cu$ или Ni , которые морфологически являются наиболее подходящими для осуществления процессов конденсации; третья – высокая устойчивость биметаллических катализаторов к агломерации и образованию устойчивых соединений с субстратом; четвертая – контакт оксида никеля или меди с золотом, приводит к росту дисперсности поверхностных наночастиц золота, что увеличивает площадь взаимодействия субстрата с катализатором.

Наряду со структурными особенностями катализаторов, важным фактором увеличения эффективности катализа является обеспечение сверхкритического состояния этанола. Кинетические исследования превращения сверхкритического и газообразного этанола в бутанол-1 в присутствии $Au-Ni/Al_2O_3$ и $Au-Cu/Al_2O_3$ катализаторов показали, что сверхкритическое состояние этанола обеспечивает протекание реакции в кинетическом режиме и увеличивает на шесть порядков значение предэкспоненциального множителя.

Впервые в присутствии биметаллических гетерогенных катализаторов $Au-M/Al_2O_3$ (где $M = Cu, Ni$) осуществлена реакция β -алкилирования изопропанола этанолом. В продуктах совместной конверсии изо-пропанола и этанола содержание пентанола-2, являющегося структурным предшественником пиперилена, достигает 35 мас.%. Суммарная селективность образования продуктов кросс-конденсации составляет 66% (пентанол-2, пентанон-2, пентанон-3). Основными побочными продуктами являются диэтиловый эфир ($S=4\%$), бутанол-1 ($S=10\%$) и ацетон ($S=10.6\%$). Т.е. этанол параллельно с реакцией β -алкилирования вступает в процесс самоконденсации, приводящий к формированию бутанола-1.

Полученные результаты демонстрируют возможность прямого высокоэффективного получения топливных компонентов и важных мономеров из растительного сырья в присутствии биметаллических $Au-Ni/Al_2O_3$ и $Au-Cu/Al_2O_3$ катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 15-33-70036, 15-03-06479).

Влияние соотношения CO:O₂ и степени заполнения поверхности наночастицами Pt, осажденными лазерным электродиспергированием, на свойства Pt/Al₂O₃ катализаторов в окислении CO

Ростовщикова Т.Н.¹, Голубина Е.В.¹, Локтева Е.С.¹, Маслаков К.И.¹, Кожевин В.М.²,
Гуревич С.А.², Явсин Д.А.², Славинская Е.М.³

1 - Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

2 - Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

3 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

rtn@kinet.chem.msu.ru

Среднее расстояние между частицами, наряду с размером частиц, является важным фактором повышения эффективности наноразмерных катализаторов. Цель работы – на примере «корочковых» катализаторов Pt/Al₂O₃, приготовленных осаждением наночастиц Pt размером 2 нм на гранулы γ-Al₂O₃ диаметром d=0.7 или 0.08 мм лазерным электродиспергированием при разном времени нанесения, проанализировать влияние поверхностной плотности частиц на их строение и каталитическую активность. Окисление CO проводили в импульсном и проточном реакторах при последовательном нагреве и охлаждении и соотношениях CO:O₂ = 2 и 0.2 (He, 2%CO+1%O₂ или 1%CO+5%O₂), соответственно.

Согласно результатам РФЭС, при поверхностной плотности частиц более 1 монослоя на крупных гранулах большая часть Pt находится в металлическом состоянии ($E_{св}(Pt4f_{7/2})=71.3$ эВ), при степени заполнения поверхности меньше 0.1 монослоя основным состоянием становится Pt²⁺ ($E_{св}(Pt4f_{7/2})=72.5$ эВ). На поверхности мелких гранул носителя содержание платины заметно меньше и состояния Pt²⁺ и Pt⁴⁺ с соответствующими значениями $E_{св}(Pt4f_{7/2})$ 72.5 и 75.2 эВ преобладают над Pt⁰.

Температуры 10 и 100% конверсии CO для разных катализаторов представлены ниже:

Pt, мас. %		0.02	0.01	0.07	0.04	0.02	0.01	0.005	0.002
Число слоев Pt на грануле		2.4	1.2	1.75	1.0	0.5	0.25	0.13	0.05
d гранул Al ₂ O ₃ , мм		0.7			0.08				
CO:O ₂ =2 Импульсный режим	T10%, °C	338	290			350	356	306	306
	T100%, °C	400	350			410	410	350	350
	T10%, °C*	256	211			228	210	240	250
CO: O ₂ =0.2 Проточный режим	T10%, °C			200	215	237	273	273	
	T100%, °C			239	250	262	295	310	
	T10%, °C*						250		

*Температура 10% конверсии CO в режиме снижения температуры

В избытке O₂ окисление CO осуществляется при температурах выше 200°C подобно известным Pt катализаторам, степень конверсии при повторных испытаниях меняется незначительно. При соотношении CO:O₂=2 реакция протекает при больших температурах. Однако в этом случае эффективность процесса заметно повышается при повторном использовании катализаторов или их предварительном прогреве при 400-500°C, что связано с повышением доли Pt⁰. В этих условиях при одинаковом содержании металла исходные катализаторы с высокой плотностью частиц Pt⁰ более

С1 УД-31

эффективны. В окислительных условиях реакции снижение содержания Pt^0 на поверхности приводит к уменьшению эффективности катализа, а в восстановительных условиях, напротив, образцы с чрезвычайно низким содержанием платины и оптимальным заполнением поверхности оказались активнее. Обсуждаются причины наблюдаемых различий.

Работа выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Управление адсорбционными свойствами нанесенных наночастиц: влияние электрического потенциала

Гришин М.В.¹, Гатин А.К.¹, Дохлокова Н.В.¹, Кирсанкин А.А.¹, Колченко Н.Н.¹,
Кулак А.И.², Сарвадий С.Ю.¹, Слуцкий В.Г.¹, Шуб Б.Р.¹

1 - Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва

2 - Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
mvgrishin68@yandex.ru

Взаимодействие подложки и нанесенных на нее наночастиц может оказывать существенное влияние на химические процессы. Однако механизм такого влияния остается дискуссионным. Выявление основных факторов, влияющих на взаимодействие, может явиться основой для разработки методов управления физико-химическими характеристиками наноструктурированных покрытий на основе наночастиц.

В настоящее время наиболее изученным является каталитическое окисление СО на золотых наночастицах. Эта реакция открыта еще в 1987 г. [1] и послужила стимулом для дальнейшего исследования физико-химических свойств наноразмерных объектов. Однако, до сих пор нет точного ответа на вопрос о том, как влияет подложка, на которую нанесены наночастицы, на их физико-химические свойства. Обычно рассматриваются следующие факторы: перенос заряда, специфическое строение интерфейса наночастица-подложка, изменение структуры наночастиц и их распределения на подложке.

Ранее методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии нами были установлены морфологические и электронные особенности строения единичных наночастиц золота, нанесенных на поверхность графита [2]. В частности, оказалось, что на наночастицах золота при $T = 300$ К после экспозиции в водороде, вольт-амперные характеристики (ВАХ) наноконтакта СТМ, содержащего нанесенную на графит наночастицу золота, претерпевают качественные изменения. Если до взаимодействия с водородом ВАХ имеют типичную для наночастиц металлов форму с отличной от нуля производной в окрестности нуля (т.н. S-образная ВАХ), то после экспозиции в водороде на ВАХ появляется участок с проводимостью, близкой к нулю. В данном случае эффект S-Z изменения формы ВАХ дает удобный для экспериментов в СТМ метод обнаружения факта диссоциативной адсорбции водорода на золотых наночастицах. В контрольных экспериментах, где в тех же условиях в водороде экспонировались наночастицы золота, нанесенные на золотую подложку, подобных эффектов взаимодействия наночастиц золота с водородом обнаружено не было. Столь выраженная зависимость химической активности наночастиц от типа подложки связана, по нашему мнению, с переносом заряда в системе графит-золото. Учитывая положение уровней Ферми в золоте (~ 5.1 эВ) и графите (~ 4.8 эВ), можно предположить, что наночастицы золота, нанесенные на ВОПГ, заряжены отрицательно.

Влияние подложки на каталитическое разложение аммиака борорганическими наночастицами (БОН) состава $(C_2B_{10}H_4)_n$ было обнаружено нами ранее [3]. Установлено, что степень конверсии аммиака за счет БОН, нанесенных на графит, более чем в два раза превосходит тот же параметр для БОН, нанесенных на оксид кремния, и несколько больше, чем для БОН, нанесенных на оксид алюминия. Исследование характеристик покрытий БОН на различных подложках в сканирующем туннельном микроскопе методом туннельной спектроскопии показало, что при комнатной температуре разности потенциалов частиц и подложек SiO_2 , Al_2O_3 и ВОПГ составляют -0.6 , -0.2 и 0.0 В, соответственно. Это означает, что благодаря

С1 УД-32

взаимодействию с подложками SiO_2 и Al_2O_3 БОН приобретали отрицательный заряд, приводящий к снижению степени разложения аммиака.

Таким образом, обнаружено решающее влияние электрического потенциала (и связанного с ним заряда) наночастиц, существенно различающихся своими химическим составом и структурой, на их физико-химические свойства. Для непосредственного выявления этого эффекта поставлена серия дополнительных экспериментов. В них к борорганическим и золотым наночастицам, нанесенным на графит, прикладывались электрические потенциалы различных величины и полярности.

В экспериментах с образцами, представлявших собой пластины графита с нанесенными на них единичными наночастицами золота, было обнаружено, что после экспозиции в H_2 при $T = 300 \text{ K}$ и $P = 1 \times 10^{-6}$ торр, при $\varphi > +1 \text{ В}$ водород практически не адсорбируется на золотых наночастицах, а при $\varphi \leq 0 \text{ В}$ адсорбция оказывается возможной.

Установлено, что при 700 K и 10^{-6} торр и положительном потенциале БОН $\varphi_1 = +6 \text{ В}$ скорость разложения аммиака увеличивается на 26 %, а при отрицательном потенциале $\varphi_2 = -6 \text{ В}$ уменьшается на 37 % по сравнению со скоростью разложения аммиака при нулевом потенциале БОН.

Экспериментально доказана возможность управления физико-химическими свойствами наночастиц путем создания на них электрического потенциала различной полярности и величины.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, гранты №№ 15-03-00515, 15-03-02126, 15-03-02523, 16-03-00046, 16-29-05119, 16-53-00009.

Литература:

- [1] Haruta M., Kobayashi T., Sano H., Yamada N. // Chem. Lett. 1987. P. 405.
- [2] Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kirsankin A.A., Kulak A.I., Nikolaev S.A., Shub B.R. // Kinetics and Catalysis. 2015. V. 56, No. 4, P. 532.
- [3] Гришин М.В., Гатин А.К., Слущкий В.Г., Харитонов В.А., Шуб Б.Р. // Химическая физика. 2015. Т. 34. No. 7. С. 3–7.

Реакции и динамика водорода на химически модифицированных наночастицах платины и их агрегатах в электрическом поле. Квантовохимическое и молекулярно-динамическое исследование

Игнатов С.К.¹, Гаджиев О.Б.^{1,2}, Охапкин А.И.^{1,3}, Разуваев А.Г.¹

1 - Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

2 - Институт химии высокочистых веществ РАН, Нижний Новгород

3 - Институт физики микроструктур РАН, Нижний Новгород

ignatov@ichem.unn.ru

Взаимодействие молекулярного и атомарного водорода и других малых органических и неорганических молекул с субнаноразмерными, размерно-селектированными и химически модифицированными металлическими наночастицами – один из фундаментальных процессов, которые открывают пути к новым технологическим перспективам, в частности, к разработке эффективных регио- и стереоселективных катализаторов для нужд тонкого химического синтеза, фармацевтической, косметологической и парфюмерной промышленности. В этом случае перспективным методом повышения контроля каталитической активности и селективности является модификация поверхности наночастиц с помощью элементоорганических лигандов, структура и свойства которых контролируемо изменяются под действием внешних факторов, например, электрического поля.

В докладе обсуждаются результаты, полученные в нашей группе в последние годы в области квантовохимического, молекулярно-динамического и молекулярно-механического моделирования поверхностной и подповерхностной динамики, диффузии, и каталитических реакций молекулярного и атомарного водорода на поверхности субнаноразмерных и наноразмерных кластеров платины; кластеров, модифицированных органическими лигандами, а также агрегатов таких кластеров на поверхностях оксидных и карбидных подложек. Исследование выполнялось на основе комбинации методов DFT, методов молекулярной динамики и молекулярной механики. Для молекулярно-динамического моделирования использовались модифицированные межатомные потенциалы, подобранные по результатам квантовохимического расчета с помощью оригинальных программ. Построены полные карты энергий адсорбции на поверхности кластеров, найдены переходные состояния поверхностной и подповерхностной диффузии, энергетика переходов между кластерами на подложке и спilloвера водорода на подложку. Изучены термодинамические и кинетические параметры гидрирования бифункциональных органических молекул, адсорбированных на поверхности, в том числе в присутствии ориентирующих лигандов, потенциально обеспечивающих регио- и стереоселективность, протекающих процессов.

Одной из рассмотренных реакций являлась реакция селективного гидрирования непредельных альдегидов в непредельные спирты:



Катализатором этой реакции могут являться наночастицы платины (1.2-3.5 нм) с привитыми элементоорганическими лигандами на оксидных либо графитных подложках. Для моделирования этой реакции были использованы методы DFT и молекулярно-динамическое моделирование на основе современного силового поля ReaxFF, позволяющего описывать химические реакции. Моделями катализатора являлись наночастицы Pt₂₄, Pt₃₈, Pt₁₁₆, Pt₂₀₀. Для кластеров Pt₂₄ методом DFT (BLYP/6-

С1 УД-33

31G(d,p)/CRENBS(Pt)+Lanl2DZdp(S)) получена полная карта и ППЭ адсорбции молекулярного и атомарного водорода на поверхности наночастиц, включающая различные поверхностные и подповерхностные сайты координации и переходные состояния между ними [1] (Рис.1):

Relative energy, kcal/mol

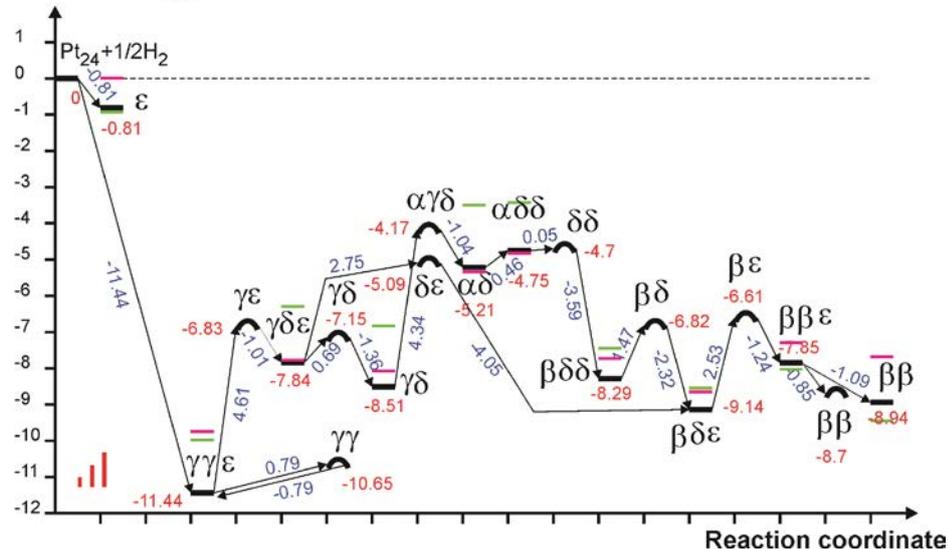


Рис.1. Профиль ППЭ адсорбции и диффузии атомарного водорода на кластере Pt₂₄ (DFT расчет)

Для кластеров Pt₂₄, Pt₃₈, Pt₁₁₆, Pt₂₀₀ получены квантовохимические и молекулярно-динамические оценки энергий Гиббса адсорбции и поверхностной динамики, диссоциации и реакций молекулярного и атомарного водорода, структуры и энергетика лигандного окружения наночастиц (Рис.2), их состояние и динамика на подложках графена (Рис.3). Получены оценки энергии активации реакции (1) в различных координационных состояниях и влияние на нее внешнего электрического поля и поля соадсорбированных заряженных частиц. Обсуждается возможность использования внешних факторов влияния на структуру катализатора, его активность и селективность в реакциях (1) и сходных процессах.

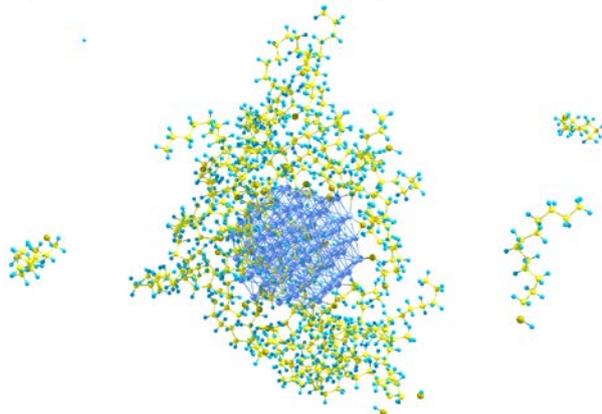


Рис.2. Оптимизированная структура наночастицы Pt₁₁₆ с координированными лигандами C₁₂H₂₅SH (МД расчет ReaxFF)

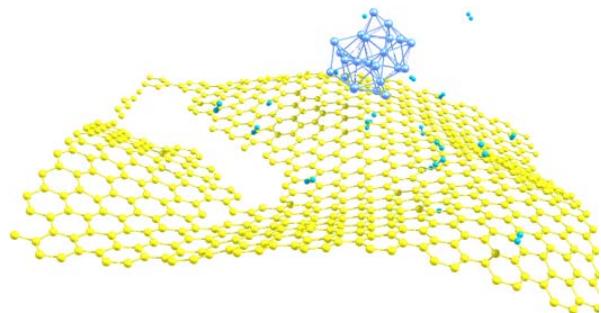


Рис.3. Взаимодействие кластера Pt₂₄ с поверхностью графена в атмосфере H₂ (МД расчет ReaxFF)

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00585)

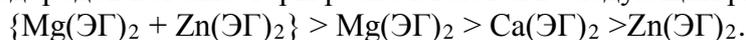
[1] Ignatov S.K., Okhapkin A.I., Gadzhiev O.B., Razuvaev A.G. Kunz S., Bäumer M. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120 (33), 18570-18587.

Непереходные металлы – катализаторы окисления алкилароматических углеводородов

Харлампида Х.Э., Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н.

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань
kharlampidi@kstu.ru

Каталитические системы на основе органических солей металлов II группы – 2-этилгексаноаты Ca, Mg, Zn, смешанные бинарные катализаторы на основе этих солей ($Zn(ЭГ)_2 + Mg(ЭГ)_2$) ($[ML_2] = 0.5 \div 7.5 \times 10^{-3}$ моль/л) являются катализаторами в процессах окисления алкилароматических углеводородов. Индивидуальные соединения кальция, цинка и магния, а также их смеси существенно увеличивают скорость накопления гидропероксидов изопрропилбензола (ГПИПБ) и этилбензола (ГПЭБ) по сравнению с аутоокислением. Каталитическая активность исследуемых синергических систем адекватна каталитической активности переходных металлов и превосходит таковую для монокаталитических реакций. По скорости накопления гидропероксидов и общей конверсии углеводородов катализаторы располагаются в следующий ряд:



Кинетически доказано: распаду гидропероксида предшествует образование комплексов гидропероксид–катализатор, определен состав комплексов: $ROOH-kat = 1:1$ мольн. Определены кинетические и термодинамические параметры комплексообразования.

2-этилгексаноаты магния, цинка, кальция инициируют процесс окисления изопрропилбензола, проявляя каталитическую и регулирующую функции. Соединения металлов II группы периодической системы могут быть рекомендованы к использованию в качестве катализаторов жидкофазного окисления алкиларенов кислородом воздуха.

Простота методов получения, относительно невысокая стоимость, хорошая растворимость в ароматических углеводородах обуславливают перспективность их промышленного использования.

Исследовательская работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобрнауки РФ в рамках базовой части (ПНИЛ 02.14).

Литература:

- [1] Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Денисова М.Н., Харлампида Х.Э. // Вестник технол. ун-та. 2016. Т. 19. № 11. С. 37.
- [2] Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н., Харлампида Х.Э. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 6. С. 702.

Биметаллические Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторы полного окисления метана: *in situ* РФЭС исследование

Бухтияров А.В.^{1,3}, Просвирин И.П.^{1,2}, Худорожков А.К.^{1,3},
Четырин И.А.^{1,3}, Бухтияров В.И.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа, Новосибирск

avb@catalysis.ru

Для дожигания остаточного метана в выхлопе автомобильных двигателей, работающих на природном газе, на данный момент широко используются алюмопалладиевые катализаторы [1, 2]. Тем не менее, одной из основных проблем при использовании таких катализаторов является их низкая стабильность в реакционных условиях. По мнению большинства исследователей, это связано с дезактивацией активного компонента парами воды, являющимися как продуктом реакции, так и компонентом выхлопа [1-2]. Одним из путей повышения устойчивости катализатора к отравлению парами воды является его промотирование более стабильными металлами, например платиной, что приводит не только к повышению стабильности катализатора, но и улучшению его каталитических свойств [3-4]. Несмотря на достаточно большое количество работ, посвящённых изучению таких систем, на данный момент не существует единого мнения о причинах возникновения синергического эффекта в Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторах полного окисления метана.

Ранее нами в *ex situ* РФЭС экспериментах было показано [5], что биметаллические Pd-Pt нанесенные катализаторы проявляют более высокую каталитическую активность в реакции полного окисления метана по сравнению с монометаллическими образцами (Pd/Al₂O₃ и Pt/Al₂O₃). При этом определяющим фактором, влияющим на активность Pd-Pt/Al₂O₃ образцов в полном окислении метана, является соотношение атомных концентраций платины и палладия на поверхности функционирующего катализатора. Было установлено, что при оптимальной доле Pt (~40%) наблюдается максимальная активность, отклонение данного соотношения в сторону больших или меньших величин приводит к значительному падению каталитической активности.

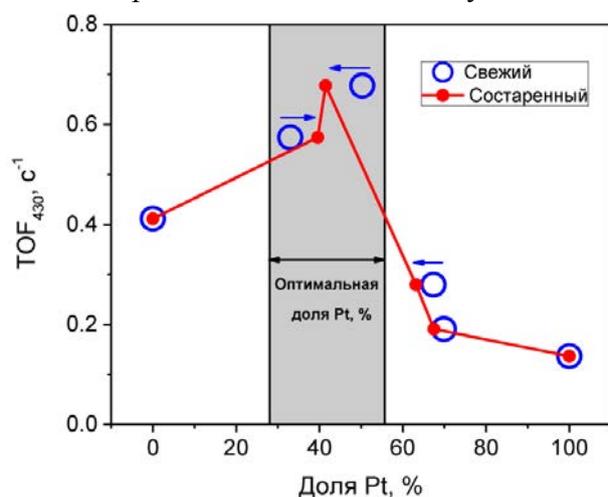


Рис. 1. Зависимость значений TOF от содержания Pt на поверхности катализаторов, рассчитанного из данных РФЭС: для свежих образцов (○) и состаренных в условиях реакции (●)

Тем не менее, данные, полученные при проведении *ex situ* экспериментов не позволяют однозначно идентифицировать зарядовое состояние активного компонента (Pt и Pd), так как известно, что поверхность может в значительной степени меняться

С1 УД-35

как под воздействием атмосферы (при переносе образца в камеру спектрометра), так и под воздействием реакционной среды. Для решения этой проблемы необходимо проведение экспериментов непосредственно в ходе протекания каталитической реакции, т.е. в режиме *in situ*.

В данной работе проведено исследование электронных и каталитических свойств Pd-Pt/Al₂O₃ катализаторов в реакции окисления метана методом *in situ* рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с масс-спектрометрическим анализом изменения состава газовой фазы над образцом в широком диапазоне температур и соотношений реагентов (СН₄ и О₂). Данные *in situ* РФЭС экспериментов позволили сделать предположение о том, что оба металла как платина, так и палладий принимают участие в окислении метана. Было обнаружено, что под воздействием реакционной смеси на поверхности катализатора образуется смешанная металл-оксидная фаза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-23-00146П.

Литература:

- [1] P. Briot, M. Primet // Appl. Catal. 1991. V. 68. P. 301.
- [2] T.R. Baldwin, R. Burch // Appl. Catal. 1990. V. 66. P. 337.
- [3] T.R. Johns, R. S. Goeke, V. Ashbacher, P. C. Thüne, J.W. Niemantsverdriet, B. Kiefer, C. H. Kim, M. P. Balogh, A. K. Datye // J. Catal. 2015. V. 328. P. 151.
- [4] G. Lapisardi, P. Gelin, A. Kaddouri, E. Garbowski, S. Da Costa // Top. Catal. 2007. V. 42–43. P. 461.
- [5] A.K. Khudorozhkov, A.V. Bukhtiyarov, E.Yu. Gerasimov, I.P. Prosvirin, V.I. Bukhtiyarov // Russ. Chem. Bull. 2015. V. 64. P. 2802.

Каталитические и адсорбционные свойства наночастиц золота размером 4.6 нм и 19.4 нм, полученные цитратным методом

Боева О.А.¹, Евдокименко Н.Д.¹, Одинцов А.А.¹, Соловов Р.Д.², Абхалимов Е.В.², Ершов Б.Г.²

1 - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

2 - Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

NikolayEvdokimenko@bk.ru

На сегодняшний день существует множество методик получения наночастиц золота различными методами. В исследованиях нашей лаборатории фигурировали, как правило, частицы, полученные в обратных мицеллах химическим или радиационно-химическим восстановлением. Но данными методами не удавалось получить наночастицы крупнее 5 нм. Поэтому интересным представлялось опробовать другие методы, позволяющие синтезировать наночастицы больших размеров. Одним из таких вариантов является синтез по методу Туркевича [1].

В настоящей работе использовались монодисперсные растворы наночастицы золота со средними размерами 4,6 нм и 19,4 нм. Коллоидные растворы золота получены сотрудниками лаборатории под руководством Б. Г. Ершова в институте физической химии и электрохимии (ИФХиЭ) им. А. Н. Фрумкина. Синтез проводился по двум методикам: Туркевича и фотохимическим восстановлением.

Для получения крупных наночастиц золота к горячему раствору $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ ($T = 95 \div 100$ °С) добавлялось необходимое количество цитрата натрия $\text{HOC}_3\text{H}_4(\text{COONa})_3$. Полученные растворы быстро доводились до кипения на водяной бане и кипятились в течение 15 мин при постоянном перемешивании. После прекращения нагревания, растворы оставлялись на водяных банях остывать до комнатной температуры. Размеры полученных в растворах наночастиц золота определены методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) в ИФХиЭ им. А. Н. Фрумкина. Размеры полученных частиц в растворе и нанесенных на оксид алюминия составили 4,6 нм и 19,4 нм.

Свойства наночастиц исследованы в виде каталитических систем, представляющих собой нанесённые частицы золота на гамма-оксиде алюминия марки «Трилистник», выпускаемый Редкинским катализаторным заводом.

Массивное золото не проявляет каталитической активности в отношении реакций с участием водорода при температурах ниже 200 °С и не сорбирует водород [2]. В наших работах ранее показано, что на наночастицах золота диаметром меньше 4 нм, нанесённых на носитель, наблюдается низкотемпературная адсорбция водорода [3].

На изучаемых образцах активная поверхность определялась исходя из значений величины адсорбции водорода при $T = 77$ К объёмным методом. Показано, что на наночастицах золота наблюдается адсорбция водорода в широком интервале температур от 77 К до 300 К, но количество адсорбированного газа резко уменьшается с увеличением температуры адсорбции. Проведённые эксперименты по исследованию подвижности адсорбированного водорода на поверхности показали, что весь поверхностный водород слабо связан и легко удаляется откачкой при температуре адсорбции.

Общая поверхность каталитической системы определялась адсорбцией азота при 77 К.

Для исследования каталитической активности образцов использованы реакции: орто-пара конверсии протия и гомомолекулярного изотопного обмена водорода.

На рис. 1 представлена аррениусовская зависимость логарифма удельной каталитической активности от обратной температуры для реакции изотопного обмена в

С1 Удж-01

молекулярном водороде, которая исследована в интервале температур 77÷600 К статическим методом при $P = 0,5$ Торр.

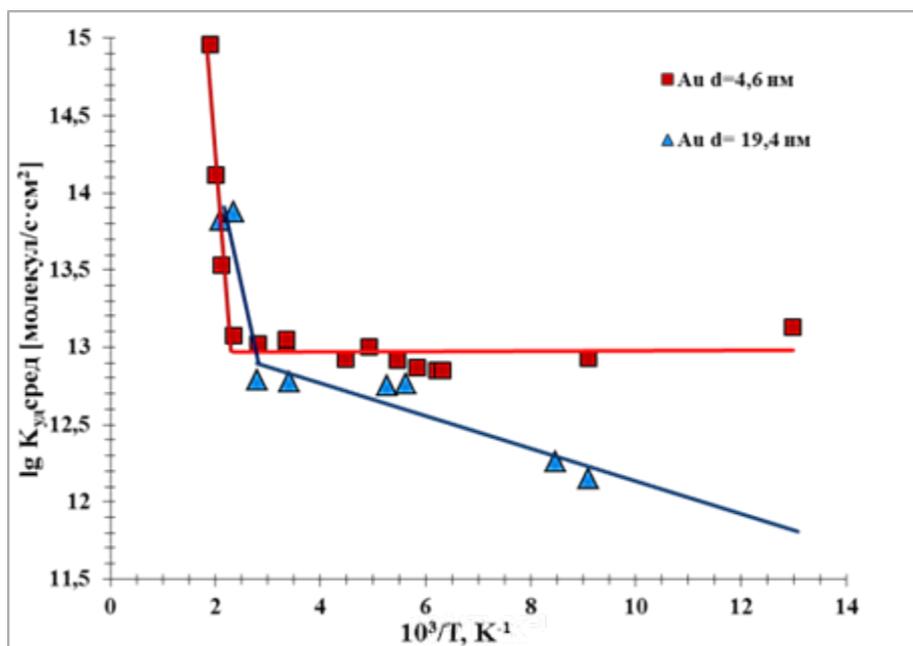


Рис. 1. Арениусовские зависимости образцов в реакции ГМИО

Видно, что наночастицы золота активны в отношении реакции изотопного обмена. При высоких температурах активность больших и малых частиц практически совпадает. В области отрицательных температур активность больших наночастиц существенно ниже, и при температуре 77 К частицы размером 4,6 нм более чем на порядок активнее частиц размером 19,4 нм.

Значение удельной каталитической активности в отношении реакции орто-пара конверсии протия как при $T=110$, так и при $T=77$ К не зависит от размера частиц, а реакция протекает с очень низким значением энергии активации ($E \approx 0$ кДж/моль).

Важным результатом, полученным в работе, является то, что значения удельной каталитической активности наночастиц золота в реакции орто-пара конверсии водорода превышают в 40÷400 раз каталитическую активность частиц в отношении реакции изотопного обмена водорода при температуре 77 К. Это свидетельствует о различных механизмах протекания реакций, что даёт возможность предположить появление парамагнитных свойств у наночастиц золота.

Литература:

- [1] Turkevich J., Stevenson P.C., Hillier J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold // Discuss. Faraday Soc. 1951. Vol. 11. P. 55-75.
- [2] Боресков Г.К., Савченко В.И., Городецкий В.В. Влияние адсорбции атомарного водорода на каталитическую активность меди и золота в реакции дейтеро-водородного обмена // Докл. АН СССР. 1969. 189, 537-540.
- [3] Одинцов А.А., Ревина А.А., Боева О.А. Размерный эффект в каталитических свойствах наночастиц золота // Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр./РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2014. – Т. XXVIII. – Вып. 6. – С. 118-121.

Исследование процесса формирования поверхностных титан-алкильных соединений – предшественников активных центров нанесенных титанмагниевого катализаторов полимеризации олефинов

Сукулова В.В., Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

sukulova@catalysis.ru

Титанмагневые катализаторы (ТМК) широко применяются в промышленном производстве полиолефинов (полиэтилена, полипропилена и сополимеров различного состава). Однако ряд вопросов, связанных с механизмом образования и трансформации активных центров этих катализаторов в процессе полимеризации, остается открытым.

Известно, что в качестве активных центров этих катализаторов выступают поверхностные алкильные соединения титана, и реакция роста полимерной цепи протекает путем внедрения олефина по связи титан-алкил в активном центре. В то же время во многих работах [1-2] найдено, что число активных центров составляет небольшую долю от общего содержания титана (<10%) и существенно зависит от состава катализатора и условий полимеризации. Для выяснения возможных причин этого явления могут быть полезны количественные данные о содержании поверхностных титан-алкильных комплексов, образующихся в катализаторе после взаимодействия его с активатором (триэтилалюминием) в отсутствие мономера.

В настоящей работе с помощью радиоактивного монооксида углерода получены данные о числе металл-алкильных связей, образующихся в ТМК различного состава после активации их триэтилалюминием. Было найдено, что это число составляет 50-78% от общего содержания титана в катализаторе, что существенно выше числа активных центров, определяемого в тех же условиях при полимеризации на этих катализаторах (10% от содержания титана). Эти данные коррелируют с данными работы [3], в которой методом ЭПР было найдено, что доля соединений Ti (III) в ТМК после контакта с алюминийорганическим активатором составляет 75%.

Нами исследовано влияние состава катализатора (содержание титана), морфологии частиц катализатора, температуры и времени взаимодействия триэтилалюминия с катализатором на число титан-алкильных связей. Эти данные сопоставлены с числом активных центров (титан-полимерных связей), найденных методом радиоактивного ингибирования при полимеризации этилена на этих катализаторах в аналогичных условиях. Обсуждаются возможные причины наблюдаемых различий между содержанием поверхностных титан-алкильных комплексов, образующихся в отсутствие мономера и числом активных центров в условиях полимеризации.

Литература:

- [1] Liu B., Matsuoka H., Terano M.// Macromolecular Rapid Communications. 2001. V.22. P. 1.
- [2] Zakharov V.A., Bukatov G.D., Barabanov A.A.// Macromolecular Symposia. 2004. V.213. P.19.
- [3] Koshevoy E.I., Mikenas T.B., Zakharov V.A., Shubin A.A., Barabanov A.A.// The Journal of Physical Chemistry C. 2016. V.120. N 2. P.1121.

Сополимеризация пропилена с метилвинилкетонем или его полимеризация в присутствии полилактида – перспективный путь к созданию полипропилена с контролируемой скоростью деструкции

Недорезова П.М.¹, Аладышев А.М.¹, Клямкина А.Н.¹, Чапурина А.В.¹, Монахова Т.В.², Марголин А.Л.², Костюк С.В.³, Пискун Ю.А.³, Юпат Т.С.³

1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

2 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, Москва

3 – Научно-исследовательский институт физико-химических проблем,

Республика Беларусь, Минск

pned@chph.ras.ru

Проблема придания многотоннажным полимерам, таким как полипропилен (ПП), повышенной способности к разложению под действием различных факторов внешней среды занимает важное место в работах по созданию экологически безопасных материалов. Одним из перспективных направлений создания таких материалов является введение в полимерную макромолекулу кислородсодержащих групп, которые повышают способность полипропилена к фото- и термодеструкции.

Современные металлоценовые каталитические системы позволяют проводить сополимеризацию олефинов и кислородсодержащих соединений, давая на выходе сополимер с карбонильными группами, как чередующимися внутри цепи, так и концевыми. Разработан метод модификации ПП малыми добавками карбонильных групп, путем сополимеризации пропилена с метилвинилкетонем (МВК) в среде жидкого пропилена в присутствии высокоэффективных металлоценовых катализаторов, активированных полиметилалюмоксаном (МАО). Выявлено, что заметное внедрение МВК в цепь ПП возможно при проведении сополимеризации на синдиоспецифической каталитической системе $\text{Ph}_2\text{CCpFluZrCl}_2$ / МАО, в то время как на изоспецифической системе *rac*- $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-Me-Ind})_2\text{ZrCl}_2$ / МАО внедрение МВК затруднено. Особенностью новых полимеров, цепи которых несут боковую кетогруппу, является их способность разрушаться под действием дневного света при очень малом (0.02-0.2 мол.%) содержании кетогрупп, когда сополимеры практически сохраняют ценные эксплуатационные свойства ПП. Показано, что введение в полимерную цепь даже малых количеств звеньев МВК приводит к существенному изменению кинетики поглощения кислорода – уменьшается период термоокислительной деструкции и увеличивается максимальная скорость окисления ПП. Методом хемилюминесценции изучено накопление на воздухе при комнатной температуре под действием дневного света пероксильных макрорадикалов в образцах на основе ПП. Под действием дневного света у сополимеров появляется хемилюминесценция, интенсивность которой растет по мере облучения. Достигнутые высокие скорости термо- и фотоокисления полученных сополимеров открывают перспективы контролируемого окисления ПП, необходимого для ускорения его деградации.

На сегодняшний день быстро развивающимся направлением в области создания деградируемых полимеров являются материалы на основе полиэфиров и гидроксикарбоновых кислот, среди которых наиболее перспективным является полиэфир молочной кислоты – полилактид. Полилактид может быть получен в результате полимеризации с раскрытием цикла коммерчески доступных D,L- или L-лактида в присутствии алкоксидов алюминия. В случае иницирования полимеризации D,L-лактида при 130°C в массе триалкоксидом алюминия следующего состава

С1 Удж-03

$\text{Al}(\text{O}(\text{CH}_2)_4\text{OCH}=\text{CH}_2)_3$ полная конверсия мономера достигается за 50 минут, а молекулярная масса синтезированных полиэфиров контролируется соотношением [мономер]/[инициатор]. Были получены образцы поли(D,L-лактида) с молекулярной массой $M_n=10000-15000$ и молекулярно-массовым распределением $M_w/M_n < 1.3$.

Методом *in situ* полимеризации получены композиционные материалы на основе ПП и полилактида, которые содержат в своем составе как инертные, так и деградируемые фрагменты. Полимеризацию пропилена в присутствии полилактида проводили в присутствии как металлоценовых, так и титан-магниевого катализаторов. Изучено влияние типа каталитической системы на характеристики полученных композиций: микроструктуру, теплофизические и механические свойства, а также на особенности термоокисления. Показано, что модификация ПП полилактидом заметно изменяет его устойчивость к воздействию факторов внешней среды.

Работа выполнялась при финансовой поддержке грантов РФФИ-БРФФИ (15-53-04044 Бел_мол_а и X15PM-041).

Сравнительное исследование пероксидного окисления метана, метанола и муравьиной кислоты в присутствии катализаторов Fe-ZSM-5

Болтенков В.В.¹, Таран О.П.^{1,2}, Яшник С.А.¹, Пархомчук Е.В.^{1,3}, Аюшеев А.Б.¹,
Бабушкин Д.Э.^{1,3}, Пармон В.Н.^{1,3}

1 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 - *Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

3 - *Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

vadim_boltenkov@catalysis.ru

Огромные запасы метана на планете, и возможность его воспроизводства (круговорот углерода $\sim 10^9$ тонн в год) [1] делают метан весьма привлекательным сырьем для решения сырьевых и энергетических проблем человечества. Однако молекула CH_4 исключительно инертна (энергия диссоциации связи C-H $105 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$) [2]. Эти факторы делают проблему активации метана одной из важнейших фундаментальных проблем химии [3].

Целью данной работы является выявление влияния морфологии и структуры активных центров цеолитов Fe-ZSM-5 на их каталитические свойства, и в первую очередь, селективность в реакции парциального пероксидного окисления метана в метанол и муравьиную кислоту, а также в процессах пероксидного окисления интермедиатов данной реакции (муравьиной кислоты и метанола).

В работе использовались катализаторы, различающиеся по своей морфологии: наноразмерный, микроразмерный и коммерческий массивный, до и после активации каталитически активных центров раствором щавелевой кислоты.

Константы скорости первого порядка и TOF при 50°C для разложения H_2O_2 при отсутствии субстрата в присутствии свежих катализаторов увеличиваются в ряду: Микроразмерный < Наноразмерный < Коммерческий. Активация щавелевой кислотой привела к увеличению TOF для всех катализаторов, что может объясняться превращением низко-активных изолированных катионов Fe в активные $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -подобные кластеры.

Основными продуктами окисления метана являются метанол, муравьиная кислота и CO_2 . TOF варьируется от 22 до 338 ч^{-1} и увеличивается в ряду: Наноразмерный < Микроразмерный < Коммерческий, как для активированных, так и для не активированных образцов. Для всех катализаторов наблюдается увеличение TOF после активации щавелевой кислотой, причем для коммерческого катализатора более чем в два раза (от 140 до 338 ч^{-1}). Для всех образцов после активации, приводящей к формированию дополнительных FeO_x -центров (по данным ЭСДО) и увеличению общей кислотности, характерно снижение селективности по CO_2 и метанолу, при одновременном существенном увеличении селективности по муравьиной кислоте.

Для проверки гипотезы о различных маршрутах образования продуктов окисления метана, были проведены эксперименты по окислению метанола и муравьиной кислоты в атмосфере аргона на наиболее активных в окислении метана коммерческом и коммерческом активированном образцах, а также по окислению метана в присутствии метанола и муравьиной кислоты.

Наблюдается существенное влияние субстрата на конверсию H_2O_2 . TOF (H_2O_2) при окислении субстратов в атмосфере аргона увеличивается в ряду метан < муравьиная кислота < метанол, при этом ее значения варьируется от 950 ч^{-1} до 2550 ч^{-1} для коммерческого и от 1400 ч^{-1} до 3190 ч^{-1} для коммерческого активированного катализаторов. Можно сделать предположение, что в разложении H_2O_2 и адсорбции CH_4 участвуют одни и те же Fe-содержащие центры, как и для In- и Zn-содержащими ZSM-5 [4, 5]. В качестве второй причины понижения TOF (H_2O_2) в присутствии метана можно выделить изменение

маршрута разложения H_2O_2 с радикального (Fenton) на гетеролитический. В первом случае, образование $\text{OH}\cdot$ и $\text{HOO}\cdot$ радикалов инициируется $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ионами [6], во втором случае феррил-ионы FeO^{2+} способны к окислению субстрата [7].

Следует отметить, что в реакции окисления муравьиной кислоты в присутствии метана муравьиная кислота не расходуется, а напротив, накапливается; ее количество увеличивается с 4.00 ммоль до 6.70 и 5.11 ммоль для коммерческого и коммерческого активированного цеолитов, соответственно. Для коммерческого активированного катализатора количество HCOOH , образующейся в результате окисления метана в присутствии муравьиной кислоты, несколько ниже, чем для не активированного катализатора, что, вероятно, связано с более высокой активностью первого в окислении муравьиной кислоты до CO_2 , как показали эксперименты по окислению HCOOH в аргоне. Отметим, что количества HCOOH , образующейся на коммерческом цеолите в реакции окисления метана в присутствии метанола, превышают количества кислоты, образующейся в опытах по окислению метана и метанола в среде аргона. Однако количество метанола, образующегося в экспериментах по окислению метана в присутствии муравьиной кислоты, сопоставимо с его количеством, образующимся в экспериментах по окислению метана, и слабо зависит от состава катализатора.

Как и в случае пероксидного окисления метана, в реакции окисления метанола большая селективность по отношению к HCOOH наблюдалась для коммерческого активированного цеолита. По отношению к CO_2 , напротив, большую селективность проявил коммерческий катализатор. Однако коммерческий активированный катализатор обладал большей активностью в реакции пероксидного окисления HCOOH до CO_2 по сравнению с коммерческим. Таким образом, активация катализаторов путем обработки в растворе щавелевой кислоты оказывает одинаковое влияние на селективность катализатора в реакциях окисления метана и метанола. Окисление метанола, образующего в реакции окисления метана и добавленного в реакционный раствор, протекают по одному маршруту. В то время как, маршруты окисления муравьиной кислоты, образующейся в реакции окисления метана и добавленной в реакционный раствор, отличаются.

Полученные результаты продемонстрировали, что активность и селективность катализаторов по реакционным продуктам (метанол, муравьиная кислота и диоксид углерода) зависят от трех ключевых факторов: площади внешней поверхности/размера кристаллитов, количества Бренстедовских кислотных центров и количества/размера оксидных кластеров Fe. Активация всех катализаторов щавелевой кислотой привела к снижению селективности окисления метана по диоксиду углерода и метанолу при одновременном увеличении селективности по муравьиной кислоте, что вероятно связано с увеличением количества олигомерных оксидных кластеров Fe и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -подобных частиц и увеличением общей кислотности катализаторов. Метан и муравьиная кислота превращаются преимущественно по гетерогенному маршруту, при этом активный центр образуется через взаимодействие биядерные и олигомерные оксо-кластеры ионов Fe с H_2O_2 . В случае окисления метанола преобладает радикальный механизм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 14-13-01155 Российского научного фонда.

[1] Thauer R.K. // *Angew. Chem.* 2010. № 49. С. 6712–6713.

[2] Blanksby S.J., Ellison G.B. // *Chem. Res.* 2003. № 36, С. 255

[3] Шилов А.Е., Штейман А.А. // *Усп. Химии.* 2012. № 81. С. 291–316.

[4] Arzumanov S.S., Moroz I.B., Freude D., Haase J., Stepanov A.G. // *J. Phys. Chem. C.* 2014. № 118. С. 14427–14432.

[5] Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Luzgin M.V., Stepanov A. G., Parmon V.N. // *J. Phys. Chem. C.* 2015. № 119. С. 24910–24918.

[6] Sychev A.Ya., Isak V.G. // *Rus. Chem. Rev.* 1995. № 64. С. 1105–1130.

[7] Sorokin A.B., Kudrik E.V., Alvarez L.X., Afanasiev P., Millet J.-M.M., Bouchu D. // *Catal. Today* 2010. № 157. № 149–154.

Гомогенное и гетерогенное каталитическое винилирование ацетиленовых спиртов

Зиядуллаев О.Э., Отамухамедова Г.К., Узехбергенов А.А.

Ташкентский химико - технологический институт, Ташкент, Узбекистан
bulak2000@yandex.ru

В составе молекул ароматических ацетиленовых спиртов (ААС) помимо ароматического цикла и тройной связи имеется гидроксильная группа, содержащая подвижный атом водорода, который является ответственным за реакцию винилирования ароматических ацетиленовых спиртов 2-метил-4-фенилбутин-3-ол-2, 3-метил-1-фенилпентин-1-ол-3, 3-этил-1-фенилгексин-1-ол-3, 3-этил-1-фенилпентин-1-ол-3, 3,4-диметил-1-фенилпентин-1-ол-3, 3,4,4-триметил-1-фенилпентин-1-ол-3, 2,4-дифенил-бутин-3-ол-2 и 1-фенилгексен-4-ин-1-ол-3 ацетиленом в различных условиях.

Процесс проведен в растворах ДМСО и ДМФА в интервале 4-10 ч при температуре 80-140 °С в присутствии NaOH и KOH. При проведении винилирования в растворе ДМСО процесс оказался селективнее, чем в ДМФА. ДМСО считается полярным апротонным растворителем, он положительно влияет на проведение нуклеофильных реакций.

При винилировании ААС при оптимальных условиях в растворе ДМСО в присутствии катализатора KOH, в течение 8 ч наблюдался высокий выход образующихся виниловых эфиров (ВЭ) ААС, а дополнительные вещества, в том числе и смолообразные продукты образуются с низким выходом.

Изучена реакция ААС с ацетиленом в гомогенных условиях при участии высокоосновной каталитической системы MeOH-CsF-ДМСО (Me- Li, Na, K).

Анализ полученных данных показывает, что выходы ВЭ ААС среди выбранных каталитических систем располагаются в следующем ряду: LiOH·CsF < KOH·CsF < NaOH·CsF; при повышении температуры от 80 до 120 °С наблюдается значительное повышение их выходов.

Изучен процесс синтеза ВЭ ААС гетерогенным способом. Изучено влияние природы катализаторов и мольного соотношения исходных реагентов. При этом в качестве катализатора использовались NaOH/Сактив и KOH/Сактив. Реакцию проводили в течении 3 ч при 200 °С.

Процесс взаимодействия ААС и ацетилена при их соотношении 1:3 проводили при 200 °С в течении 3 ч. С увеличением количества KOH в системе наблюдалось увеличение количества алкоголята калия, который образовывал активную форму катализатора, которая взаимодействуя с ацетиленом образовывала эфир с высоким выходом и при этом количество смолистых веществ уменьшалось. При количестве KOH 10-20 масс.% выходы ВЭ резко возрастали, далее в интервале 25-30 масс.% выходы образующихся продуктов заметно не изменялись.

Определены преимущества гетерогенного каталитического синтеза по сравнению с гомогенным; следует отметить, что гетерогенный каталитический синтез ВС ААС экономически дешевле, экологически безопасен и при этом выход побочных продуктов существенно уменьшается.

Исследование кинетических особенностей реакций гидродесульфуризации легкого газойля каталитического крекинга

Максимов Н.М., Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Роганов А.А.

*Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Самарский государственный технический
университет», Самара*
maximovnm@mail.ru

На современных заводах с каждым годом увеличивается глубина переработки нефти посредством увеличения числа процессов вторичной переработки. Одним из продуктов этих процессов являются легкие газойли – дополнительное сырье для процесса гидроочистки с целью производства дизельных топлив.

Химический состав газойлей вторичного происхождения существенно отличается от прямогонных дизельных фракций. Так, в лёгком газойле каталитического крекинга (ЛГКК) наблюдается высокое содержание полициклических ароматических углеводородов и олефинов. Содержание серы может достигать 1,3 % масс., и большая часть соединений серы представлена трудноудаляемыми серосодержащими соединениями тиофенового ряда.

В связи с углублением переработки нефти в смесевом сырье процесса гидроочистки дизельных фракций растёт доля прежде всего ЛГКК, изменяются характеристики этого сырья, что отражается на результатах процесса гидроочистки [1]

Кинетическое описание реакций гидродесульфуризации (ГДС) ЛГКК полезно для выбора оптимального режима ведения процесса. Описание приготовления и испытания катализаторов приведено в [2]. В литературе для описания экспериментальных данных ГДС дизельных фракций используют различные кинетические уравнения (табл. 1).

Таблица 1. Уравнения для обработки результатов реакции ГДС

№	Кинетическое уравнение	Источник
1	$-r = kC_s$	[3]
2	$-r = kC_s^n$	[4]
3	$-r = k \frac{C_s}{1 + KC_s}$	[5]
3а	$-r = k \frac{C_s^n}{1 + KC_s^n}$	-
4	$-r = k_1 \frac{K_{ДБТ} P_{ДБТ}}{1 + K_{ДБТ} P_{ДБТ} + K_{H_2S} P_{H_2S}} \cdot \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{1 + K_{H_2} P_{H_2}} + k_2 \frac{P_{ДБТ} P_{H_2}}{1 + K_{ДБТ} P_{ДБТ}}$	[5]
5	$-r = \frac{k K_{ДБТ} K_{H_2} P_{ДБТ} P_{H_2}}{(1 + K_{ДБТ} P_{ДБТ} + K_{H_2S} P_{H_2S})(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$	[5]
6	$-r = k \frac{K_{ДБТ} P_{ДБТ}}{1 + K_{ДБТ} P_{ДБТ} + K_{прод} P_{прод}} \cdot \frac{K_{H_2} P_{H_2}}{(1 + K_{H_2} P_{H_2})}$	[5]

Для ответа на вопрос о применимости данных кинетической моделей в случае реакции ГДС ЛГКК в условиях гидроочистки проводился эксперимент при

фиксированных температурах и разных объемных скоростях подачи сырья. Концентрация превращаемого вещества принималась концентрация серы (% масс.). Для оценки влияния концентрации в системе (адсорбционный член кинетического уравнения) на протекание реакции (в модели Ленгмюра-Хиншельвуда) использовалась разность начальной и конечной концентраций серы в исходной фракции и гидрогенезате, соответственно, и вычислялось количество H_2S .

Как следует из полученных данных, адекватное описание реакции ГДС ЛГКК возможно при использовании модели Ленгмюра-Хиншельвуда 1,5-порядка. Адекватность полученной модели была дополнительно проверена при гидроочистке ЛГКК на более высоких объемных скоростях подачи сырья, что гарантировало протекание реакции с конверсией по сераорганическим соединениям менее 80%. В результате обработки данных в выбранной модели были определены константы скорости реакции ГДС при различных температурах и энергии активации (табл. 2).

На основе рассчитанных значений констант скорости реакции и значений температур, соответствующих им, были рассчитаны наблюдаемые энергии активации реакций процесса гидродесульфуризации ЛГКК. В литературе наблюдаемая энергия активации реакций ГДС ДФ в зависимости от состава и условий проведения процесса варьируется в интервале от 14 до 41 ккал/моль (от 58,66 до 171,79 кДж/моль) [5]. Полученные значения наблюдаемых энергий активации реакций ГДС ДФ согласуются с представленными в литературе.

Таблица 2. константы скорости реакции ГДС при различных температурах и энергии активации

Катализатор	Константа скорости реакции при температуре, % масс. ^{-0,5} ·ч ⁻¹				Наблюдаемая энергия активации, кДж/моль
	300°C	320°C	340°C	360°C	
Co- Mo/Al ₂ O ₃	5,10	12,59	23,21	42,46	106
Ni-W/Al ₂ O ₃	2,55	6,54	12,68	27,19	119

Как следует из представленных данных, Co-Mo/Al₂O₃ катализатор активнее Ni-W/Al₂O₃ в реакциях гидродесульфуризации во всем температурном интервале.

Работа выполнена в рамках реализации программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", соглашение № 14.577.21.0173 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0173).

Литература:

- [1] М.В. Самсонов, А.А. Роганов, А.В. Моисеев, Н.М. Максимов, Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин. // Сборник трудов XIII Международной научно-практической конференции АШИРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ, 2016. Т.1, С 290-293.
- [2] М.В. Самсонов, А.А. Роганов, А.В. Моисеев, Н.М. Максимов, Н.Н. Томина, А.А. Пимерзин. // Сборник трудов XIII Международной научно-практической конференции АШИРОВСКИЕ ЧТЕНИЯ, 2016. Т.1, С 293-295.
- [3] Andari M., Abuseedo F., Stanislaus A., et.al. Kinetics of individual sulfur compounds in deep desulfurization of Kuwait diesel oil // Fuel. – 1996. – V. 75.– P. 1664–1670.
- [4] Ancheyta J., Angeles M.J., Macias M., et. al. Changes in apparent reaction order and activation energy in the hydrodesulfurization of real feedstocks // Energy Fuels. – 2002. – V. 16. – P. 189–193.
- [5] Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S. Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production // Catal. Today. – 2010. – V. 153. – P. 1–68.

Влияние морфологии цеолита MF1 на его каталитические свойства в реакции гидроксирования фенола закисью азота

Пирютко Л.В. Иванов Д.П., Харитонов А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
divan@catalysis.ru

Получение дигидроксибензолов (ДГБ) путем газофазного гидроксирования фенола закисью азота на цеолитных катализаторах может рассматриваться как альтернатива существующим процессам получения гидрохинона и пирокатехина [1]. На цеолитах структуры MF1 реакция протекает с высокой селективностью по ДГБ (около 90%). Некоторые закономерности протекания этой реакции достаточно подробно изучены [1,2]. Установлено, что изомерный состав получаемых ДГБ зависит от Бренstedовской кислотности цеолитного катализатора и легко варьируется путем изменения условий термодаровой обработки цеолита.

Активность цеолитов в этой реакции, также как и гидроксирование бензола закисью азота, связывают с присутствием так называемых α -центров, которые формируются из атомов примесного или специально введенного железа в ходе высокотемпературной активации образцов [3]. В виду того, что α -центры локализованы в микропористом пространстве цеолита, степень их доступности для молекул реагентов может оказаться существенным фактором, влияющим на каталитические свойства цеолита. Уменьшению диффузионного пути реагентов и продуктов реакции, очевидно, будет способствовать использование цеолитов с минимально возможным размером кристаллов. Заранее трудно предположить, как это скажется на формировании и функционировании активных центров. Настоящая работа позволяет определить роль морфологии цеолита, а именно размера кристаллитов, в реакции гидроксирования фенола закисью азота.

Для синтеза цеолитов с минимальным размером кристаллитов (0.1-0.5 мкм) CZ-1, CZ-2 и CZ-3, был применен, так называемый, коллоидный метод синтеза [4]. Крупные кристаллы цеолитов Z-1, Z-2 и Z-3 от 0.5 мкм до 3 мкм синтезировали традиционными методами гидротермального синтеза из алюмосиликатного геля в водной среде. Все цеолиты имели Si/Al = 50 и содержали 0,03-0,05 масс. % железа, что обеспечило концентрацию активных центров, достаточную для протекания основной реакции, при этом дальнейшего окисления ДГБ практически не происходило. Основные физико-химические характеристики катализаторов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства MF1 цеолитов

Образец	Размер кристаллитов, мкм	Степень кристалличности, %	Текстурные характеристики					
			XRD	Адс. N ₂	A _{вн} , м ² /г	A _{внеш} , м ² /г	V _μ , см ³ /г	V _Σ , см ³ /г
CZ-1	0.2-0.5	94	75	354	70	0.120	0.368	0.20
CZ-2	0.2-0.5	86	96	366	67	0.155	0.312	0.13
CZ-3	0.2-0.5	85	93	360	65	0.150	0.300	0.12
Z-1	0.5-1.0	100	100	429	68	0.161	0.264	0.104
Z-2	1.0-2.0	90	91	362	80	0.146	0.311	0.15
Z-3	2.0-3.0	95	84	298	10	0.135	0.186	0.05

С1 Удж-07

Результаты тестирования катализаторов в реакции гидроксирования фенола закисью азота приведены в таблице 2. Видно, что наибольшую активность и селективность по ДГБ проявляют хорошо окристаллизованные цеолиты Z-1 и Z-2, приготовленные классическим методом гидротермального синтеза. В ходе 10 часовых экспериментов активность этих образцов падает соответственно до 26% и 27 % от первоначальной. Катализаторы, приготовленные из коллоидного раствора менее активны, но их стабильность сопоставима с цеолитами, приготовленными традиционными методами. Цеолит с преобладающим размером кристаллитов от 2 до 3 мкм продемонстрировал сравнительно невысокую начальную активность, которая в ходе стандартного эксперимента упала более чем в 2 раза. Такая низкая стабильность образцов такого рода вполне объяснима, длительное пребывание продуктов реакции в микропористом пространстве цеолита способствует образованию предшественников кокса как с участием кислотных центров цеолита, так и с участием железосодержащих α -центров.

Таблица 2. Каталитические свойства MFI цеолитов различной морфологии в реакции окисления фенола закисью азота (475 °С, PhOH/N₂O/He= 30/3/67, время контакта 1 с, 1 г катализатора)

Образец	Производительность по ДГБ, (ммол/г·ч)		N ₂ O параметры, %		PhOH параметры, %	Параметр дезактивации, %
	Pr _{1 час}	Pr _{средняя}	X _{N2O}	S _{DHB (N2O)}	S _{DHB (PhOH)}	D (Pr _{10 ч} /Pr _{1 ч})
CZ-1	2.98	2.69	63	94	90	20
CZ-2	2.55	1.99	55	86	90	34
CZ-3	2.48	1.96	62	77	84	37
Z-1	3.44	3.00	71	94	91	26
Z-2	3.75	3.46	89	86	90	27
Z-3	2.68	1.77	52	84	85	54

Таким образом, показано, что размер кристаллов цеолита от 0.5 до 1.0 мкм (Z-1) является оптимальным для данной реакции. Более мелкие первичные кристаллы демонстрируют более высокую стабильность, но проигрывают в производительности по ДГБ. И, наоборот, объемные первичные кристаллы от 2 до 3 мкм (Z-2) быстрее дезактивируются, при близкой по сравнению с другими образцами начальной производительности по ДГБ. В докладе будут проанализированы причины различий в каталитических свойствах, в том числе и разной степени дезактивации, цеолитов различной морфологии. Будет обсуждена возможность формирования и закономерности функционирования активных центров в цеолитных кристаллитах разных размеров (от 0,1 до 3 мкм).

Благодарность: Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект № 0303-2016-0006).

Литература:

- [1] Ivanov D.P., Pirutko L.V., Panov G.I. // Appl. Catal. 2012. V.415-416. P. 10-16.
- [2] Иванов Д.П., Харитонов А.С., Пирутко Л.В. // Катализ в промышленности 2015. №4. т.15. с 30-36.
- [3] Hensen E.J.M., Zhu Q., Hendrich M.M.R.M., Overweg A.R., Kooyman P.J., Sychev M.V., van Santen R.A. // J. Catal. 2004. V.221. P. 560.
- [4] Persson A.E., Schoeman B.J., Sterte J., Otterstedt J.-E., Zeolites 1995. V.15. P.611.

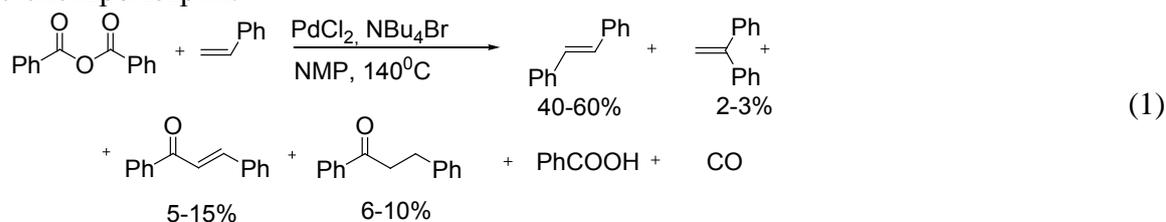
Операндо исследование процессов превращения катализатора за пределами каталитического цикла реакции арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот

Ларина Е.В., Курохтина А.А., Ярош Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф.

Иркутский государственный университет, химический факультет, Иркутск
aschmidt@chem.isu.ru

Реакция сочетания алкенов с ангидридами ароматических кислот, представляющая собой модификацию известной реакции Хека, является чрезвычайно перспективным направлением исследований на стыке катализа и синтетической органической химии. Тем не менее, исследования механизма функционирования каталитических систем этого процесса крайне ограничены. Так, палладия в ходе этой реакции изучалось всего в двух работах [1, 2], при этом в обоих использовались фосфинсодержащие каталитические системы.

Нами было проведено *операндо* исследование количества окисленного палладия, образующего в ходе реакции арилирования стирола ангидридом бензойной кислоты (1) в присутствии «безлигандной» каталитической системы на основе PdCl₂ с добавками NBu₄Br с помощью одновременного применения *in situ* УФ-спектроскопии и хромато-масс-спектрометрии.



Было установлено, что начальный период реакции, характеризующийся максимальной каталитической активностью, сопровождается ростом концентрации ацидокомплекса [PdBr₄]²⁻ в растворе (в зависимости от условий проведения процесса в форму [PdBr₄]²⁻ переходит до 90% загружаемого в систему палладия). Дальнейшее падение каталитической активности сопровождается лишь незначительным снижением концентрации [PdBr₄]²⁻ в растворе. Из кинетических кривых, описывающих зависимости концентрации субстрата (стирола) и [PdBr₄]²⁻ от времени, очевидно, что образование последнего является маршрутом дезактивации катализатора, поскольку при его больших концентрациях каталитическая активность снижается. Эти результаты согласуются с предположением о каталитической активности соединений Pd(0), и позволяют предложить направление повышения эффективности существующих каталитических систем, заключающееся в применении соединений-восстановителей окисленного палладия.

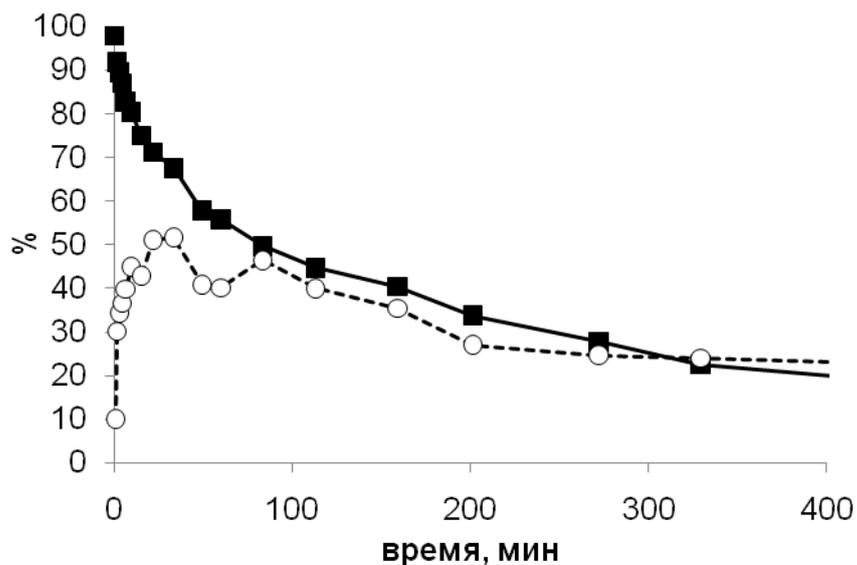


Рис.1. Изменение количеств стирола (сплошная линия) и $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ (пунктирная линия) (проценты от максимально возможной концентрации в условиях реакции) в ходе реакции стирола с ангидридом бензойной кислоты при использовании каталитической системы $\text{PdCl}_2\text{-NBu}_4\text{Br}$.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00062).

Литература:

- [1] Jutand A., Negri S., de Vries J. G. // Eur. J. Inorg. Chem. 2002. N. 7. P.1711.
 [2] Шмидт А.Ф., Смирнов В.В. // Кинетика и катализ. 2002. Т. 43. № 2. С. 215.

Исследование окислительно-восстановительных свойств поверхности катализаторов на основе Rh/CeO_x

Кибиc Л.С.^{1,2}, Кардаш Т.Ю.^{1,2}, Деревянникова Е.А.^{1,2}, Стонкус О.А.^{1,2},
Славинская Е.М.^{1,2}, Боронин А.И.^{1,2},

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск

kibis@catalysis.ru

Анализ окислительно-восстановительных (редокс) свойств активных центров катализаторов – один из ключевых аспектов при изучении механизмов каталитических реакций. В данной работе было проведено исследование свойств катализаторов Rh/CeO_x в ходе их восстановления монооксидом углерода и реокисления молекулярным кислородом.

Катализаторы Rh/CeO_x (8 вес.% Rh) были получены методом соосаждения нитратов родия и церия с последующей прокалкой при температурах 450⁰С, 800⁰С и 1000⁰С. Физико-химические свойства образцов были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Каталитическая активность и реакционная способность кислорода катализатора были изучены методами температурно-программируемой реакции CO+O₂ (ТПР-CO+O₂) и температурно-программируемого восстановления в СО (ТПР СО), соответственно. Контроль зарядовых состояний поверхности образцов в ходе восстановления СО и реокисления O₂ проводился методом РФЭС без переноса образцов через атмосферу непосредственно в камерах фотоэлектронного спектрометра VG ESCALAB HP.

Полученные для образцов Rh/CeO_x данные методов ПЭМ, РФА и РФЭС указывают на образование совместного твердого раствора Rh_xCe_{1-x}O_{2-δ}, в котором частицы Rh³⁺ замещают ионы Ce⁴⁺ в решетке CeO₂. При увеличении температуры прокаливания до 1000⁰С согласно данным методов РФА и ПЭМ происходит частичное выделение оксида родия в виде фаз Rh₂O₃ и β-Rh₂O₃, при этом определенное количество твердого раствора родия в оксиде церия сохраняется.

Данные о каталитической активности образцов в реакции окисления СО представлены на Рис. 1.

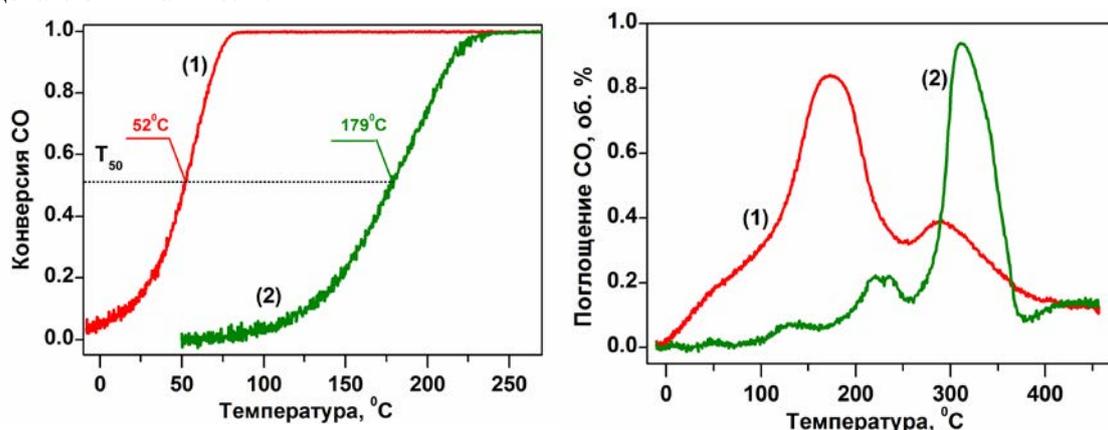


Рис. 1. (а) Данные ТПР CO+O₂ и (б) ТПР СО для образцов, прокаленных при (1) 450⁰С, (2) 1000⁰С.

Для образца, прокаленного при 450⁰С, активность в реакциях ТПР СО+О₂ и ТПР СО наблюдается уже при температуре 0⁰С, при этом температура 50% конверсии СО (Т₅₀) составила 52⁰С. При увеличении температуры прокаливания активность в области низких температур снижается, Т₅₀ возрастает до 179⁰С. Количество поглощенного СО в ходе реакции восстановления значительно превышает количество кислорода, необходимое для полного восстановления оксида родия Rh₂O₃, что указывает на участие кислорода решетки оксида церия в реакции восстановления.

Спектры Rh3d показывают, что при взаимодействии с СО при температуре 450⁰С происходит практически полное восстановление ионов Rh³⁺ до металлического состояния (E_{св}(Rh3d_{5/2})~307.3-307.5 эВ) для образцов, прокаленных как при 450⁰С, так и при 1000⁰С (Рис. 2, кр. (2)). Последующее взаимодействие с молекулярным кислородом приводит к реокислению образцов (Рис. 2, кр. (3)) Для образца, прокаленного при 450⁰С, наблюдается эффективное реокисление поверхности (~50%) в исходное состояние твердого раствора Rh_xCe_{1-x}O_{2-δ}. При этом происходит окисление мелких металлических частиц родия с формированием Rh_n^{δ+} форм (E_{св}(Rh3d_{5/2})=307.9 эВ). Для образца, прокаленного при 1000⁰С, воздействие О₂ приводит к менее значительному реокислению (~25%), большая часть поверхности остается в виде частично заряженных частиц родия Rh_n^{δ+}.

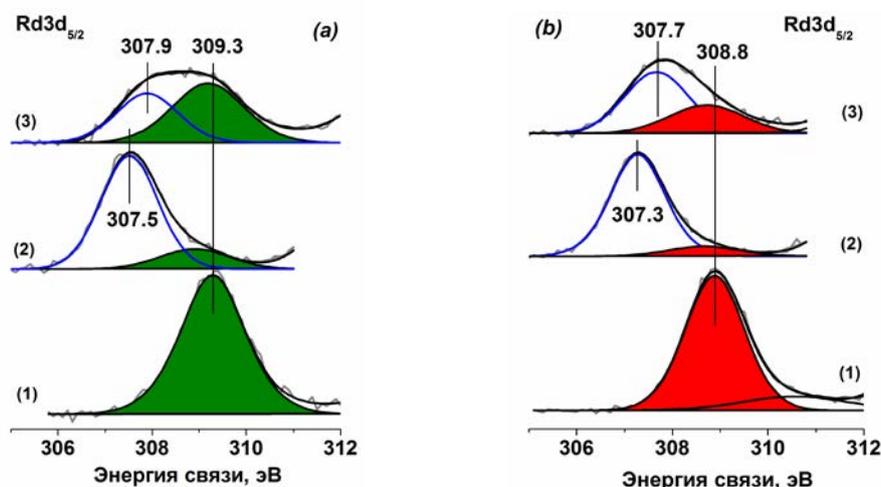


Рис. 2. Спектры Rh3d_{5/2} для образцов, прокаленных (а) 450⁰С и (б) 1000⁰С. (1) Исходные образцы, (2) образцы, восстановленные СО при 450⁰С (3) образцы, окисленные молекулярным кислородом при комнатной температуре.

Данные метода РФЭС и ТПР СО показывают, что для образцов, прокаленных при температуре 450⁰С, редокс переход Rh_n^{δ+}↔Rh³⁺ протекает легко, вследствие высокой подвижности кислорода поверхности и объема. В случае хорошо окристаллизованного образца, прокаленного при 1000⁰С, эти процессы менее эффективны, что приводит к снижению каталитической активности. Зависимость каталитических характеристик от окислительно-восстановительных свойств системы позволяет предположить, что окисление СО происходит по механизму Марса-ван Кревелена.

Авторы выражают благодарность Ивановой А.С. и Карасюк Н.В. за помощь в синтезе образцов. Работа выполнена в рамках проекта базового бюджетного финансирования № V.44.1.15 программы СО РАН V.44.1. Кибис Л.С. благодарна Министерству Образования и Науки РФ за частичную поддержку работы в рамках Президентского гранта МК-6911.2016.3.

Ru-промотированные кобальт-алюминиевые катализаторы синтеза Фишера-Тропша

Кунгурова О.А.^{1,2}, Штерцер Н.В.¹, Чермашенцева Г.К.¹, Водянкина О.В.², Хасин А.А.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Томский государственный университет, Томск

olya-sky@inbox.ru

Промотирование Co-Al₂O₃ катализаторов синтеза Фишера-Тропша малыми количествами рутения приводит к снижению характерной температуры восстановления кобальта на 100–150 °С, а также к повышению начальной активности катализатора с сохранением селективности по C₅₊ продуктам при проведении одинаковых условий восстановительной активации перед каталитическими испытаниями (температура, время изотермического режима одинаковые) [1].

Целью работы было сравнить каталитические свойства промотированных рутением и непромотированных Co/δ-Al₂O₃ катализаторов в синтезе Фишера-Тропша после их активации в условиях, позволяющих достичь восстановления сравнимой доли кобальта, и выявить роль рутения непосредственно в каталитической реакции синтеза Фишера-Тропша.

Кобальт-алюминиевый катализатор Co-Al готовили методом нанесения-осаждения в условиях гидролиза мочевины (DPU) [2]. Массовая доля Co – 9.5 %. Промотирование просушенного при 70 °С Co-Al катализатора проводили пропиткой водными растворами комплекса *гран*-Ru(NO)(NH₃)₂(NO₃)₃ по влагоемкости с концентрациями, соответствующими 0.2, 0.5 и 1.0 мас. % Ru в образце. Катализаторы обозначили как Co-Ru(0.2)Al, Co-Ru(0.5)Al и Co-Ru(1.0)Al.

Методы исследования катализаторов: низкотемпературная адсорбция азота, ТГ, РФА, ИК, РФЭС, ПЭМ, СЭМ. Каталитические испытания проводили в однорядном трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора при давлении 2.1 МПа, температуре 190 °С, состав реакционной смеси H₂:CO:N₂ = 6:3:1, скорость подачи реакционной смеси = 3 нл г_{кат}⁻¹ час⁻¹. Каталитическую активность образцов измеряли при степени превращения СО, равной 8-10%. Перед каталитическими испытаниями проводили активацию катализаторов в проточном реакторе: вначале при температурах 300–350 °С в среде Ar в течение 1.5 часов, затем – в среде 100% водорода в течение 4 часов при температурах, которые были выбраны из данных термического анализа (максимумы на ДТГ-профилях, соответствующие максимальной скорости превращения и обозначенные как характерная температура восстановления, T_{хар}, табл. 1).

Показано, что в оксидных предшественниках кобальт входит в состав шпинелеподобной фазы Co_{3-x}Al_xO₄, содержащей примесные анионы CO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻, а также NO у промотированных образцов, относящиеся к продукту термолита предшественника Ru. Средние размеры кристаллитов Co_{3-x}Al_xO₄ находятся в диапазоне 5-10 нм. С увеличением содержания рутения в катализаторе в процессе восстановления температурная область формирования металлической фазы снижается значительно (более чем на 150 °С).

После восстановительной активации катализаторов в условиях, позволяющих достичь сравнимой доли металлического кобальта, селективность промотированных катализаторов оказалась выше в отношении образования α-олефинов и высокомолекулярных углеводородов без заметного снижения активности катализаторов (табл. 1). При этом в катализаторах, содержащих 0.5-1.0 масс.% Ru, часть рутения образует отдельные ультрадисперсные частицы металлического рутения с размером около 1 нм, локализованные на поверхности оксида-носителя.

С1 Удж-10

Таблица 1. Каталитические характеристики катализаторов в реакции Фишера-Тропша при 190 °С, давлении 2.1 МПа, составе смеси $\text{H}_2:\text{CO}:\text{N}_2 = 6:3:1$, скорости подачи реакционной смеси $3 \text{ нл г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ час}^{-1}$

катализатор	Co-Al	Co-Ru(0.2)Al	Co-Ru(0.5)Al	Co-Ru(1.0)Al
$T_{\text{хар}}$, °С	533	383	300	267
$T_{\text{восст H}_2}$, °С	500	350	330	330
X_{CO} , %	10.5	8.2	8.3	10.4
W_{CO} , ммоль/ $\text{г}_{\text{кат}}/\text{ч}$	4.3	3.5	3.4	4.3
$S(\text{CH}_4)$, % С	10.0	9.5	9.3	9.9
$S(\text{C}_{5+})$, % С	78	77	79	79
C_3 =/-	1.5	3.0	2.6	2.5
C_{10} =/-	0.22	0.18	0.15	0.17
Параметр $\alpha_{\text{АШФ}}$ *	0.89	0.93	0.93	0.94

Однако данные каталитических испытаний свидетельствуют, что эти частицы не проявляют заметной активности в синтезе Фишера-Тропша. Декорирующий поверхность частиц металлического кобальта оксидный слой также значительно обогащен рутением. В катализаторе Co-Ru(0.2)Al преобладающая часть рутения входит в состав частиц металлического кобальта. Несмотря на то, что сплав рутения и кобальта сегрегирует с обогащением поверхности кобальтом, присутствие рутения в металлических частицах и, возможно, в декорирующем оксидном слое, оказывает заметное влияние на селективность катализаторов.

Авторы выражают благодарность д.х.н. В.А. Емельянову за предоставление комплекса рутения, к.ф.-м.н. С.В. Черепановой, д.х.н. Е.А. Паукштису, к.ф.-м.н. А.А. Сараеву, к.ф.-м.н. В.В. Каичеву и к.ф.-м.н. Е.Ю. Герасимову за проведение физико-химических исследований катализаторов и помощь в работе. Работа выполнена при поддержке проекта Гос. задания № V.45.3.6.

Литература:

- [1] G. Jacobs, P.M. Patterson, Y. Zhang, T. Das, J. Li, B.H. Davis, Appl. Catal. A Gen. 2002. 233. P. 215–226.
 [2] I.I. Simentsova, A.A. Khassin, G.A. Filonenko, O.A. G.K. Chermashentseva, Bulavchenko, S.V. Cherepanova, T.M. Yurieva, Russ. Chem. Bulletin. 2011. 60. P.1827-1834

Влияние соединений Cu и Zn на структуру и свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования легких парафинов

Мерк А.А., Салаев М.А., Водянкина О.В., Мамонтов Г.В.

Томский государственный университет, Томск
merk_a@rambler.ru

Дегидрирование насыщенных углеводородов (парафинов) в олефиновые углеводороды является одним из важнейших каталитических процессов нефтепереработки. С₃-С₅ олефины, в частности, изобутилен, широко используются в производстве синтетических каучуков, пленок, волокон, высокоактивных добавок к топливам, пластических масс. Постоянный рост потребления олефиновых мономеров объясняется широким применением полимерных материалов.

Для процесса дегидрирования парафиновых С₄-С₅ углеводородов широко известно применение оксиднохромовых катализаторов, нанесенных на различные носители, в частности Al₂O₃. Одним из основных недостатков процесса является образование продуктов углеотложения на поверхности катализатора в жестких условиях эксплуатации (высокие температуры, восстановительная среда), приводящее к его быстрой дезактивации.

Для решения этой и других проблем катализаторов распространено использование щелочных и щелочноземельных металлов в качестве модификаторов, необходимых для повышения селективности и стабильности.

Кроме того, в ряде патентных и научно-технических источников в качестве модификаторов описано использование соединений Cu и Zn [1-6]. Однако, влияние последних на структуру поверхности и состояние активного компонента оксиднохромовых катализаторов изучены мало. В связи с этим актуальным является рассмотрение данных модификаторов более подробно.

Цель данной работы заключалась в изучении влияния модификаторов на основе соединений меди и цинка на состояние активного компонента и свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования изобутана в изобутилен.

Методом последовательной пропитки была приготовлена серия модифицированных соединениями меди и цинка алюмооксидных носителей и оксиднохромовых катализаторов на их основе. В качестве предшественника носителя использовали активированный оксид алюминия, модификаторов – Cu(NO₃)₂*3H₂O и Zn(NO₃)₂*6H₂O. В качестве предшественников активного компонента и щелочного промотора выступили соответственно CrO₃ и KNO₃.

Синтезированные носители и катализаторы на их основе, были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота (-196 °С), РФА, H₂-ТПВ и ЭСДО. Каталитические свойства полученных систем исследовали в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен. Испытания проводили в кинетическом режиме со стационарным слоем катализатора при температуре 540 °С. Длительность эксперимента составила 3 часа, вместе со стадиями регенерации воздухом и восстановлением в токе H₂/N₂.

Последовательное введение модификаторов дало возможность рассмотрения влияния каждого модификатора на синтезированную каталитическую систему. Было показано, что введение соединений цинка приводит к уменьшению числа активных центров на поверхности катализатора и снижению значений конверсии и селективности. Введение соединений меди приводит к росту активности, что связано со стабилизацией соединений хрома в более дисперсном состоянии (в том числе моноядерных red-ox центров Cr(VI)↔Cr(III)).

С1 Удж-11

Совместное введение Cu- и Zn-содержащих соединений, согласно данным ТПВ, позволяет повысить долю обратимо окисляемого/восстанавливаемого хрома $\text{Cr(VI)} \leftrightarrow \text{Cr(III)}$, что приводит к росту конверсии (14,2% в кинетических условиях) и селективности (98,9%).

Таким образом, показано, что введение соединений меди и цинка приводит к изменению состояния хрома на поверхности алюмооксидного носителя. Совместное введение модификаторов приводит к формированию активной поверхности катализаторов $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ в окислительно-восстановительных условиях каталитической реакции со стабилизацией повышенного количества red-ox хрома, что в приводит к повышению активности и селективности катализаторов в дегидрирования изобутана в изобутилен. Предложенный подход может быть использован для создания новых высокоэффективных и стабильных к углетложению и дезактивации в результате агломерации активного компонента катализаторов дегидрирования легких парафинов в соответствующие олефины.

Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработка по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 гг.» (контракт № 14.578.21.0028 шифр: 2014-14-579-0002-018).

Литература:

- [1] Минюкова Т.П.//Дисс. на соискание уч.степени док.хим.наук. 2014
- [2] Guido Busca//Heterogeneous Catalytic Materials. 2014. Ch. 9. P. 302-335
- [3] Котельников Г.Р., Титов В.И., Лаврова Л.А.//Патент № 2116830
- [4] Касьянова Л.З., Ибрагимов А.Н., Гумеров И.Д., Жаворонков Д.А., Салахов Р.Ш.//Патент 2546646
- [5] Ламберов А.А.//Патент № 2350594
- [6] Котельников Г.Р., Кужин А.В., Шишкин А.Н., Качалов Д.В., Рахимов Р.Х., Кутузов П.И., Вижняев В.И.//Патент № 2116830

Особенности кинетики и механизма окисления диалкилфенолов в присутствии водных растворов Мо-V-P гетерополикислот

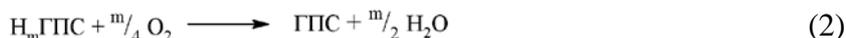
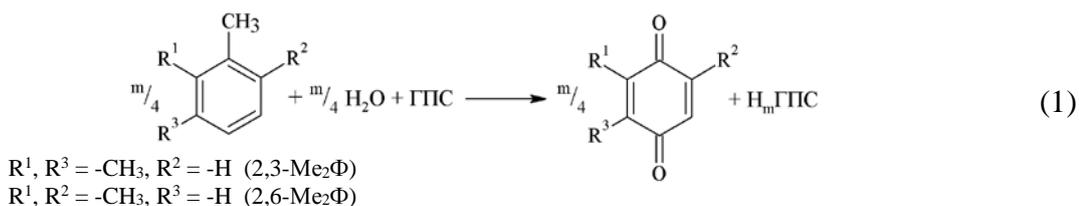
Родикова Ю.А., Жижина Е.Г.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
rodikova@catalysis.ru

Сегодня каталитические процессы на основе гетерополисоединений (ГПС) – интенсивно развивающаяся область исследований. Среди ГПС, пригодных для окислительного и/или кислотного катализа, молибдованадофосфаты – смешанные Мо-V-фосфорные гетерополикислоты (Мо-V-P ГПК) и их соли (M_xN_y ГПК, М – металл) – зарекомендовали себя в качестве перспективных окислительных катализаторов [1]. За последние годы интерес к таким ГПС значительно возрос благодаря накоплению обширной информации об их свойствах и особенно благодаря свойству обратимой окисляемости, открытому в начале 1970-х годов [2].

Данные катализаторы были исследованы в реакциях окисления двух диалкилфенолов – 2,3-диметилфенола (2,3-Ме₂Ф) и 2,6-диметилфенола (2,6-Ме₂Ф) – в соответствующие диалкил-1,4-бензохиноны (ДАБХ) с целью определения возможности разработки эффективных способов получения указанных хинонов в присутствии растворов ГПК.

В общем виде процесс окисления диалкилфенолов в соответствующие ДАБХ включает два этапа, описываемых уравнениями (1) и (2):



Первый этап данного двухстадийного процесса, где растворы ГПС выступают в качестве обратимо действующих окислителей, проводили в зависимости от таких параметров, как природа органического растворителя (ОР), температура реакции, атмосфера (кислородсодержащая (воздух) или инертная), состав катализатора (число атомов ванадия x в молекуле ГПС), соотношение ванадия (V) и субстрата в растворе: $[n_V]/[\text{субстрат}]$. Вторая стадия процесса – регенерация катализатора – проводилась при повышенной температуре в интервале 140-170°C и $P_{\text{O}_2} = 4$ атм.

Поэтапное исследование зависимости скорости и селективности реакции (1) от указанных параметров позволило выявить оптимальные условия протекания данных реакций, обеспечивающие селективность образования целевых ДАБХ > 95% при полной конверсии субстратов. При этом было установлено, что каталитическое окисление исследованных диметилфенолов в присутствии растворов ГПС протекает по одноэлектронному ион-радикальному механизму, в пользу чего выступают такие закономерности, как:

1) при равном общем содержании атомов ванадия наблюдается увеличение селективности реакции в присутствии высокованадиевых растворов ГПС, содержащих повышенную концентрацию оксокатионов VO_2^+ , что свидетельствует в пользу участия данных катионов (одноэлектронных окислителей) в качестве каталитически активных частиц;

С1 Удж-12

2) специфическое влияние неполярных и малополярных органических растворителей, способных к образованию π -комплексов с интермедиатами, на селективность реакции;

3) необходимость высокой концентрации окисляющих частиц в растворе катализатора (высокого значения E) в ходе всего процесса для быстрой передачи \bar{e} и достижения высоких значений селективности;

4) экспериментальное обнаружение продуктов С-С и С-О сочетания, получение которых возможно только в реакциях окисления фенолов, протекающих через образование феноксильных радикалов.

На основе выявленных кинетических закономерностей, а также анализа состава и строения образующихся продуктов был предложен механизм реакции, представленный на рисунке 1.

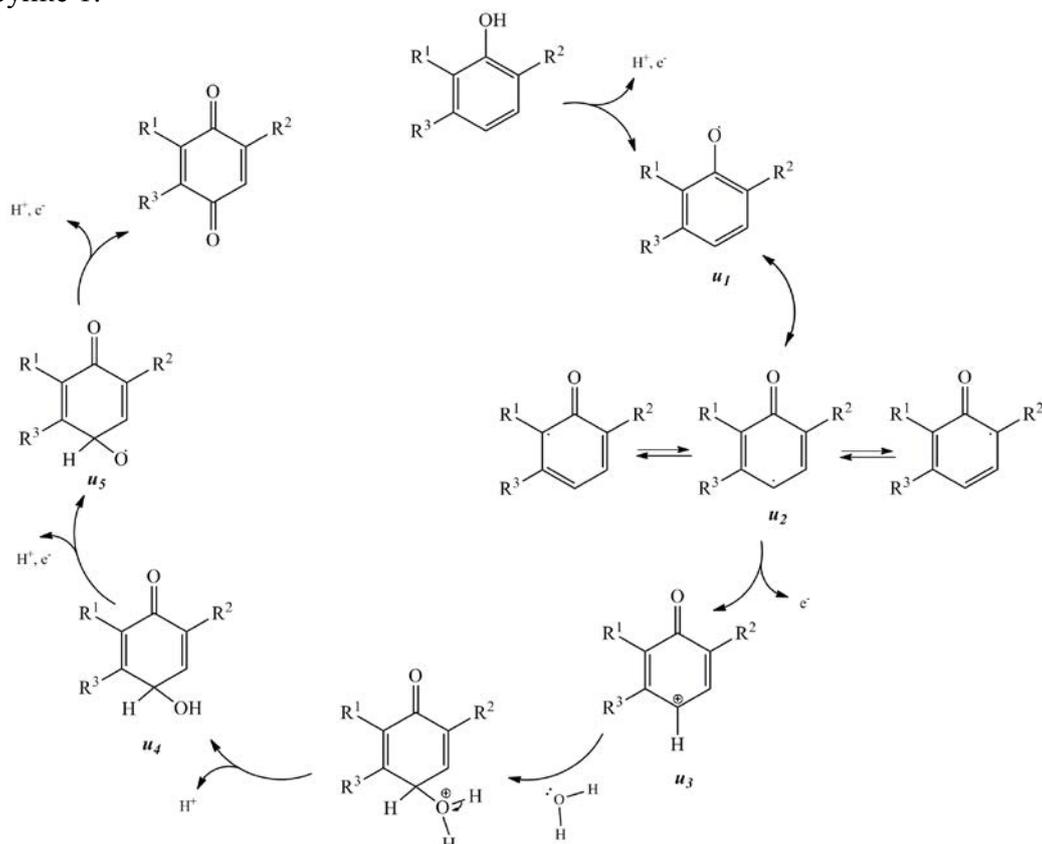


Рисунок 1. Механизм реакции окисления диалкилфенолов в соответствующие ДАБХ в присутствии растворов Мо-V-P ГПС.

Как предполагается, на начальных стадиях реакции при высоком содержании VO_2^+ процесс образования целевых хинонов лимитирует перенос электронов с молекул субстрата и присутствующих радикалов на VO_2^+ с образованием VO^{2+} . Снижение концентрации VO_2^+ в ходе реакции приводит к ее замедлению и смене лимитирующей стадии. При этом, по всей видимости, процесс диспропорционирования ГПС с выделением VO_2^+ становится лимитирующим.

Работа поддержана проектом РФФИ № 16-03-00127 А.

Литература:

- [1] Жижина Е.Г., Симонова М.В., Русских В.В., Матвеев К.И. // ЖПХ. 2005. Т. 78. № 5. С. 772
 [2] Матвеев К.И., Шитова Н.Б., Пай З.П., Одяков В.Ф., Акмалова О.К., Кузнецова Л.И., Басалаева Т.А., Румянцев А.В., Шадрин Л.П. // Бюллетень: Изобретения. 1992. № 16. С. 34

Синтез цирконий содержащих молибдат- и ванадат-фосфатов, их каталитические свойства в превращениях метанола

Петьков В.И.¹, Шипилов А.С.¹, Ермилова М.М.², Орехова Н.В.², Суханов М.В.¹,
 Миронова Е.Ю.², Лыткина А.А.², Ярославцев А.Б.²

1 - Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
 Нижний Новгород

2 - Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
as-shipilov@yandex.ru

Материалы со структурами $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (NZN/NASICON) и $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ (SW) описываются общей формулой $\text{A}_x\text{E}_2(\text{TO}_4)_3$, где А – обычно щелочной или щелочноземельный элемент, Е – поливалентный элемент (Zr, Ti, Fe и др.), Т – анион образующий элемент (фосфор, кремний и др). Они имеют каркасную структуру, состоящую из октаэдров EO_6 и тетраэдров TO_4 , сопрягающихся вершинами так, что формирующиеся между ними полости объединяются в каналы, образующие трехмерную сеть. Часть полостей заселена катионами А. В составе некоторых NZP- и SW-материалов анион PO_4 сочетается с другими тетраэдрическими анионами, например ванадием, молибденом [1, 2]. Изо- и гетеровалентные замещения в позициях А, Е, и Т, приводящие к образованию твердых растворов, позволяют в широких пределах регулировать их свойства [3]. Наличие в составе NZP- и SW-материалов групп, ответственных за кислотно-основные свойства поверхности, возможность заселения кристаллографических позиций элементами переменной степени окисления, способными к окислительно-восстановительным взаимодействиям, определили их использование в катализе [4].

В настоящей работе изучено замещение фосфора молибденом и ванадием в системах $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ и $\text{AZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ (А = Li, Na, K, Rb, Cs). Исследована возможность использования молибдат-фосфатов и ванадат-фосфатов как удобных объектов для постановки модельных исследований по изучению их каталитических свойств в превращениях метанола в инертной (аргон) и окислительной (воздух) атмосферах. В реакциях дегидратации и дегидрирования метанола могут образовываться диметилвый эфир (перспективное дизельное топливо), формальдегид, водород, оксиды углерода и др.

Образцы молибдат-фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ получали золь-гель методом, основанным на реакциях между H_3PO_4 и растворимыми солями соответствующих элементов ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), с последующей термообработкой. Образцы с $x = 0, 0.25, 0.5$ охарактеризованы методами рентгенографии, ИК-спектроскопии, электронного микросондового анализа, капиллярной конденсации азота и термопрограммируемой десорбции аммиака. Молибдат-фосфаты натрия-циркония образуют ограниченный твердый раствор, имеющий NZP-тип структуры. Образцы ванадат-фосфатов $\text{AZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ со структурой NZP синтезированы золь-гель методом из растворов нитратов щелочных металлов, оксихлорида циркония, фосфорной кислоты и метаванадата аммония. Образцы охарактеризованы с помощью рентгенографии, электронного микросондового и ИК-спектроскопического анализов. Помимо высокотемпературной NZP-модификации литий содержащие ванадат-фосфаты $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ с $0 \leq x \leq 0.8$, синтезированные при температуре, не превышающей 1110 К, кристаллизуются в структуре типа SW.

Каталитические свойства молибдат-фосфатов $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ в превращениях метанола изучали в проточном реакторе в токе аргона и в токе воздуха

при атмосферном давлении в диапазоне температур 450–700 К. Показано, что основными продуктами превращения спирта в инертной атмосфере являются диметиловый эфир и вода (рис.). При этом фосфат $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ является конкурентоспособным с известными катализаторами дегидратации метанола. Окислительные условия экспериментов способствуют дегидрированию метанола до формальдегида с селективностью до 60 %. Установлено, что активность молибдат-фосфатов в дегидратации и дегидрировании метанола зависит от поверхностных свойств и количества молибдена в составе соединения.

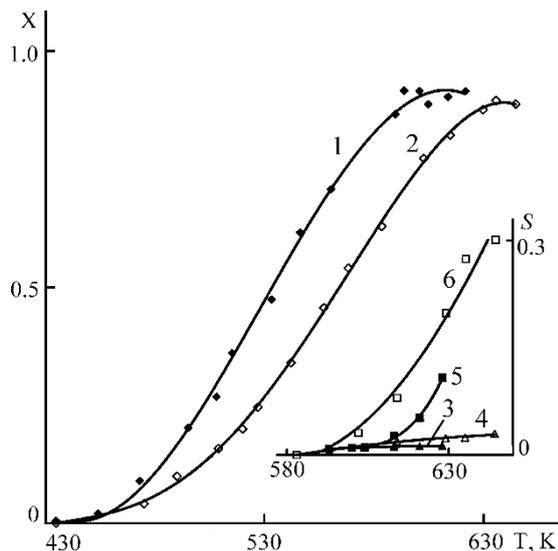
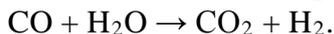
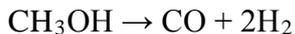


Рис. Температурная зависимость степени превращения X (1), (2), селективности S дегидрирования (3), (4) и разложения метанола (5), (6) в инертной атмосфере на молибдат-фосфатах $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2(\text{MoO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$, $x = 0.25$ и 0.5 соответственно.

Степень превращения спирта (X) и селективность (S) вычисляли по формулам: $X = (\varphi_0 - \varphi_1)/\varphi_0$, $S = \varphi_2/(\varphi_0 - \varphi_1)$, где φ_0 и φ_1 – исходная и текущая объемные доли спирта, φ_2 – доля спирта, пошедшего на целевую реакцию.

В ходе превращений метанола на ванадат-фосфатах лития-циркония $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($x = 0, 0.1, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8$) образуются диметиловый эфир, оксиды углерода и формальдегид в соответствии с уравнениями:



Результаты изучения превращений метанола на катализаторах $\text{LiZr}_2(\text{VO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ показали, что повышение концентрации ванадия в составе катализатора позволяет изменять основное направление процесса превращения метанола от дегидратации в сторону дегидрирования. В случае дегидратации продуктом превращения является диметиловый эфир, при дегидрировании образуется формальдегид или оксиды углерода в зависимости от концентрации ванадат-иона и температуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научных проектов №№ 15-03-00716а и 16-33-00888 мол_а.

Литература:

- [1] Петьков В.И., Суханов М.В., Шипилов А.С., Куражковская В.С., Боровикова Е.Ю., Сахаров Н.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. № 9. С. 1139.
 [2] Суханов М.В., Петьков В.И., Куражковская В.С., Еремин Н.Н., Урусов В.С. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 5. С. 773.
 [3] Петьков В.И. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 7. С. 606.
 [4] Петьков В.И., Суханов М.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Терещенко Г.Ф. // Журн. прикладной химии. 2010. Т. 83. № 10. С. 1591.

Окисление смеси ксилолов в присутствии солей переходных металлов

Шуляка С.Е., Бухаркина Т.В., Синицин С.А.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
ofrolovik@rambler.ru

Окисление индивидуальных о- и п-ксилолов в присутствии солей переходных металлов изучалось в течение длительного времени. Общие представления о механизме процесса можно описать как цепное окисление углеводородов при вовлечении их в процесс пероксидным радикалом и квадратичном обрыве с участием тех же радикалов. Роль металла как инициатора заключается в катализе распада промежуточных пероксидов или других продуктов окисления с выделением радикалов в объем [1]. Эти сведения широко используются при реализации промышленных процессов получения соответствующих ароматических кислот из чистых ксилолов. При этом исходные вещества разделяют ректификацией, так как в продуктах риформинга нефтяных фракций они находятся в виде смеси изомеров [2].

В данной работе была поставлена задача окисления смеси изомеров без их разделения с целью получения смеси о- и п-толуиловых кислот. При окислении о-ксилола или п-ксилола в отсутствие растворителя с кобальтовым катализатором скорости окисления сопоставимы. Можно ожидать, что и в смеси сохранится то же соотношение скоростей окисления, а, возможно, они даже сблизятся из-за вовлечения в цепь любого из исходных углеводородов обоими радикалами, каждый из которых обладает своей константой скорости продолжения цепи. Однако при постановке эксперимента с эквимолярной смесью ксилолов выяснилось, что скорость окисления п-ксилола в присутствии орто-изомера резко снизилась. Такое соотношение скоростей сохранилось и в присутствии промотирующей добавки марганца к кобальтовому катализатору.

Тормозящий эффект о-ксилола при окислении пара-изомера может быть объяснен тем, что, вероятно, гидропероксидный радикал о-ксилола $o\text{-ROO}^\bullet$ более стабилен, чем аналогичный ему $p\text{-ROO}^\bullet$, а последний более активен. Тогда $o\text{-ROO}^\bullet$ будет способен вовлекать в цепь только менее устойчивый к окислению о-ксилол и неспособен к взаимодействию с п-ксилолом. Активные же радикалы $p\text{-ROO}^\bullet$ реагируют с обоими углеводородами. В этом случае концентрация $o\text{-ROO}^\bullet$ в реакционной массе будет возрастать, приводя к образованию о-толуиловой кислоты, и подавляя окисление п-ксилола. Таким образом, о-ксилол выступает в качестве постепенно расходующегося ингибитора реакции. При этом кинетические кривые окисления пара-изомера показывают ускорение его расходования при высоких конверсиях о-ксилола.

При изменении начальных концентраций веществ в смеси становится возможной оценка относительной активности радикалов $p\text{-ROO}^\bullet$ и $o\text{-ROO}^\bullet$ по изменению наблюдаемой константы скорости продолжения цепи.

Обнаруженное явление может оказаться практически ценным, так как позволяет сначала окислить орто-изомер, отделить о-толуиловую кислоту фильтрованием, и далее окислять оставшийся п-ксилол до п-толуиловой и терефталевой кислот.

Литература:

- [1] Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Шуляка С.Е. Жидкофазное окисление пара-ксилола воздухом в присутствии металлов переменной валентности// Химическая промышленность сегодня, 2013, №6, С. 32-39
- [2] Шуляка С.Е. Современные аспекты применения промышленной фракции бензина// Технологии нефти и газа. 2014. Т. 92 № 3, С. 25-28

Нанесенные Mo-Fe-O/SiO₂ катализаторы окисления пропиленгликоля

Эберт Д.Ю., Савельева А.С., Водянкина О.В.

Томский государственный университет, Томск, Россияdarya_ebert@mail.ru

Современные тенденции в области «зеленой химии» связаны с поиском альтернативы катализаторам на основе благородных металлов (Ag, Au, Pt), таковыми могут стать смешанные оксиды железа и молибдена, которые проявляют каталитическую активность в различных процессах. Например, в промышленности железомолибденовый катализатор много лет применяется для получения формальдегида окислением метанола [1, 2]. Известно, что введение оксида железа к MoO₃ катализатору позволяет существенно увеличить конверсию метанола в формальдегид, тогда как индивидуальный MoO₃ является высокоселективным, но низкоактивным катализатором. В настоящей работе основное внимание уделено оксидным железомолибденовым (Mo-Fe-O) катализаторам, как поликристаллическим, так и нанесенным. Будет рассмотрена роль носителя, его структурных особенностей и функциональных групп на распределение активных компонентов на поверхности, что позволит управлять активностью полученных катализаторов в реакции окисления пропиленгликоля в метилглиоксаль.

Целью настоящей работы является синтез нанесенных Mo-Fe-O/SiO₂ катализаторов с различным соотношением Mo/Fe и исследование влияния их структуры, состояния активной поверхности, фазового состава на каталитические свойства полученных систем в реакции окисления пропиленгликоля в метилглиоксаль.

В работе синтезированы катализаторы Mo-Fe-O/SiO₂ с варьированием мольного соотношения Mo/Fe от 0.5 до 3 (содержание Mo во всех образцах составляло 10 масс. %). Прекурсорами частиц оксидных фаз Mo и Fe были (NH₄)₆Mo₇O₂₄ и Fe(NO₃)₃. В качестве образца сравнения был приготовлен поликристаллический образец Fe₂(MoO₄)₃ по методике, представленной в работе [3]. Нанесенные катализаторы были приготовлены пропиткой по влагоемкости фракции силикагеля марки КСКГ (ООО «Салаватский катализаторный завод», Суд=345 м²/г) водным раствором, содержащим парамолибдат аммония и нитрат железа. Полученные образцы были высушены при 120 °С и прокалены при 500 °С в течение 4-х ч в токе воздуха.

Фазовый состав синтезированных образцов исследовали методом РФА, окислительно-восстановительные свойства поверхности катализаторов охарактеризованы методом ТПВ-H₂. Каталитические свойства катализаторов Mo-Fe-O/SiO₂ с различным соотношением Mo/Fe были исследованы в реакции окисления пропиленгликоля в метилглиоксаль в проточной каталитической установке в диапазоне температур 250–500 °С (состав входящей смеси: 3 % C₃H₆(OH)₂, 3,7 % O₂, 62 % N₂, 30 % H₂O).

Анализ совокупности полученных результатов показал, что ключевым параметром является соотношение Mo/Fe в составе активной поверхности катализатора. На рис. 1 представлены зависимости конверсии пропиленгликоля от температуры. Видно, что конверсия спирта на всех образцах > 70 %. При температуре 350 °С основным продуктом реакции для большинства катализаторов является метилглиоксаль (рис. 2а). При повышении температуры до 400 °С (рис. 2б) на катализаторах с отношением Mo/Fe > 1.5 основным продуктом реакции также является метилглиоксаль, однако с уменьшением отношения Mo/Fe до 0.5 возрастает селективность по формальдегиду. В области более высоких температур (450-500 °С) происходит разрыв C-C связи в молекуле пропиленгликоля с образованием C₁-продуктов окисления.

С1 Удж-15

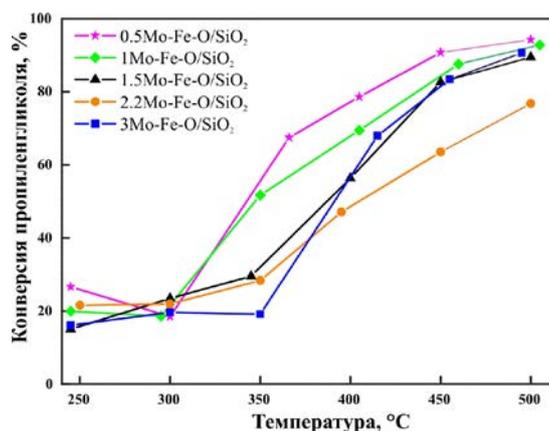


Рис. 1. Зависимость конверсии пропиленгликоля от температуры.

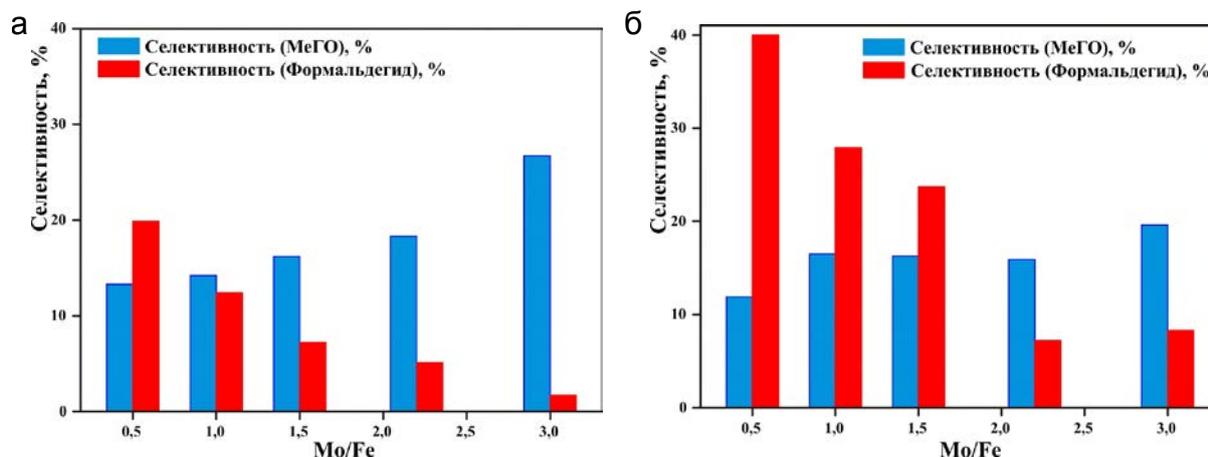


Рис. 2. Зависимость селективности основных продуктов реакции от отношения Mo/Fe при температуре: а – 350 °С, б – 400 °С.

Согласно результатам ТПВ, введение оксида железа сдвигает основной сигнал поглощения водорода в область более низких температур. Показано, что селективность по метилглиоксалу связана с прочностью связи кислорода с поверхностью нанесенных Mo-Fe-O/SiO₂ катализаторов. Показано, что размер частиц оксидных фаз в нанесенных катализаторах очень мал, что свидетельствует о равномерности распределения активных компонентов по поверхности силикагеля. Сделанный вывод подтверждается результатами изучения удельной поверхности и пористости синтезированных образцов, которые практически не меняются от исходных значений, полученных для SiO₂.

Таким образом, установлено, что Mo-Fe-O/SiO₂ катализаторы проявляют активность в превращении пропиленгликоля, продуктами реакции являются метилглиоксаль, гидроксиацетон, уксусная кислота. Показано, что распределение продуктов реакции определяется соотношением Mo/Fe в составе катализатора. Для Mo-Fe-O/SiO₂ с отношением Mo/Fe < 1.5 основным продуктом реакции является формальдегид, что связано с присутствием большего числа железооксидных центров. При отношении Mo/Fe > 1.5 основным продуктом реакции является метилглиоксаль, что свидетельствует о превращении пропиленгликоля без разрыва C-C связи.

Работа выполнена при поддержке Программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета» в 2016 г.

Литература:

- [1] Yeo B. R., Pudge G.J.F., Bugler K.G., et all. Surface Science. 2016. V. 648. P. 163–167
- [2] Söderhjelm E., House M.P., Cruise N., et all. Topics in Catalysis. 2008. V. 50. P. 145–155
- [3] Beale A.M., Jacques S.D.M., Sacaliuc-Parvalescu E. Applied Catalysis A: General. 2009. V. 363. P. 143–152

Стабилизированные крахмалом микрогетерогенные коллоидные Mn, Fe, Co и Cu катализаторы реакции окисления воды в присутствии комплекса трехвалентного трисбипиридил рутения как функциональная модель кислородвыделяющего комплекса фотосистемы II

Чикуннов А.С.¹, Таран О.П.^{1,2} Пармон В.Н.^{1,3}, Коваль В.В.^{3,4}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

3 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

4 - Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

chikunov@catalysis.ru

Постоянный рост численности населения земли ставит перед человечеством целый ряд глобальных задач вызванных необходимостью сохранения и увеличения уровня энергопотребления. До настоящего момента данная проблема решалась путем увеличения объемов используемых ископаемых энергоносителей, что, в свою очередь, приводило к значительным экологическим проблемам [1]. Развитие альтернативных источников энергии (солнечная, ветряная, приливная) поможет решить эти проблемы. Наиболее перспективным подходом представляется процесс конвертации солнечной энергии в удобную для практического использования химическую энергию [2].

Исследования, нацеленные на разработку процесса искусственного фотосинтеза, продолжают с переменным успехом на протяжении полувека. Однако на текущий момент не удастся решить ряд проблем на пути к реализации данного процесса, связанных именно с процессом окисления воды [2]. Для преодоления некоторых затруднений представляется разумным использование катализаторов имитирующих действие природного кислородвыделяющего комплекса (КВК) фотосистемы II [3].

Целью настоящей работы явилась разработка коллоидных катализаторов на основе гидроксидов Co(III), Mn(III), Fe(III), Cu(II) для реакции окисления воды до молекулярного кислорода комплексом Ru(bpy)₃(ClO₄)₃.

Серия стабилизированных коллоидных катализаторов была приготовлена путем гидролиза соответствующего предшественника (Co(CO₃)₂(NH₃)₂, Mn(bpy)Cl₃, Fe(NO₃)₃, Cu(Ac)₂) в присутствии растворенного крахмала [4-5] при вариации таких параметров синтеза как pH, температура, концентрация крахмала и последовательность смешения реагентов. По результатам тестирования катализаторов выбраны оптимальные методики приготовления, позволяющие достичь максимальной каталитической активности.

Катализаторы ([Co] = 2*10⁻³ М, крахмал 0,05 вес. % и [Fe] = 2*10⁻³ М, крахмал 0,01 вес.%) исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии в свежеприготовленном состоянии и после хранения (7 дней). На снимках наблюдается наличие частиц α-Fe₂O₃ и Co₂O₃ в высокодисперсной форме.

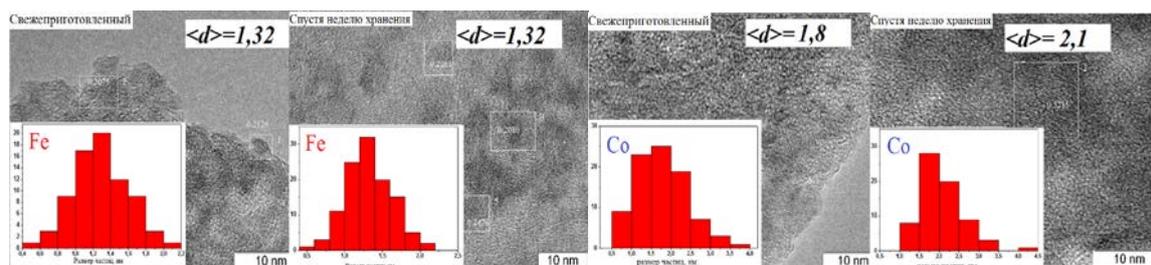


Рис. 1. Слева направо свежеприготовленный [Fe] = 2*10⁻³ М, 0,1 % вес. Крахмала, спустя 7 дней хранения, свежеприготовленный [Co] = 2*10⁻³ М, 0,1 % вес. Крахмала, после хранения.

Исследование катализаторов (свежеприготовленных и после хранения) методом динамического рассеяния света показало: в растворе крахмала без металлов средний гидродинамический размер частиц составил 9 ± 3 нм и значительно не изменяется в ходе хранения раствора; в составе свежеприготовленного Fe катализатора преобладают частицы размером 26 ± 13 нм; при хранении происходит укрупнение частиц до 63 ± 5 нм для Fe, и до 62 ± 2 нм для Co.

Активность полученных катализаторов в процессе окисления воды комплексом $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ изучали, варьируя природу каталитически активного металла, концентрацию каталитически активного металла (от 10^{-3} до 10^{-7} М), а также pH реакционного раствора (pH=10,0 0,06 М боратный буфер; pH=9,2 0,06 М боратный буфер; pH=7,0 0,06 М фосфатный буфер). Максимальные выходы кислорода для всех катализаторов наблюдались при pH=10,0. Наибольшие выходы были получены в присутствии Co и Fe-содержащих катализаторов, и составили: $78,3 \pm 1,2\%$ (от теоретически возможного) для $\text{Co}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}=1/10$; $71,4 \pm 0,4 \%$ для $\text{Fe}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}=1/500$. По результатам кинетических испытаний Co катализатора (в условиях соответствующих его максимальной эффективности) TOF составил $6 \div 11$ ммоль $\text{O}_2/\text{моль}[\text{Co}] \cdot \text{с}^{-1}$, а в случае с Fe катализатором TOF оказался $80 \div 100$ ммоль $\text{O}_2/\text{моль}[\text{Fe}] \cdot \text{с}^{-1}$. Последнее значение сопоставимо с активностью природного КВК фотосистемы II. Изучено влияние температуры на кинетику протекания процесса. Так для Fe катализатора наблюдаемая энергия активации составила 37.4 kJ/mol (или 8.95 kkal/mol), а для Co катализатора - 41.4 kJ/mol (или 9,89 kkal/mol). Полученные результаты лежат на границе раздела между характерными энергиями активации для реакций, лимитируемых диффузионными затруднениями и химически лимитируемых процессов.

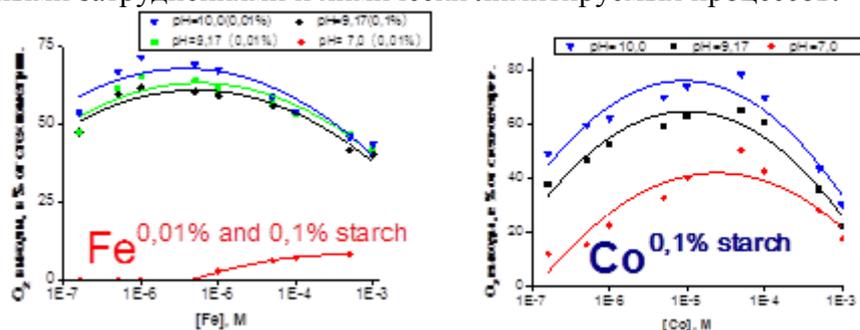


Рис. 2. Зависимости выходов кислорода от условий проведения реакции (pH, концентрация катализатора). $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}] = 5 \cdot 10^{-4}$ М, $t = 25$ °С.

Таким образом, полученные коллоидные (микрорегетерогенные) катализаторы проявили крайне высокую активность, селективность, а также стабильность. Коллоидная форма делает их перспективными как для изучения механизма реакции методом остановленной струи с оптической регистрацией, так и для закрепления на пористых носителях.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 15-29-01275 Российского фонда фундаментальных исследований.

Литература:

- [1] T. A. Faunce, W. Lubitz, A.W.Rutherford.// Energy Environ. Sci. 2013. V. 6, pp. 695.
- [2] K. Sanderson.// Nature. 2008. V. 452. pp. 400.
- [3] K. N. Ferreira, T.M. Iverson, K. Maghlaoui et al.// Science. 2004. V. 303. Iss. 5665, pp. 1831-1838.
- [4] Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., Пармон В.Н. // Кинетика и Катализ. - 1994. Т. 35. №3. С. 362-366.
- [5] Пестунова О.П., Елизарова Г.Л., Герасимов О.В., Пармон В.Н. // Кинетика и Катализ. 2000, Т.41, №3, С. 375-385.

Влияние характеристик полимерной матрицы на активность палладий- и никельсодержащих катализаторов гидрирования и гидродехлорирования

Пестов А.В.^{1,2}, Привар Ю.О.¹, Первова М.Г.², Модин Е.Б.¹, Устинов А.Ю.¹,
Братская С.Ю.¹

1 - Институт химии ДВО РАН, Владивосток

*2 - Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург
sbratska@ich.dvo.ru*

Интерес к применению гранулированных азотсодержащих полимеров в качестве носителей наночастиц металлов в гетерогенном катализе обусловлен их хорошими механическими свойствами и высокой аффинностью к ионам металлов, что позволяет получать наночастицы благородных и переходных металлов непосредственно в полимерной матрице путем восстановления сорбированных ионов металлов [1].

В качестве перспективных носителей палладиевых и никель-палладиевых катализаторов в данной работе рассмотрены хитозан и его N- и O-содержащие производные (имидазолметилхитозан, пиридилэхитозан, карбоксиэтилхитозан), отличающиеся степенью сшивки и морфологией гранул. На примере реакций восстановления нитроароматических соединений и производных алкенов (нитрофенол, 4'-цианоацетофенон, м-нитроацетофенон, п-нитробензальдегид, ацетилацетон, гексен-5-он-2, бензальацетофенон, акрилонитрил, додецен-1, дициклопентадиен, фумаровая кислота, малеиновая кислота) боргидридом натрия и молекулярным водородом, а также гидродехлорирования хлорароматических производных (2-хлорфенол, 4-хлорфенол, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота, триклозан, 3,4-дихлоранилин) установлено, что в случае палладиевых катализаторов скорость реакций увеличивается с уменьшением степени набухания гранул полимерного носителя. Тип заместителя в хитозане не оказывал значительного влияния на каталитическую активность материала. Гранулы хитозана и его производных со степенью набухания 180-200%, содержащие 0.5% Pd⁰, показали при комнатной температуре в водных растворах сравнимую высокую каталитическую активность в реакции восстановления нитроароматических соединений и среднюю активность в реакции гидродехлорирования хлорароматических производных.

С применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, растровой электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было показано, что палладий в гранулах полимера сосредоточен в поверхностном слое толщиной 8-10 мкм, при этом профиль распределения металла в сильно набухающих гранулах размыт.

Вследствие низкой сорбционной емкости немодифицированного хитозана по ионам Ni(II) его применение в качестве носителя для никель-содержащих катализаторов неэффективно. При содержании Ni⁰ 1.7% наблюдался вынос наночастиц в раствор, а степень конверсии в реакции восстановления нитроароматических соединений не превышала 30%. Высокая каталитическая активность в реакции восстановления п-нитрофенола наблюдалась на гранулах высокоаффинного к ионам Ni(II) производного - карбоксиэтилхитозана, содержащего 3% Ni⁰ и 0.1% Pd⁰.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-00136.

Литература:

[1] Alonso A. et al. // Catal. Today. 2012. Vol. 193, № 1. P. 200–206.

Синтез этилена и пропилена из ДМЭ в различных реакционных средах: вопросы химии и технологии

Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г., Бондаренко Г.Н., Хаджиев С.Н.

Институт нефтехимического синтеза им.А.В. Топчиева РАН, Москва
podlesnaya@ips.ac.ru

С момента открытия реакции превращения метанола на цеолитах в 1970-х гг фирмой Mobil Oil Corp. реакция синтеза ценных продуктов (синтетическое моторное топливо, высокооктановый компонент моторного топлива – триптан) и полупродуктов (этилен, пропилен, бутены) нефтехимии из газа привлекает внимание исследователей всего мира.

В 1990-х гг. было показано, что первой стадией реакции является конверсия метанола в ДМЭ, который в дальнейшем превращается в углеводороды, и как аксиома приняты следующие положения: первичным продуктом является этилен, остальные продукты образуются в результате вторичных реакций олигомеризации, метилирования, Н-переноса, крекинга.

Совершенствование методов физико-химического анализа (изотопные исследования, масспектроскопический анализ, ядерный магнитный резонанс, термогравиметрический анализ, сканирующая калометрия, ИК-спектрометрия) и применение методов компьютерного моделирования энергий состояний молекул (исходного реагента и продуктов) внутри пор цеолитов позволили сформировать основные положения и представления о механизме образования первой С-С связи из метанола/ДМЭ. Наиболее распространенной версией механизма протекания реакции является так называемый двухцикловый механизм (dual-concept), который предполагает наличие связанных между собой циклов образования первичных продуктов – этилена в ароматическом цикле и пропилена в алкеновом. Однако эта версия механизма не объясняет полученные нами в многолетних исследованиях данные по химическим превращениям ДМЭ на искусственно состаренных термопаровой обработкой цеолитных катализаторах, не устанавливает взаимосвязь и соотношение первичных и вторичных реакций, влияние реакционной среды.

Эти исследования конверсии ДМЭ в этилен и пропилен на цеолитных катализаторах, разработанных в ИНХС РАН и стабилизированных водяным паром, в различных реакционных средах позволили сформулировать новые идеи о механизме протекания реакции. Было показано, что первичными продуктами реакции наряду с пропиленом и бутенами является метанол, и выдвинута гипотеза о синхронном механизме образования метанола и углеводородов. Оценка влияния концентрации СО в составе газа-разбавителя позволила предположить, что реакционная среда на механизм образования первой С-С связи не влияет, а проявляется лишь в ингибировании протекания вторичных реакций - метилирования, Н-переноса, алкилирования/деалкилирования ароматических соединений, крекинга. Полученные данные коррелируют с изменением кислотных свойств катализатора, что подтверждается ИК-спектрометрами *in situ*.

Особенности химических превращений ДМЭ в среде синтез-газа были учтены при моделировании и расчетных исследованиях возможных химико-технологических решений интегрированной схемы производства. Показано, что предлагаемая схема является гибкой в отношении состава исходного сырья синтез-газа ($H_2/CO=1,0-4,4$) и получаемых продуктов. Приведены данные по оптимальной интегральной схеме производства этилена и пропилена из метана через стадии получения синтез-газа, его конверсии в ДМЭ и затем в олефины.

C1 Удж-18

Работа выполнена в рамках Плана фундаментальных научных исследований Российской академии наук на 2013-2020 г №47 «Химические проблемы получения и преобразования энергии, фундаментальные исследования в области использования альтернативных и возобновляемых источников энергии», тема №9 «Каталитические и термические процессы превращений ископаемого, альтернативного и возобновляемого углеводородного сырья и техногенных отходов» (№ гос.регистрации 01201353040).

Нанокатализаторы гидрирования, полученные в сверхкритических средах

Паренаго О.П.¹, Баграташвили В.Н.², Тимашев П.С.², Лажко А.Э.², Караханов Э.А.³,
Максимов А.Л.³, Золотухина А.В.³

1 - Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

2 - Институт кристаллографии и фотоники РАН, Москва

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

parenago@ips.ac.ru

В докладе представлены результаты по синтезу и свойствам новых наногетерогенных катализаторов гидрирования, полученных импрегнацией носителей металлокомплексами в среде сверхкритического диоксида углерода. Для нанесения использовали мезопористые полимерные сетки двух типов. Первый тип получен на основе фенолформальдегидного полимера методом самосборки при удалении растворителя в присутствии темплата, которым служил Pluronic F 127 (триблок-сополимер полиэтиленоксида и полипропиленоксида) [1] (MPF). Второй тип полимерных носителей получали с использованием сшитых дендримеров - полипропиленimina (PPI) или полиамидоамина (PAMAM), где в качестве сшивающих агентов применяли диизоцианаты различного строения [2]. Металлсодержащими прекурсорами служили ацетилацетонат родия, $Rh(Ac-Ac)_3$ и соединения палладия, $Pd(CH_3COO)_2$, $Pd(CF_3COO)_2$, гексафторацетилацетонат палладия $Pd(F_6-Ac-Ac)_2$ и др.

С помощью специальной установки разработан и оптимизирован способ нанесения соединений родия и палладия в полимерные матрицы различной природы и разной степени сшивки при варьировании температуры, давления и соотношения реагентов. На следующем этапе иммобилизованные соединения были восстановлены до металла обработкой в атмосфере водорода. Содержание металлических частиц в порах носителей, определенное методом ААС, находится в широких пределах от 0,01 до 0,44% мас. и оно в значительной степени зависит от природы полимерной матрицы и степени сшивки, а для палладия - от природы исходного соединения. Методом ТЭМ показано, что частицы родия имеют размер 1-2 нм и узкое, практически унимодальное распределение по размерам. С использованием СЭМ с приставкой EDAX на поверхности полимерных носителей зафиксированы частицы металлического палладия.

Полученные образцы катализаторов были протестированы в жидкофазном гидрировании непредельных углеводородов различной природы (олефины, диены и алкины). Реакцию проводили в автоклаве при температуре 80°C, давлении водорода 10 атм в течение 1 ч. В таблице приведены некоторые данные по гидрированию ненасыщенных углеводородов в указанных условиях.

Как следует из полученных данных, все катализаторы проявляют очень высокую активность в гидрировании. Удельная каталитическая активность (TOF, ч⁻¹), выраженная как число молей прореагировавшего субстрата к числу г-атомов металла в час, в отдельных случаях составляет несколько сотен обратных часов. Следует отметить, что при использовании палладийсодержащих катализаторов в ходе гидрирования ацетиленов или сопряженных диенов наблюдалась высокая селективность по выходу соответствующих олефинов (98-99%) при практически полной конверсии субстратов (97-99%).

В случае гидрирования терминальных олефинов при гидрировании имела место их изомеризация в олефины с внутренней двойной связью.

С2 УД-01

Таблица. Результаты гидрирования непредельных соединений на родий – и палладийсодержащих катализаторах

Исходное соединение металла	Полимерный носитель	Субстрат	Конверсия, %	ТОФ, ч ⁻¹
Rh(Ас-Ас) ₃	PPI	Октен-1	66	251500
Rh(Ас-Ас) ₃	РАМАМ	Октен-1	38	168370
Rh(Ас-Ас) ₃	РАМАМ	Стирол	51	440360
Rh(Ас-Ас) ₃	MPF	Стирол	99	158770
Pd(CF ₃ COO) ₂	MPF	Октен-1	92,5	164400
Pd(CF ₃ COO) ₂	MPF	Фенилацетилен	35	47450
Pd(CH ₃ COO) ₂	РАМАМ	Фенилацетилен	14	33915
Pd(F ₆ -Ас-Ас) ₂	PPI	2,5-Диметил-2,4-гексадиен	99	47450
Pd(CF ₃ COO) ₂	РАМАМ	2,5-Диметил-2,4-гексадиен	97	190550

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-03-01146)

Литература:

[1] J.Yang, Y.Zhai, Y.Deng, et. Al. J. Colloid Interface Sci. 2010/ V. 342.P. 579

[2] De Brabander-van den Berg E.M.M., Meijer E.W. Angew. Chem. Int. Ed. 2003. V. 3 2. P. 1308

Влияние состава носителя на физико-химические и каталитические свойства Ni-катализаторов

Матус Е.В.¹, Охлопкова Л.Б.¹, Сухова О.Б.¹, Кузнецов В.В.¹, Исмагилов И.З.¹,
Керженцев М.А.¹, Исмагилов З.Р.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

*2 - Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово
matus@catalysis.ru*

Эффективными каталитическими системами для процессов риформинга углеводородов являются Ni-содержащие катализаторы на различных носителях [1, 2]. Особенности взаимодействия нанесенного металла и оксидного носителя оказывают влияние на формы стабилизации активного компонента в матрице носителя и, соответственно, на физико-химические свойства катализатора и его функциональные характеристики. В данной работе с целью развития методов направленного регулирования физико-химических свойств и активности катализаторов конверсии углеводородов проведено сравнительное исследование текстурных, структурных и восстановительных свойств Ni-катализаторов в зависимости от состава носителя ($\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M} = \text{Zr}, \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}$, $x = 0-1$, $1.5 \leq y \leq 2.0$). Выявлена взаимосвязь между физико-химическими характеристиками Ni-катализаторов и их активностью в реакциях автотермического риформинга метана (АТР CH_4) и автотермического риформинга этанола (АТР $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Синтезирована представительная серия Ni-катализаторов на основе носителей $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y$ и $\text{Ce}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_y/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Gd}, \text{La}, \text{Mg}$, $x = 0-1$, $1.5 \leq y \leq 2.0$), и комплексом методов (термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия и температурно-программируемое восстановление водородом) исследован их генезис и физико-химические свойства. Изучены каталитические свойства образцов в реакциях АТР CH_4 и АТР $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В случае АТР CH_4 температура реакции составляла 700-900°C, скорость газового потока - 200 мл_N/мин и мольное соотношение реагентов $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{He} = 1:1:0.75:2.5$. Анализ реакционной смеси осуществляли с помощью масс-спектрометрического анализатора QMS 300 (Stanford Research Systems, USA). В случае АТР $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ температура реакции составляла 200–700°C, скорость газового потока - 230 мл_N/мин и мольное соотношение реагентов $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2:\text{He} = 1:3:0.5:1$. Для исследования состава реакционной смеси использовали газовый хроматограф «Кристалл2000м», снабженный пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности.

Осуществлено регулирование структурных и восстановительных свойств Ni-содержащих катализаторов путем варьирования состава носителя. Показана возможность изменения состава Ni-содержащей фазы (NiO, Ni-La-O, Ni-Mg-O, Ni-Al-O), среднего размера частиц NiO в пределах от 6 до 50 нм и восстановительных свойств катионов никеля (ΔT максимума восстановления катионов никеля - 300°C). Установлено, что присутствие лантана, магния или алюминия в составе носителя приводит к усилению взаимодействия катионов никеля с носителем вплоть до образования фаз смешанных оксидов и увеличению доли трудновосстанавливаемых катионов никеля.

Показано, что разработанные катализаторы проявляют высокую активность в реакциях АТР CH_4 (выход H_2 составляет 35-70% при конверсии $\text{CH}_4 \sim 100\%$ и температуре реакции 850°C) и АТР $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (выход H_2 составляет 30-60% при конверсии $\text{CH}_4 \sim 100\%$ и температуре реакции 600°C). Выявлена взаимосвязь между физико-химическими и каталитическими свойствами материалов, определен

С2 УД-02

оптимальный состав катализатора. Установлено, что улучшение показателей процессов наблюдается при увеличении восстанавливаемости катионов никеля, достигаемом путем снижения степени взаимодействия никеля с носителем.

Разработанные Ni-катализаторы являются перспективными катализаторами получения водород-содержащего газа методом автотермического риформинга углеводородного сырья.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Ушакову В.А., к.х.н. Яшник С.А., к.х.н. Герасимову Е.Ю., к.х.н. Столкус О.А., к.х.н. Просвирину И.П., Литвак Г.С., Ефименко Т.Я. и Краевской И.Л. за помощь в исследовании образцов физико-химическими методами.

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект 0303-2016-0004).

Литература:

[1] Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: Красанд. 2011. С. 640.

[2] Исмагилов И.З., Матус Е.В., Кузнецов В.В., Керженцев М.А., Mota N., Navarro R., Fierro J., Коеккоек А., Gerritsen G., Abbenhuis H.C.L., Исмагилов З.Р. // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2016. Т. 13-14. С. 13-30.

Новые селективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ

Локтев А.С.¹, Дедов А.Г.¹, Мухин И.Е.¹, Комиссаренко Д.А.¹, Мазо Г.Н.², Шляхтин О.А.², Малышев С.А.², Маркин С.В.¹, Толпина М.Д.¹, Моисеев И.И.¹

1 - Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

2 – Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва
al57@rambler.ru, genchem@gubkin.ru

Синтез-газ (СГ) - важный полупродукт ряда процессов нефтехимии [1,2], в настоящее время производимый преимущественно с использованием высокозатратного эндотермического процесса паровой конверсии метана. Получаемый в результате СГ с соотношением $H_2/CO > 3$, требует дальнейшей переработки для использования в синтезах метанола и Фишера-Тропша, в процессах оксосинтеза. СГ приемлемого для указанных процессов состава $H_2/CO = 2$ или меньше, удается получить, используя реакции кислородной конверсии метана (ККМ) или углекислотной конверсии метана (УКМ). Практической реализации этих подходов к получению СГ должно способствовать создание высокоактивных, селективных и стабильных катализаторов.

Широко известные Ni катализаторы ККМ и УКМ склонны к дезактивации из-за зауглероживания или образования неактивных соединений никеля с носителями. В [3] мы сообщали о новом катализаторе ККМ и УКМ- перовскитоподобном $NdCaCoO_4$, образующем наночастицы металлического Co, диспергированные в матрице оксидов неодима и кальция. Активные центры катализатора не подвергались зауглероживанию и сохраняли высокую активность и селективность.

В данной работе сообщается о результатах исследования ККМ и УКМ в присутствии Ni и Co – содержащих катализаторов, формируемых при взаимодействии с реагентами – метан-кислородной или метан-углекислотной смесью - из сложнооксидных прекурсоров, содержащих ионы редкоземельных и щелочноземельных элементов.

Углубленное исследование физико-химических и каталитических свойств катализаторов на основе синтезированных керамическим методом однофазных слоистых перовскитоподобных кобальтатов состава $Nd_{2-x}Ca_xCoO_{4\pm\delta}$ и $La_{2-x}Sr_xCoO_{4\pm\delta}$ ($x = 0.75; 1.0$) показало, что их активность и селективность в парциальном окислении метана кислородом в синтез-газ определяется как размером образующихся частиц металлического кобальта (предпочтительный размер около 4 нм), так и стабильностью исходной перовскитоподобной структуры. Прекурсоры, менее стабильные в восстановительной атмосфере, образуют материалы, более активные, селективные и стабильные в катализе.

На основе полученных результатов был разработан упрощенный подход к синтезу катализаторов ККМ и УКМ – выпаривание водного раствора, содержащего нитраты Ni, Co, щелочноземельных и редкоземельных элементов. Получаемые композитные материалы по данным РФА содержат смеси простых и сложных оксидов указанных элементов, что должно облегчать их восстановление. Было установлено, что после ККМ Ni в Ni-содержащем контакте полностью восстановился до металла, а в Co- и Ni-Co- контактах произошло лишь частичное восстановление указанных металлов. В то же время, после УКМ катализаторы содержали Ni и/или Co, полностью восстановленные до металлов, что может быть связано с отсутствием молекулярного кислорода в

С2 УД-03

сырьевом потоке. Размеры образовавшихся частиц металлов, рассчитанные по уравнению Шеррера, лежат в диапазоне 20-40 нм.

Каталитические эксперименты показали, что в ККМ ($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$; $W=9 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) и УКМ ($\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1$; $W=12 \text{ л} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) при 925-950 °С катализаторы показали 98%-100% конверсию CH_4 , O_2 или CO_2 и селективность до 100% по CO и H_2 . Проведение этих реакций при менее высоких температурах также позволяло получать сравнительно высокие результаты. Смешанный Ni-Co образец при 799 °С показал в ККМ 92% конверсию CH_4 и селективность 94% по CO , 98% по H_2 , а в УКМ при 861 °С 98-99% конверсию CH_4 и CO_2 , 98% селективность по CO и H_2 .

По данным растровой электронной микроскопии добавление Co к Ni существенно уменьшает зауглероживание катализаторов и, следовательно, увеличивает время стабильной работы катализатора. В ходе продолжительных экспериментов катализаторы не проявляли тенденции к уменьшению активности и селективности в процессе ККМ на протяжении не менее 140 ч, а в процессе УКМ на протяжении не менее 84 ч.

Таким образом, разработанные активные, селективные и стабильные катализаторы ККМ и УКМ, могут быть рекомендованы для проведения пилотных испытаний и последующего практического внедрения.

Выражаем благодарность проф. Иванову В.К. (ИОНХ РАН, исследования РЭМ) и Быкову М.А. (химический ф-т МГУ, исследования РФА), а также РФФИ, проект 13-03-12406, РФФИ, проект 14-13-01007, Минобрнауки РФ (базовая часть госзадания, анкета № 1422, проектная часть госзадания № 4.306.2014/К) за финансовую поддержку.

Литература:

- [1]. Liu K. H_2 and syngas production and purification technologies. John Wiley & Sons, 2010.
- [2]. Holmen A. // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 1.
- [3]. Dedov A.G., Loktev A.S., Komissarenko D.A. et al., // Appl. Catal. A. 2015. V. 489. P. 140.

Синтез оксидов со смешанной ионной-электронной проводимостью для среднетемпературных кислород/протонпроводящих мембран

Беспалко Ю.Н.¹, Садыков В.А.^{1,2}, Павлова С.Н.¹, Еремеев Н.Ф.¹, Скрыбин П.И.¹,
Садовская Е.М.¹, Краснов А.В.¹, Кригер Т.А.¹, Уваров Н.Ф.³

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

bespalko@catalysis.ru

Создание высокоэффективных и дешевых каталитических мембранных реакторов, которые смогут осуществлять одновременно выделение кислорода из воздуха и окисление им различных видов топлива в синтез-газ, а также последующее выделение водорода из водородсодержащих смесей в едином блоке является альтернативой для энергетики будущего с меньшим потреблением энергии и снижением уровня загрязнения окружающей среды [1]. Поиск материалов, позволяющих создать такие устройства, оптимизация их состава, микроструктуры, текстурных характеристик и методики нанесения, это важная задача современного материаловедения.

Для создания нанесенных тонкослойных мембран перспективным подходом является дизайн нанокомпозитов со смешанной ионной- электронной проводимостью на основе сложных оксидов, обладающих высокой кислородной проводимостью (флюориты), протонной проводимостью (ниобаты и вольфраматы лантаноидов) и электронной проводимостью (перовскиты) и металлов (Ni, Cu, Pd) или их сплавов [2,3].

Предшественники сложных оксидов синтезировали с использованием модифицированного метода Пекини (флюориты, перовскиты, ниобаты) или цитратного метода (вольфраматы). Полученные порошки прокаливали на воздухе при 700-1300 °С. Для получения металлов Ni и Cu, оксиды NiO и CuO, полученные из нитратов никеля и меди, восстанавливали в токе H₂ при 350 °С.

Нанокомпозиты Nd_{5,5}WO_{11,25-δ}-Ni_{0,5}Cu_{0,5}O, Nd_{5,5}Mo_{0,5}W_{0,5}O_{11,25-δ}-Ni_{0,5}Cu_{0,5}O, La_{0,99}Ca_{0,01}NbO₄- Ni_{0,5}Cu_{0,5}O были получены обработкой смеси оксидов и Ni_{0,5}Cu_{0,5}O (при соотношении 70:30 вес.%) с добавлением этилового спирта в планетарной мельнице. Нанокомпозиты Pr_{1-z}Ni_{1-x}Co_xO_{3-δ} (x = 0,4 ÷ 0,6; z = 0 ÷ 0,3) – Ce_{0,9}Y_{0,1}O_{2-δ}, La_{0,99}Ca_{0,01}NbO₄ – LaNb₃O₉ (3:2) были приготовлены методом ультразвукового диспергирования смеси оксидов в пропан-2-оле с добавлением поливинилбутираля. Для оптимизации фазового состава и улучшения спекаемости материалы на основе никелатов-кобальтитов празеодима обрабатывались с использованием микроволнового излучения при 1000 °С. Для измерения протонной проводимости полученные композиты с Ni_{0,5}Cu_{0,5}O спекали на компактном лабораторном горячем прессе в токе Ag при 1100 °С (15 мин, 50 МПа). Для получения асимметричных нанесенных мембран порошки композитов из суспензии наносили на планарные подложки из Ni-Al пеносплава и спекали при температурах до 1100 °С

Генезис реальной структуры и текстуры сложных оксидов и нанокомпозитов детально исследован с использованием РФА, ИК, Рамановской спектроскопии, ПЭМ высокого разрешения и СЭМ с элементным анализом, проводимость образцов - с помощью спектроскопии импеданса. Подвижность кислорода в оксидах и нанокомпозитах была изучена методом термопрограммированного изотопного обмена кислорода с C¹⁸O₂ в статическом и проточном реакторах. Температурные зависимости коэффициента самодиффузии кислорода и константы его обмена на поверхности вычислялись путём моделирования кинетических кривых.

С2 УД-04

Наилучшими транспортными характеристиками обладают перовскиты $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{PrNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_{3-\delta}$ с удельной электропроводностью ~ 200 См/см, коэффициентом самодиффузии кислорода $\sim 10^{-9}$ см²/с и константой обмена кислорода $\sim 10^{-6}$ см/с при 600 °С, что в целом превышает показатели для $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ [4]. Для нанокompозитов $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}-\text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (PNC-YDC) внедрение катионов Pr в домены YDC приводит к появлению широкого (до 70% всего кислорода в нанокompозитах) канала быстрой диффузии с D_0 до 10^{-10} см²/с при 700°K.

Для $\text{La}_{0.99}\text{Ca}_{0.01}\text{NbO}_4$ на кривых термопрограммированного обмена наблюдались два пика, что свидетельствует о наличии двух типов кислорода в объеме. Обмен контролируется диффузией, поэтому константа поверхностного обмена может быть оценена только по нижней границе ($k_{ex} > 2,2 \cdot 10^{-8}$ см/с при 700 К). Для $\text{Nd}_{5.5}\text{WO}_{11.25-\delta}$ диффузия в объеме настолько быстрая, что обмен описывается моделью с равноценными атомами кислорода при лимитирующей стадии обмена на поверхности. Поэтому скорость диффузии определяется только по нижнему пределу: $D_0 > 1,4 \cdot 10^{-12}$ см²/с при 700 К. Таким образом, данные протонные проводники обладают также высокой подвижностью кислорода. После высокотемпературного прокаливания композитов на основе протонных проводников и NiCu не происходит деградации протонной проводимости, её значения $\sim 10^{-4}$ См/см при 400 °С.

Для асимметричных нанесенных кислородпроводящих мембран в качестве базового был выбран состав нанокompозита $\text{PrNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta} - \text{Ce}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (50:50 вес. %), который наносился с воздушной стороны мембраны. С топливной стороны на него наносили плотный слой устойчивого к восстановлению нанокompозита $\text{MnFe}_2\text{O}_4-\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$, затем пористый слой катализатора Pt/SmPrCeZrO толщиной ~ 0.5 мм. Данная конструкция мембраны обеспечивает высокие (более 90%) конверсию метана и выход синтез-газа при времени контакта ~ 0.2 мс и температурах $\sim 900-1000$ °С. Перенос кислорода с воздушной стороны в топливную смесь с метаном достигал $5-15$ см³ O₂/см²мин, что удовлетворяет критерию практического применения.

Исследования поддержаны проектом РНФ 16-13-00112

Литература:

- [1] Dong X., Jin W., Xu N., Li K. // Chem. Commun. 2011. V. 47. P. 10886
- [2] Zhang Q., Liu T., Zhu Zh., Hao L., Liu W. // J. Memb. Sci. 2012. V. 415–416. P. 328
- [3] Magrasó A., Haugsrud R., Norby T. // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93 (9). P. 2650
- [4] Sadykov, V. A., Pavlova, S. N., Kharlamova, T. S., Muzykantov, V. S., Uvarov, N. F., Okhlupin, Yu. S., Ishchenko, A. V., Bobin, A. S., Mezentseva, N. V., Alikina, G. M., Lukashevich, A. I., Krieger, T. A., Larina, T. V., Bulgakov, N. N., Tapilin, V. M., Belyaev, V. D., Sadovskaya, E. M., Boronin, A. I., Sobyenin, V. A., Bobrenok, O. F., Smirnova, A. L., Smorygo, O. L., Kilner, J. A. // Perovskites: Structure, Properties and Uses. – 2010. – P. 67–178.

Синтез мембранных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различной архитектурой и их каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана

Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Скудин В.В., Назаров В.В.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
ngavrilova@muctr.ru

Углекислотная конверсия метана является перспективным процессом получения синтез-газа. Основным его отличием является возможность производства синтез-газа с мольным соотношением H_2/CO , близким к единице, что позволяет использовать его в синтезе Фишера-Тропша. По экономическим показателям углекислотная конверсия метана превосходит паровую конверсию благодаря отсутствию затрат на удаление избытка водорода из синтез-газа. Углекислотная конверсия метана также позволяет утилизировать сразу два парниковых газа (метан и диоксид углерода).

В настоящее время ведутся активные работы как по поиску оптимальных составов катализаторов углекислотной конверсии метана, так и условий проведения этой реакции. Использование мембранно-каталитических систем является одним из перспективных вариантов реализации этого процесса, так как позволяет достичь более высоких показателей конверсии (степени превращения, выхода продукта, а также требуемого соотношения H_2/CO) [1 - 3].

Среди методов получения катализаторов и мембран наиболее гибким и распространенным является золь-гель метод, позволяющий в широких пределах варьировать свойства конечного продукта. В данной работе представлены результаты по золь-гель синтезу мембранных катализаторов $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и исследованию их каталитической активности в реакции углекислотной конверсии метана. Выбор Mo_2C обусловлен его активностью в данной реакции, термической стабильностью, устойчивостью к каталитическим ядам и невысокой стоимостью.

Мембранные катализаторы были синтезированы на основе трубчатых микрофльтрационных элементов из электрокорунда (α - Al_2O_3). В качестве дисперсной системы, которая наносилась для создания каталитического слоя, использовалась устойчивая дисперсия молибденовых синей. Нанесение каталитического слоя осуществлялось кратковременным погружением подложки (микрофльтрационной мембраны или мембраны, модифицированной γ - Al_2O_3) в дисперсию молибденовых синей. Затем образцы подвергались сушке и термообработке. Условия термообработки (среда, конечная температура) выбирались таким образом, чтобы получить активную фазу Mo_2C уже на стадии термообработки, без проведения дополнительной стадии активации.

Описанным выше способом были синтезированы образцы мембранных катализаторов, отличающиеся расположением каталитического слоя. В одном случае катализатор был нанесен на всю поверхность частиц подложки α - Al_2O_3 , во втором случае катализатор был расположен в виде самостоятельного каталитического слоя на внешней поверхности подложки.

Синтезированные образцы были охарактеризованы с точки зрения морфологии, фазового состава и характеристик пористой структуры. Установлено, что каталитический слой состоит из β - Mo_2C и С, толщина каталитического слоя (с содержанием катализатора 1% мас.) составляет 5-10 мкм и обладает развитой мезопористой структурой.

Также были синтезированы образцы с использованием модифицированных подложек с дополнительным слоем γ - Al_2O_3 , обладающим высокой удельной

С2 УД-05

поверхностью. Эти подложки представляли микрофльтрационные мембраны, на внешнюю поверхность которых нанесен слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ разной толщины, выполняющий функцию носителя катализатора. Варьирование свойств дисперсной системы, содержащей молибденовые сини, и условий нанесения позволило синтезировать мембранные катализаторы с различным распределением (глубиной проникновения) активного компонента по толщине слоя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Данный тип мембранных катализаторов отличается более высокой дисперсностью нанесенного катализатора и размером пор подложки (от 5 до 50 нм).

Синтезированные образцы мембранных катализаторов различной структуры были испытаны в реакции углекислотной конверсии метана. Реакция проводилась в мембранно-каталитическом реакторе, работающем в режиме контактора.

Было показано, что при прочих равных условиях время контакта определяется, активность катализатора определяется режимом транспорта газов в порах и составом активного компонента катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-03-08183_a).

Литература:

- [1] Цодиков М. В., Тепляков В. В., Федотов А. С., Козицына Н. Ю., Бычков В. Ю., Корчак В. Н., Моисеев И. И. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2011. № 1. С. 54.
- [2] Bucharkina T. V., Gavrilova N. N., Kryzhanovskiy A. C., Skudin V.V., Shulmin D. A. // Petroleum Chemistry. 2015. V. 55. № 10. P. 932
- [3] Bukharkina T. V., Gavrilova N. N., Skudin V. V.// Catalysis in Industry. 2015. V. 7. № 4. P. 253.

Механохимический синтез катализаторов Pt(Pd)/Mg(Li)AlO_x для реакций дегидрирования алканов

Степанова Л.Н.^{1,2}, Бельская О.Б.^{1,3}, Василевич А.В.¹, Бакланова О.Н.¹, Лихолобов В.А.^{1,4}

1 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

2 - Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск

3 - Омский государственный технический университет, Омск

4 - Омский научный центр СО РАН, Омск

Lchem@yandex.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) представляют собой класс неорганических соединений с общей формулой $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]_n[(A^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]_n$, где M^{2+}, M^{3+} - двух- и трёх-валентные катионы, формирующие положительно заряженные слои, A^{n-} - анионы практически любого состава, располагающиеся в межслоевом пространстве и компенсирующие заряд катионных слоёв, x – соотношение M^{2+}/M^{3+} [1]. СДГ находят широкое применение в качестве адсорбентов, стабилизаторов, катализаторов и предшественников катализаторов основного типа. Не менее интересными по своим свойствам являются смешанные оксиды $M^{2+}M^{3+}O_x$, получающиеся при прокаливании соответствующих СДГ. Благодаря умеренной и легко регулируемой основности и высокой удельной поверхности, смешанные оксиды находят всё большее применение в качестве оксидных носителей для катализаторов. Так, перспективной системой для реакций дегидрирования лёгких и высших алканов является Pt/MgAlO_x. Поскольку дезактивация катализаторов за счет коксообразования в данных реакциях уменьшается с ростом основности носителя, то важным является получение СДГ с максимально возможными основными свойствами. Вследствие того, что соотношение Mg/Al в составе СДГ не может превышать 4, увеличение основности можно добиться путём введения в состав носителя катионов щелочных металлов [2]. Единственным таким катионом, способным встраиваться в структуру СДГ, является катион лития. Однако синтез LiAl-СДГ традиционным методом соосаждения весьма затруднён, поэтому актуальной задачей является поиск новых альтернативных методов получения литий-содержащих систем. Одним из таких методов является механохимический синтез, позволяющий получать СДГ за короткий промежуток времени и без утилизации большого количества промывных вод. При этом фазовый состав образующихся в ходе механохимического синтеза продуктов во многом зависит от условий активации, а также от состава используемых исходных соединений.

Целью данной работы было получение литий-содержащих СДГ методом механохимического синтеза путём постепенной замены катионов Mg^{2+} на катионы Li^+ , исследование физико-химических свойств полученных систем, а также одностадийное получение катализаторов Pt(Pd)/Mg(Li)AlO_x с помощью механохимического синтеза и исследование их свойств в реакциях дегидрирования пропана и н-декана.

Механохимический синтез Mg(Li)Al-СДГ осуществляли в планетарной мельнице АГО-2С с соотношением массы мелющих тел к массе образца равным 40:1 (керамические, стальные шары), времени активации 15, 30 и 60 минут и ускорении 300 и 1000 м²/с (в зависимости от природы мелющих тел). В качестве исходных компонентов применяли следующие реагенты: Al(OH)₃ (гиббсит), Al(NO₃)₃•9H₂O, Li(NO₃)•3H₂O, LiOH, PdCl₂ и Na₂[PtCl₆]. Структуру полученных материалов исследовали методом РФА (D8 Advance (Bruker)). Термическую стабильность изучали с помощью термического анализа (STA-449C Jupiter (Netzch)). Текстуру образцов исследовали после их предварительного прокалывания при 550 °С (ASAP-2020 «Micromeritics»). Каталитические свойства систем Pt(Pd)/Mg(Li)AlO_x изучали в

С2 УД-06

реакциях дегидрирования пропана (загрузка 0,50 г., температура 550 °С, атмосферное давление, мольное соотношение $H_2/C_3H_8 = 0,25$, массовая скорость подачи реагента 8 г/(г_{кат}•час)) и н-декана (загрузка 0,50 г., температура 460°С, давление 0,18 МПа, мольное соотношение $H_2/n\text{-декан} = 7$, объемная скорость подачи сырья 17,2 ч⁻¹).

Установлено, что метод механохимического синтеза позволяет получать Mg(Li)Al-СДГ в достаточно мягких условиях (ускорение 300 м/с²) и в течение короткого промежутка времени (15 минут). Использование керамических шаров даёт возможность получить Mg(Li)Al-СДГ с содержанием кремния не более 0,5 % мас., в то время как механохимический синтез со стальными мелющими телами приводит к загрязнению образца оксидами железа с содержанием Fe от 2 до 20 % мас. Al(OH)₃ (гиббсит) и Li(NO₃)•3H₂O являются лучшими исходными соединениями для получения LiAl-СДГ с оптимальными характеристиками.

Продемонстрирована возможность одностадийного получения катализаторов Pt(Pd)/Mg(Li)AlO_x методом механохимического синтеза. Каталитическая активность полученных систем сопоставима с активностью катализаторов Pt/MgAlO_x, полученных традиционным методом, однако селективность по целевым продуктам для Li-содержащих образцов значительно выше.

В работе было использовано оборудование Омского регионального ЦКП СО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-04405).

Литература:

- [1] Cosimo J. I. D., D'iez V. K., Xu M., Iglesia E., Apestegu'ia C. R. // J.Catal. 1998. V. 178. P. 499.
- [2] Cavani F., Trifiro F., Vaccary A. // Catal. Today. 1991. V. 11. P. 173.

Перспективы использования магнитно-разделяемых палладиевых катализаторов в реакциях селективного гидрирования

Немыгина Н.А.¹, Никошвили Л.Ж.¹, Матвеева В.Г.¹, Сульман М.Г.^{1,2},
Шифрина З.Б.², Юзик-Климова Е.Ю.², Кучкина Н.В.², Сорокина С.А.²,
Сульман Э.М.¹, Бронштейн Л.М.^{2,3}

1 - Тверской государственный технический университет, Тверь

2 - Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

3 - Indiana University, Bloomington, USA

sulman@online.tver.ru

В последние годы все большее внимание исследователей привлекают ансамбли неорганических прекурсоров и супрамолекулярных органических структур с целью создания новых композитов для последующего применения в качестве катализаторов [1]. Данная работа посвящена изучению каталитических свойств наночастиц Pd, стабилизированных в магнитно-разделяемых нанокompозитах на основе пиридилфениленовых дендронов и дендримеров, а также длинноцепочечных жирных кислот (рисунок 1) в реакции селективного гидрирования тройной связи ацетиленового спирта C₅.

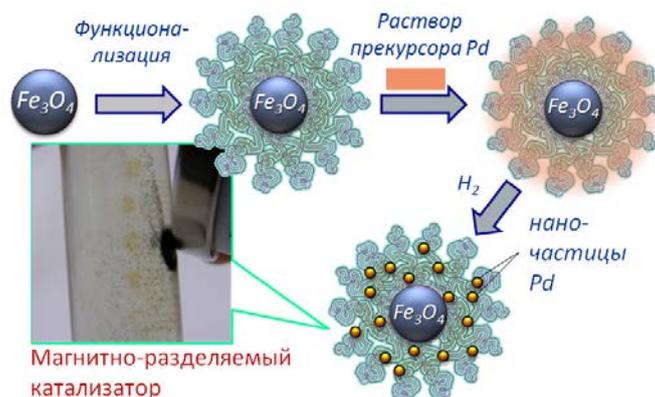


Рисунок 1. Схема синтеза катализаторов

Необходимо отметить, что реакции селективного каталитического гидрирования ацетиленовых спиртов до соответствующих олефиновых спиртов находят широкое применение в производстве душистых веществ, лекарственных препаратов и жирорастворимых витаминов [2]. Наиболее распространенные катализаторы для селективного гидрирования тройной связи – модифицированные Pd и Ni, нанесенные на неорганические носители. Исторически первым промышленным катализатором селективного гидрирования ацетиленовых спиртов стал предложенный Линдляром Pd/CaCO₃, модифицированный ацетатом свинца и хинолином, который обеспечивает селективность 95% при 100% конверсии [3]. В последнее десятилетие предпринимаются попытки по усовершенствованию традиционных каталитических систем гидрирования алкинов, а также по синтезу новых полимер-содержащих катализаторов, способных обеспечить контроль над размером наночастиц палладия и их монодисперсностью [3-6]. Однако, в случае гидрирования терминальных алкинов проблема повышения селективности до сих пор остается открытой [3].

Одним из перспективных направлений в разработке новых каталитических систем гидрирования можно считать создание магнитно-разделяемых нанокompозитов. Магнитные наночастицы позволяют легко отделять катализаторы от реакционной смеси для повторного использования, что приводит к удешевлению каталитических

процессов [7-9]. Поскольку магнитные свойства размер-зависимы, то важно обеспечить узкое распределение магнитных наночастиц по размерам.

Узкое распределение по размерам может быть достигнуто путем термического разложения ацетилацетонатов или карбоксилатов железа в высококипящих растворителях. При этом функционализация магнитных наночастиц может осуществляться различными способами: с использованием поверхностно активных веществ или полимеров. Так известно, что наночастицы оксида железа хорошо стабилизируются жирными кислотами, такими, как олеиновая кислота [10], содержащая одну кратную С=C связь. Но, если предполагается, что в оболочке магнитных наночастиц будут сформированы каталитически активные центры, то требуется наличие большего числа функциональных групп.

Таким образом, были разработаны магнитно-разделяемые катализаторы на основе наночастиц оксида железа, функционализированных коммерчески доступными кислотами, такими как линолевая, линоленовая и 6-(1-пиперидинил)пиридин-3-карбоновая кислота, кратные связи и пиридилные группы которых были способны взаимодействовать с прекурсором палладия.

Кроме того, для создания магнитно-разделяемых композитов использовались пиридилфениленовые дендроны и дендримеры, полученные при варьировании поколения дендрона/дендримера и типа фокальной точки. Важно отметить, что, хотя коммерчески доступные дендримеры, такие, как полиамидаминовые и полипропилениминовые, способны инкапсулировать каталитически активные частицы, дендримеры на основе ароматических структур имеют ряд преимуществ: они жесткие и сохраняют свою форму, обладают высокой химической и термической стабильностью.

В ходе тестирования синтезированных каталитических систем в реакции гидрирования ацетиленового спирта C_5 было показано, что использование палладиевых катализаторов, содержащих наночастицы оксида железа, позволяет проводить процесс гидрирования тройной связи с селективностью до 98% при 100% конверсии [11-14], а также позволяет реализовать дополнительное преимущество – магнитное отделение и многократное повторное использование катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Седьмой Европейской Рамочной Программы (CP-IP 246095-2 POLYCAT) и Министерства образования и науки РФ.

Литература:

- [1] Astruc D., Lu F., Aranzaes J.R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 7852
- [2] Bonrath W., Eggersdorfer M., Netscher T. // *Catal. Today.* 2007. Vol. 121. P. 45
- [3] Witte P.T. [et al.] // *Top. Catal.* 2012. Vol. 55. P. 505
- [4] Anderson J.A., Mellor J., Wells R.P.K. // *J. Catal.* 2009. Vol. 261. P. 208
- [5] Albers P.W., Möbus K., Frost Ch.D., Parker S.F. // *J. Phys. Chem. C.* 2011. Vol. 115. P. 24485
- [6] Kiwi-Minsker L., Crespo-Quesada M. // *Top. Catal.* 2012. Vol. 55. P. 486
- [7] Wang Z., Shen B., Zou A., He N. // *Chem. Eng. J.* 2005. Vol. 113. P. 27
- [8] Saha A., Leazer J., Varma R.S. // *Green Chem.* 2012. Vol. 14. P. 67
- [9] Sun W., Li Q., Gao S., Shang J.K. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2012. Vol. 125. P. 1
- [10] Xie J. [et al.] // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 5401
- [11] Gage S.H. [et al.] // *Langmuir.* 2013. Vol. 8. P. 466
- [12] Kuchkina N.V. [et al.] // *Macromolecules.* 2013. Vol. 46. P. 5890
- [13] Yuzik-Klimova E.Yu. [et al.] // *RSC Adv.* 2014. Vol. 4. P. 23271
- [14] Kuchkina N. [et al.] // *Chem. Mater.* 2014. Vol. 26. P. 5654

Пористые керамометаллические микрооболочечные носители и катализаторы на основе порошкообразных Me-Al (Me = Fe, Cu, Cr, Co) сплавов, полученных механохимической обработкой

Тихов С.Ф.¹, Садыков В.А.^{1,2}, Валеев К.Р.², Саланов А.Н.^{1,2}, Черепанова С.В.^{1,2},
Минюкова Т.П.¹, Романенков В.А.³, Петюшик Е.Е.⁴

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Белорусский национальный технический университет, Минск, Республика Беларусь

*4 - Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии,
Минск, Республика Беларусь*

tikhov@catalysis.ru

Пористые керамометаллы, получаемые из порошкообразных сплавов Me-Al, способны увеличить эффективность гетерогенных катализаторов через увеличение активности единицы массы и объема, а также увеличения тепло- и массообмена каталитического слоя.

В работе представлены результаты исследования закономерностей синтеза и свойств пористых каталитических систем (керметов) основанных на оксидном керамическом каркасе MeAlO толщиной не более нескольких десятков мкм, армированном металлическими частицами MeAl. Несмотря на наличие развитой макропористой структуры данные материалы обладают высокой механической прочностью, высокой насыпной плотностью и теплопроводностью. Гибкое варьирование параметров синтеза (типов металлических порошков, условий механохимического сплавления, типов пресс-форм, дополнительного инкорпорирования нанопористых материалов) позволяет направленно изменять геометрические, физические и химические свойства катализаторов в очень широких пределах.

Детально исследована стадия синтеза прекурсоров для получения керметов через механохимическое сплавление порошков Me и Al. Показано, что с ростом времени МА в высокоэнергетических мельницах меняется форма частиц и их микроструктура (от слоистой к однородной), увеличивается дисперсность и степень взаимодействия компонентов с образованием различных интерметаллидов. Отмечена большая доля рентгеноаморфных состояний на всех стадиях МА [1-4].

Впервые обнаружен эффект цементирования порошкообразных Me-Al сплавов в гидротермальных условиях (ГТО) в пористый монолит. Методами РФА, ЯМР, ЭМ, адсорбционными, Дарси, прочности на раздавливание исследован генезис фазового состава, влияние свойств порошкообразных прекурсоров на текстурно-механические, структурные, теплофизические свойства получаемых из них после ГТО и прокаливания керметов MeAlO/MeAl. Обнаружен немонотонный характер изменения состава металлической и оксидной компонент, объема нано- и макропор, коэффициента проницаемости и механических свойств керметов. Отмечена более высокая (2-3 раза) истинная и насыпная плотность гранулированных керамометаллов по сравнению с традиционными высокопористыми оксидными системами, используемыми в катализе [3-5, 7,8]. Показано, что пористая структура керметов имеет многоуровневый характер: от ультрамакропор размером 1-10 мкм, до мезопор. Механическая прочность изменяется от ~8 до ~120 МПа, что существенно превышает показатели пористых керамических систем, гранулированных методом экструзии, прессования, жидкостного формования [4,5,9,10]. Оценен коэффициент проницаемости, определяемый открытыми

ультрамакропорами, который для керметов различного химического состава и условий МА изменяется от 0,5 до $32 \times 10^{-13} \text{ м}^2$.

Теплопроводность керамометаллов достигает 2 Вт/м•К, что в 2-4 раза превышает теплопроводность известных пористых керамических материалов. Линейные коэффициенты термического расширения (КТР) различных керметов в области температур 25-500°C изменяются в пределах от ~7 до $\sim 28 \times 10^{-6} (\text{град}^{-1})$, что делает возможным их компактирование с элементами металлических конструкций в ряде случаев.

Для развития микропористой и мезопористой структуры отработаны методы инкорпорирования оксида алюминия или его гидроксидных предшественников в керамометаллическую матрицу [10,11,12]. Для получения катализаторов с различным содержанием АК отработаны методы пропитки керамометаллических носителей растворами различного состава [4,7,10].

Исследованы каталитические свойства керамометаллических катализаторов в реакциях глубокого окисления и сжигания измельченных твердых топлив, паровой конверсии метана, СО и спиртов, частичного окисления метана в синтез-газ, дегидрирования углеводородов, иницированное СВЧ излучением, в сравнении с традиционными оксидными катализаторами [4,7,10,12]. Показано, что основные преимущества керамометаллических катализаторов по сравнению с традиционными высокопористыми оксидами связаны с высокой прочностью и устойчивостью к истиранию, высокой насыпной плотностью, развитой системой ультрамакропор и высокой теплопроводностью. В ряде случаев гранулированные керамометаллы оказываются активнее оксидных вследствие высокой концентрации активных центров на поверхности.

Работа была выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект 0303-2016-0013).

Литература:

- [1] Kim J.S, Kwon Y.S., Голубкова Г.В. и др.//Неорганические материалы. 2008. т.44, с.1.
- [2] Dudina D.V., Lomovsky O.I., Valeev K.R. et al.//J. Alloys Compd., 2015, v.629, p.343.
- [3] Usoltsev V., Tikhov S., Salanov A. et al.//Bull.Mater.Sci. 2013. v. 36, p.1195.
- [4] Tikhov SF, Usoltsev V V, Sadykov VA et al.//Stud.Surf.Sci.Catal. 2006. V.162, p.641.
- [5] Tikhov S.F.; Sadykov V.A.; Valeev K.R et al. //Catal..Today. 2015. V. 246, P.232.
- [6] Tikhov S., Usoltsev V., Salanov A. et al.// J. Mater. Sci. 2010. Vol. 45, № 12. P. 3160.
- [7] Sadykov V., Sobyenin V., Mezentseva N. et al.// Fuel. 2010. Vol. 89, № 6. P. 1230.
- [8] Andreev A.S., Tikhov S.F., Salanov A.N. et al.// Adv. Mater. Res.. 2013. V. 702. P. 79.
- [9] Пармон В.Н., Симонов А.Д., Садыков В.А., Тихов С.Ф.// Физика горения и взрыва, 2015, т. 51, №2, Р. 1.
- [10] Tikhov S.F., Simonov A.D., Yazykov N.A. et al.//Catal. Sustainable Energy. 2012. v.1, p. 82.
- [11] Tikhov S.F., Andreev A.S., Salanov A.N. et al.//J.Mater.Sci. 2016. DOI: 10.1007/s10853-016-0268-y
- [12] Тихов С.Ф., Беспалко Ю.Н., Садыков В.А. и др.//Физика горения и взрыва, 2016, т.52. с.1.

Новые подходы к синтезу катализаторов и адсорбентов для переработки жидкого и газообразного углеводородного сырья

Юнусов М.П.¹, Саидов У.Х.², Насуллаев Х.А.¹, Гуломов Ш.Т.¹

1 - *Узбекский научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. А. Султанова (УзКФИТИ), Ташкент, Узбекистан*

2 - *НХК «Узбекнефтегаз», Ташкент, Узбекистан*
yunusovmp@gmail.com

Обострение экологической обстановки в современном мире требует усовершенствования процессов очистки углеводородного сырья от токсичных примесей. Подавляющее большинство месторождений нефти и природного газа Узбекистана классифицировано как сернистые и высокосернистые. Естественно, это создает определенные трудности при получении высококачественного жидкого и газообразного топлива, требует усовершенствования технологии переработки, в том числе и разработки современных отечественных катализаторов гидрообессеривания. При этом необходимо учитывать неблагоприятное сочетание коррозионно-активных меркаптанов в составе сырых газов и газоконденсатов с водой, насыщенной кислыми компонентами: O_2 , H_2S и CO_2 . С точки зрения безопасной эксплуатации промышленных установок этот фактор оказывает влияние на скорость разрушения внутренней поверхности оборудования и транспортных магистралей. Негативное воздействие агрессивных веществ на каталитические процессы заключается в необратимом отравлении Co-Mo и Ni-Mo катализаторов гидроочистки жидкого углеводородного сырья продуктами коррозии. Присутствие CO_2 – вещества с выраженными коксогенными свойствами, способствует образованию углеродсодержащих отложений и обратимому блокированию активных центров катализаторов. Эффективность очистки природного газа от меркаптанов с помощью абсорбентов щелочного характера также снижается, а в некоторых случаях может быть и не рентабельной. Содержание CO_2 в природном газе месторождений Узбекистана может достигать 4,5. Другая проблема концентрация ароматических углеводородов в керосиновых фракциях нефтей Узбекистана может достигать 35 %.

Поэтому, в последние годы резко возросли требования к экологической безопасности и эксплуатационным свойствам товарных нефтепродуктов, технологических газов и природного газа, на фоне увеличения доли высокосернистого сырья и большого содержания полиароматических соединений.

В связи с этим нами, на базе местного минерального сырья и промышленных отходов, разработан ряд каталитических и адсорбционных систем, направленных на улучшение качества природного газа (Co-Mo, Ni-Mo-Fe, Co-Mo-Fe), топлив (Ni-Mo, Ni-Mo-W) и масел (Co-Ni-Mo). Комплексом физико-химических методов исследован фазовый состав носителей и катализаторов, определено валентное состояние ионов переходных металлов в оксидной форме образцов. Особое внимание было уделено оценке дисперсности активных структур и выявлению их взаимосвязи с ГДС активностью катализаторов. На примере кобальт содержащих катализаторов показано, что во всех высушенных катализаторах полностью сохраняются лиганды органических кислот (Рисунок). При пропитке совместными растворами, стабилизированными лимонной кислотой, образуется некоторое количество биметаллического комплекса $CoMoCit$, но преобладающей структурой все же является молибдат кобальта. В случае щавелевой кислоты, по данным рентгенофазного анализа, формируются оксалаты железа и/или кобальта, а также большое количество поверхностных полимолибдатов кобальта.

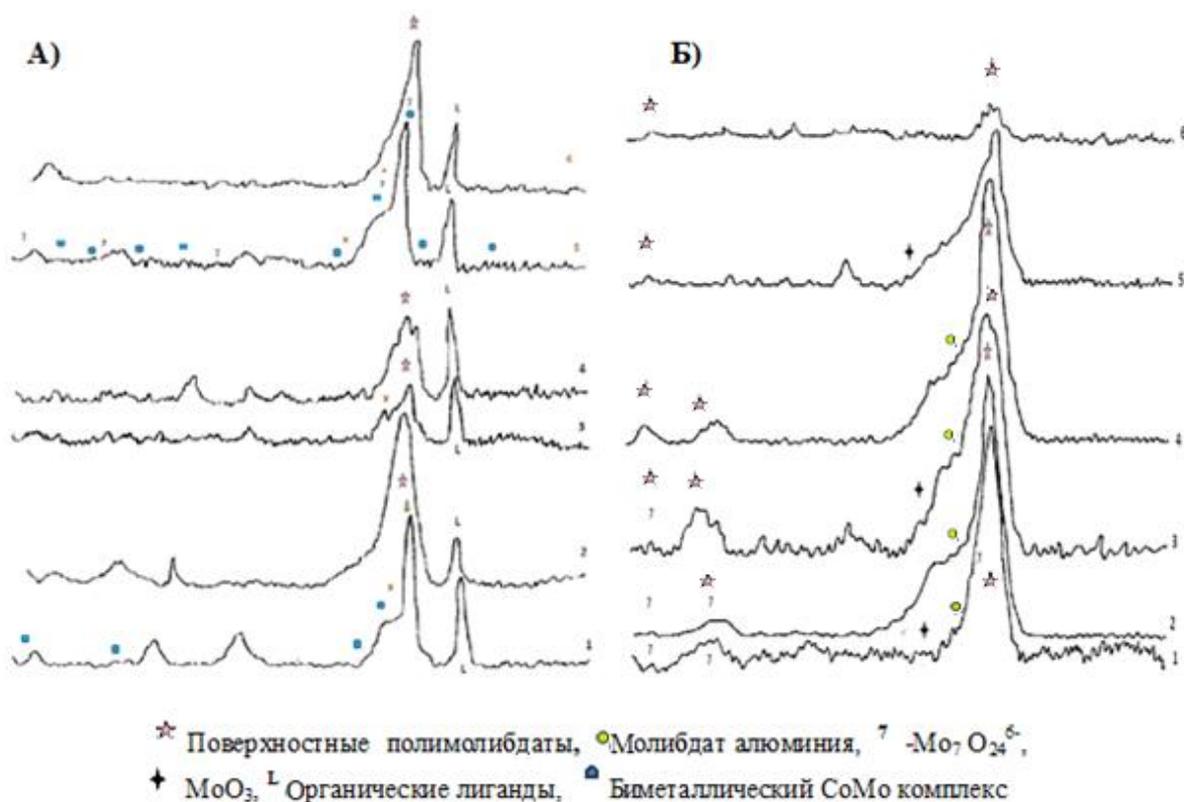


Рис. Раман спектры катализаторов, полученных различными способами.

А) высушенных при 120° С, Б) прокаленных при 550°С.

1. Парамолибдат аммония + лимонная кислота+нитрат кобальта (пропитка совместным раствором).
2. Парамолибдат аммония+ щавелевая кислота+нитрат кобальта (поверхностная сборка).
3. Парамолибдат аммония+ лимонная кислота+нитрат кобальта+нитрат железа (пропитка совместным раствором).
4. Парамолибдат аммония + щавелевая кислота+нитрат кобальта+нитрат железа (пропитка совместным раствором).
5. Парамолибдат аммония+ лимонная кислота+нитрат кобальта+нитрат железа (пропитка совместным раствором).
6. Парамолибдат аммония+ лимонная кислота+нитрат кобальта+нитрат железа (поверхностная сборка).

Ширина линий в Раман спектрах соединений молибдена служит своеобразным тестом на дисперсность формирующихся фаз, а именно, чем шире линии и меньше их интенсивность, тем меньше размер кристаллитов. Из полученных нами данных, в том числе и по хемосорбции кислорода восстановленной формой катализаторов, следует, что наиболее активные высокодисперсные формы полисоединений молибдена с переходными металлами VIII группы формируются при реализации метода поверхностной сборки. Показано, что при переработке газообразного сырья с повышенной концентрацией примесей кислотного характера целесообразно применять адсорбенты, полученные на основе каолина и Co-Mo-Fe катализаторы, а в процессе снижения полиароматических соединений масляных фракций наибольшей активностью обладает катализатор Ni-Mo-W на Al-Ti носителе.

Исследование кобальтовых катализаторов гидролиза боргидрида натрия, восстановленных *in situ* в реакционной среде гидрида

Нецкина О.В.^{1,2}, Комова О.В.¹, Симагина В.И.¹, Просвирин И.П.^{1,2}, Кочубей Д.И.¹,
Канажевский В.В.¹, Малыхин С.Е.^{1,2}, Келлерман Д.Г.³

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

netskina@catalysis.ru

Каталитический гидролиз боргидрида натрия (NaBH_4) является один из немногих безопасных способов получения высокочистого водорода без подвода тепла, что чрезвычайно важно для создания автономных энергоустановок на основе топливных элементов с протонно-обменной мембраной [1]. Все металлы VIII группы проявляют активность в этом процессе, но кобальтовые катализаторы наиболее интересны с практической точки зрения. На сегодняшний день активно изучаются кинетические закономерности гидролиза NaBH_4 при варьировании способа приготовления кобальтсодержащих катализаторов, при допировании их вторым металлом (Ru, Ag, La, Mo, Cu и др.), при нанесении кобальта на носители, а также обсуждается вопрос их дезактивации [2]. Было установлено, что активный компонент кобальтовых катализаторов, формирующихся непосредственно в среде гидрида (*in situ*) из различных соединений кобальта (солей, простых и сложных оксидов), проявляет большую активность в гидролизе NaBH_4 , чем металлический кобальт [3]. Однако нет единого мнения о фазовом составе, строении и состоянии кобальта в составе каталитически активной фазы, образующейся в среде боргидрида натрия.

Цель работы – изучение кобальтсодержащих катализаторов гидролиза боргидрида натрия, полученных восстановлением хлорида кобальта в реакционной среде.

С помощью ПЭМ ВР было показано, что при восстановлении соли кобальта боргидридом натрия образуются наноразмерные частицы сферической формы, состоящие из ядра и кислородсодержащей оболочки (рис. 1).

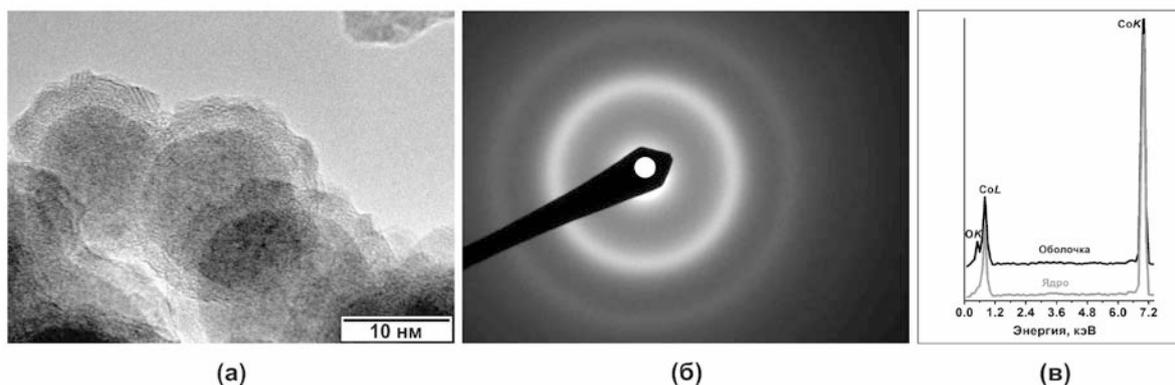


Рис. 1. Микрофотография кобальтового катализатора, полученного восстановлением хлорида кобальта в среде NaBH_4 : (а) – морфология, (б) – дифракция, (в) – EDX-анализ.

По данным РФЭС, кобальт в ядре преимущественно находится в восстановленном состоянии, а бор существует как в виде B^{3+} , связанного с кислородом, так и в виде бора, вероятно, связанного с водородом, содержание которого в образце составляет 0,46 мас.%. В целом, мольное соотношение элементов в кобальтовом катализаторе составляет $\text{Co}:\text{B}:\text{O}:\text{H}=3,2:1,5:1,4:1$.

С2 УД-10

Результаты ПЭМ (рис. 1б) свидетельствуют, что образующиеся в среде гидрида кобальтсодержащие частицы истинно аморфны. Тем не менее, они обладают ферромагнитными свойствами (рис. 2а), что указывает на наличие кластеров металла.

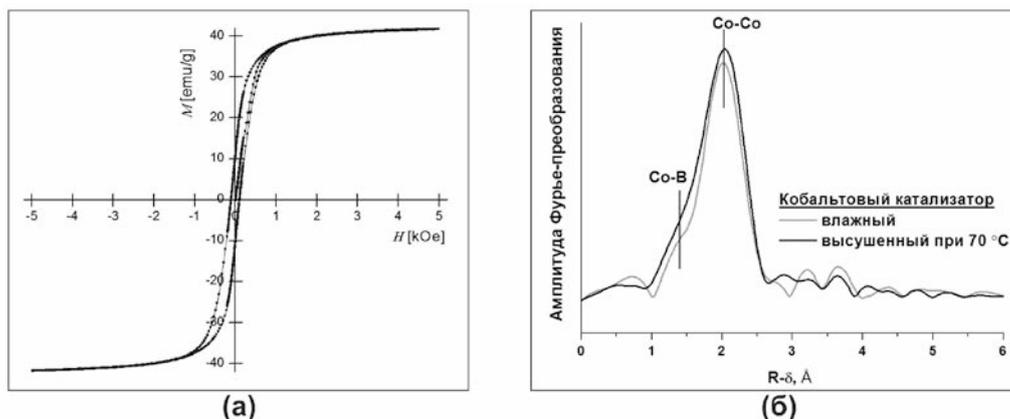


Рис. 2. (а) Полевые зависимости намагниченности и (б) кривые РРА для кобальтового катализатора.

Методом EXAFS были получены сведения о локальном окружении кобальта в кобальтовых катализаторах. На рисунке 2б представлены кривые РРА влажного образца, восстановленного NaBH_4 непосредственно перед съемкой, а также высушенного образца при 70°C (вакуум). Их анализ позволяет сделать заключение, что короткое расстояние $2,05 \text{ \AA}$ относится к Co-B, а расстояние $2,46 \text{ \AA}$ близко к Co-Co для металлического кобальта с гексагональной структурой. В процессе сушки межатомные расстояния меняются незначительно, но координационные числа как для расстояния Co-Co ($2,7 \rightarrow 3,3$), так и для Co-B ($1,6 \rightarrow 2,7$) увеличиваются, вероятно, из-за вытеснения воды или водорода из первой координационной сферы кобальта.

Данные EXAFS были дополнены рентгеновскими исследованиями. Они подтверждают, что кобальтовый катализатор является истинно аморфным, в котором присутствуют кластеры с ближайшим межатомным расстоянием Co-Co равным $2,5 \text{ \AA}$. При этом кластеры кобальта располагаются регулярно в аморфной матрице и расстояние между ними составляет $5,8 \text{ \AA}$. Учитывая полученные результаты, была впервые предложена квантово-химическая модель катализатора, которая объясняет стабилизацию ферромагнитных тетрамеров кобальта в бороводородной матрице.

Анализ результатов EXAFS, измерения магнитной восприимчивости, ПЭМ, РФА и термического анализа позволил определить структурные превращения в аморфных кобальтовых катализаторах при их термической обработке, а также выявить их влияние на активность в гидролизе боргидрида натрия, в том числе при введении прокаленных катализаторов в состав «водородных таблеток».

Таким образом, комплексный подход к изучению кобальтового катализатора, восстановленного в среде NaBH_4 , позволил сформировать представления об его составе, строении и состоянии кобальта, а также структурных превращениях при термической обработке, которые влияют на каталитические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО (Программа V.49.1).

Литература:

- [1] D.M.F. Santos, C.A.C. Sequeira // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2011. V. 15. P. 3980.
- [2] Demirci U.B., Akdim O., Andrieux J., Hannauer J., Chamoun R., Miele P. // *Fuel Cells* 2010. V. 10. P. 335.
- [3] O.V. Netskina, A.M. Ozerova, O.V. Komova, G.V. Odegova, V.I. Simagina // *Catal. Today* 2015. V. 245. P. 86.

Новый подход к синтезу функциональных композитных материалов на основе полиэтилена и многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами Со

Казакова М.А.^{1,2}, Семиколенова Н.В.¹, Кузнецов В.Л.^{1,2}, Андреев А.С.^{1,2}, Ищенко А.В.¹, Селютин А.Г.¹, Мацько М.А.¹, Захаров В.А.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет (НГУ), Новосибирск

mas@catalysis.ru

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) за счет своих уникальных механических свойств, большой площади поверхности, высокой электро- и теплопроводности, а также химической стабильности широко применяются в качестве наполнителя при производстве различных композитных материалов. Разработка новых композитных материалов на основе широко используемых полимеров (полиэтилен и полипропилен) и МУНТ является одним из перспективных направлений современного материаловедения. При этом для изменения свойств композитного материала требуется введение достаточно малых массовых концентраций МУНТ, что позволяет улучшить прочностные характеристики материала наряду с появлением электрической проводимости. Добавление ещё одной составляющей, такой как магнитные наноразмерные частицы металлов в композитный материал на стадии приготовления позволит контролируемо изменять электрофизические свойства материала за счет варьирования диэлектрических свойств МУНТ и магнитных свойств металлов. Таким образом, создание подобных «тройных композитов», Со-МУНТ-полимерная матрица, открывает целый спектр возможностей по получению легких и эластичных композитных материалов, эффективно экранирующих или поглощающих электромагнитное излучение, как результат объединения диэлектрических свойств МУНТ и магнитных свойств металлов.

Целью данной работы является изучение особенностей формирования многокомпонентных композитных материалов, объединяющих в своем составе компоненты различной природы, а также исследование зависимостей «строение – свойства» сложных композитных материалов на основе ПЭ и МУНТ, модифицированных наноразмерными частицами металлического Со.

Исходные МУНТ (площадь поверхности 305 м²/г, средний диаметр 9,4 нм) были синтезированы методом газофазного каталитического разложения этилена на Fe-Со катализаторах при температуре 680°C. Для обеспечения дополнительного связывания между МУНТ и предшественником Со были использованы функционализированные МУНТ, содержащие поверхностные карбоксильные группы (0,76 групп на 1 нм²), полученные путем кипячения в концентрированной азотной кислоте (МУНТ-Ох-NA). Со-содержащие образцы готовили путем пропитки по влагоемкости образца МУНТ-Ох-NA водными растворами солей Со (II) с последующим прокаливанием в атмосфере инертного газа и восстановлением в токе водорода при температуре 350°C. Были получены образцы, содержащие 3,5 - 55 масс. % кобальта. Композитные материалы на основе полиэтилена (Со/МУНТ-ПЭ) получали методом *in situ* полимеризации с использованием катализаторов на основе TiCl₄, предварительно адсорбированных на поверхности Со/МУНТ-Ох-NA. Полимеризацию этилена проводили в стальном реакторе в гептане с использованием триэтилалюминия (ТЭА) в качестве сокатализатора. В процессе полимеризации давление этилена (4 атм) и температуру (70°C) поддерживали постоянными, что контролировали с помощью автоматизированной компьютерной программы. Реакцию проводили до требуемого

выхода ПЭ. Полученный продукт отделяли, промывали гептаном и этанолом и сушили до постоянного веса. Исследование структуры и морфологии исходных и Со-содержащих МУНТ проводили методом ПЭМ, *in situ* РФА и ^{59}Co ЯМР, а композитов Со/МУНТ-ПЭ методами ПЭМ, ДСК.

Было показано, что при содержании Со до 10 масс. % частицы Co^0 присутствуют в основном внутри каналов МУНТ с размером 3-5 нм. Увеличение содержания Со выше 10 масс.% приводит к появлению частиц Co^0 на внешней поверхности МУНТ с размерами 50-80 нм. Было показано, что образец 3,5% Со/МУНТ-Ох-НА в основном содержит частицы Со размером 3-5 нм во внутренних каналах МУНТ. Увеличение содержания Со (в диапазоне от 3,5 до 14,5 масс.%) приводит к росту размеров частиц металлического Со с 5-10 нм до 50-80 нм. Последние образцы содержат частицы Со, как во внутренних каналах трубок (с максимальным диаметром 5 нм и различной длиной), так и на их поверхности. Для получения «тройных» композитных материалов образцы, содержащие (10 - 55 масс. % Со)/МУНТ-Ох-НА были использованы в качестве носителей для Тi-содержащего катализатора полимеризации.

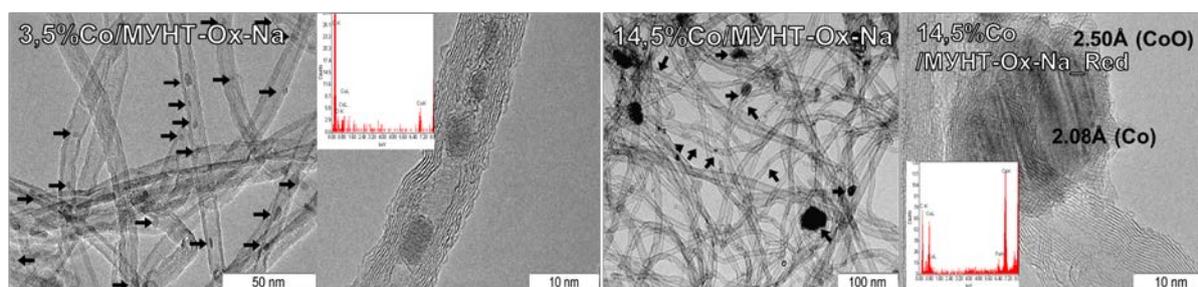


Рисунок 1. ПЭМ-изображения образцов 3,5 и 14,5 масс. % Со/МУНТ-Ох-НА, соответственно. Стрелки показывают частицы Со внутри и снаружи каналов МУНТ.

Было обнаружено, что введение наночастиц Со в структуру МУНТ приводит к значительному увеличению активности катализатора полимеризации, что позволяет получать количество ПЭ за более короткое время. Были приготовлены образцы Со/МУНТ-Ох-НА-ПЭ композитных материалов, содержащих 10-15 масс.% Со/МУНТ-Ох-НА, в

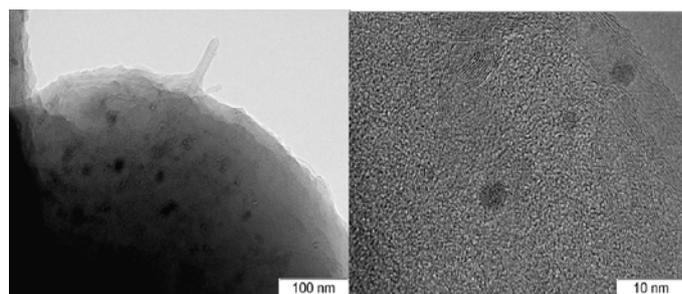


Рисунок 2. ПЭМ-изображения композита 14,5 масс. % (Со/МУНТ)-ПЭ.

которых содержание кобальта варьировалось от 0,5 до 5 масс.%. На рисунке 2 представлено ПЭМ изображения композита 14,5 масс. % (Со/МУНТ-Ох-НА)-ПЭ, которые демонстрируют равномерное покрытие поверхности нанотрубок молекулами ПЭ.

Предложенная в работе методика получения Со/МУНТ-ПЭ композитов за счет предварительного распределения Тi-содержащего катализатора полимеризации на поверхности МУНТ позволяет получить композиты с равномерным распределением в структуре ПЭ матрицы как МУНТ, так и наночастиц Со, расположенных во внутренних каналах МУНТ с размером 3-5 нм. Со/МУНТ-ПЭ композиты с высоким содержанием равномерно распределенных МУНТ и магнитных наночастиц Со представляют интерес для создания покрытий эффективно отражающих или поглощающих электромагнитное излучение.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00494 мол_а.

Влияние промотирования калием на динамику формирования каталитически активной поверхности в системах Fe/SiO₂ и Fe/C

Чернавский П.А., Панкина Г.В., Строкова Н.Е., Казак В.О.

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

Chern5@inbox.ru

Катализаторы железа на носителях представляют значительный интерес в качестве катализаторов гидрирования СО поскольку малые размеры каталитически активных частиц карбидов железа позволяют получать высокие значения отношения олефин/парафин при короткой длине цепи и, кроме того, обладают большей активностью по сравнению с массивными железными катализаторами в сопоставимых условиях. Калий является наиболее часто используемым промотором в соосажденных железных катализаторах синтеза Фишера-Тропша (СФТ). Присутствие калия позволяет понизить селективность по метану с способствует росту длины цепи.

В настоящей работе рассматривается вопрос о влиянии концентрации калия на кинетику образования карбидов железа в процессе восстановления катализаторов Fe/SiO₂ и Fe/активированный уголь в СО и СО/Н₂.

Показано, что в процессе приготовления катализаторов Fe/C на поверхности и в порах углеродного носителя образуется смесь магнетита и гематита, в то время как на Fe/SiO₂ образуется только гематит. Причем в первом случае калий ускоряет образование магнетита и последующее образование карбида χ -Fe₅C₂ при восстановлении в СО или синтез газе. Напротив, в случае Fe/SiO₂ калий тормозит восстановление гематита до магнетита, однако, ускоряет образование карбида. Присутствие калия при восстановлении в СО приводит к преимущественному образованию χ -Fe₅C₂, причем, количество образующегося карбида растет с ростом концентрации калия. При восстановлении в потоке синтез-газа в тех же условиях во всех случаях происходит образование карбида χ -Fe₅C₂.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-03-00215-а.

Одностадийное получение аэрогелей углеродных нанотрубок путем тонкой настройки катализатора их синтеза

Красников Д.В.^{1,2}, Кузнецов В.Л.^{1,2,4}, Коваленко Г.А.¹, Казакова М.А.^{1,2}, Мосеенков С.И.¹, Ткачев Е.Н.³, Романенко А.И.^{1,2}, Смирнова Т.Е.⁴, Суслиев В.И.⁴, Дорофеев И.О.⁴

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск

4 - Томский государственный университет, Томск

dk@catalysis.ru

Аэрогели многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) сочетают в себе уникальные механические, электрофизические и теплопроводные свойства МУНТ с характеристиками, задаваемыми своей структурой. Аэрогели МУНТ, равно как и ориентированные массивы МУНТ, оказываются более перспективными нежели обычные порошки и дисперсии углеродных нанотрубок в таких приложениях, как поглощение акустических волн, электромагнитного излучения, компоненты газовых сенсоров, а также при их использовании в качестве носителей супрамолекулярных образований или ферментов. Это связано с высокой дисперсностью и плохой формуемостью исходных порошков МУНТ. Как правило, аэрогели МУНТ получают из порошка исходных нанотрубок, путем сверхкритической сушки их дисперсий [1]. Для дополнительного упрочнения структуры материала также иногда вводят полимерное связующее [2]. Однако получение аэрогелей непосредственно в ходе синтеза МУНТ является более эффективным как с экономической (сокращение числа технологических стадий), так и с экологической точки зрения (уменьшение сливов сточных вод). Подобный подход был реализован в ряде работ: через газофазное напыление активных наночастиц в горячую зону реактора непосредственно в ходе роста нанотрубок [3]; через введение «разориентирующего» агента при синтезе ориентированных массивов УНТ [4]. В настоящей работе развит новый метод одностадийного получения аэрогелей МУНТ позволяющий масштабируемо синтезировать данный продукт в условиях аналогичных промышленному росту нанотрубок ($T \sim 1000$ К, $P \sim 1$ атм).

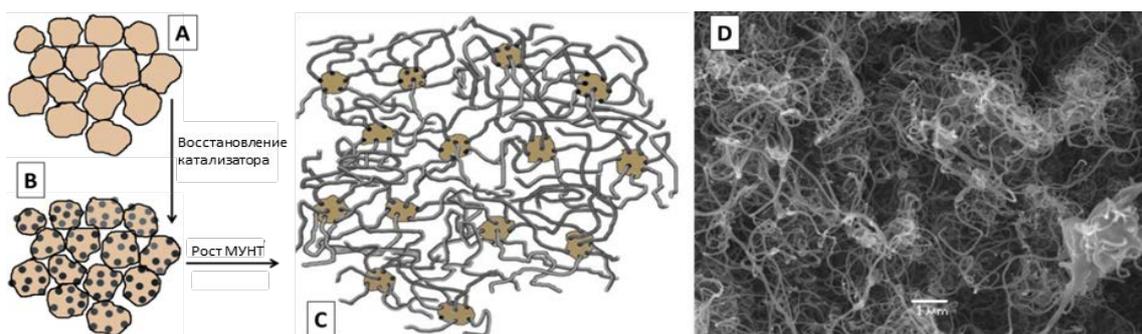


Рис. 1. А-С: Схема формирования структуры аэрогелей МУНТ; D: микрофотография растровой электронной микроскопии, демонстрирующая внутреннюю структуру аэрогелей МУНТ.

В настоящей работе формирование аэрогелевой структуры достигается непосредственно в ходе МУНТ на предварительно сформованном катализаторе [5]. Упрощенно процесс формирования аэрогелевой структуры может быть представлен следующим образом. При контакте предварительно сформованного катализатора с реакционной смесью, на каждой частице носителя катализатора происходит восстановление оксидов металла с образованием множественных активных металлических центров по всей её поверхности (рис. 1В). Последующий рост нанотрубок приводит к

значительному росту объема системы, который с одной стороны изоморфен ввиду равномерного распределения активных центров по поверхности частиц носителя. С другой стороны множественные контакты между нанотрубками приводят к образованию ажурной, но вместе с тем стабильной и жесткой структуры (рис.1 С, D), которую можно сравнить с плотной упаковкой морских ежей в аквариуме. Исходный катализатор, полученный методом полимеризованных комплексных предшественников, позволяет создавать систему высокодисперсных смешанных оксидов на основе как металлов, которые затем перейдут в активный компонент (Fe, Co, Mo), так и тех элементов (Al, Ca, Mg), которые войдут в состав носителя. Было показано, что состав активного компонента позволяет менять как характеристики индивидуальных нанотрубок (внешний диаметр, число стенок, длина, морфология вторичных образований и т.д.), так и свойства аэрогельной структуры (удельная поверхность, насыпная плотность и т.д.). При этом формование частиц катализатора позволяет заранее управлять геометрической формой аэрогелей (рис. 2А).

Значительное увеличение объема системы (до 400 раз) обеспечивает низкую насыпную плотность аэрогелей (30-80 мг/мл). Полученные аэрогели демонстрируют высокую проводимость, стабильность в растворителях, а также при нагрузках, превышающих их вес более чем в 2 500 раз. Показано, что аэрогели МУНТ обладают поляризуемостью в электромагнитном поле (рис. 2В), близкой к металлам, по сравнению с которыми они имеют намного более низкий вес. Аэрогели МУНТ являются удобным модельным объектом для изучения контактов между нанотрубками, которое также было выполнено. Показано, что практически полное отсутствие микро- и мезопор (<3 об.%), при наличии на жесткой структуры, позволяет эффективно применять аэрогели нанотрубок в качестве носителя биологических или иных супрамолекулярных объектов.

Таким образом, в работе представлен оригинальный одностадийный способ получения аэрогелей многослойных углеродных нанотрубок непосредственно в ходе их роста. Показана возможность вариации в широких пределах таких свойств аэрогелей, как насыпная плотность, площадь удельной поверхности, пористая структура, форма.

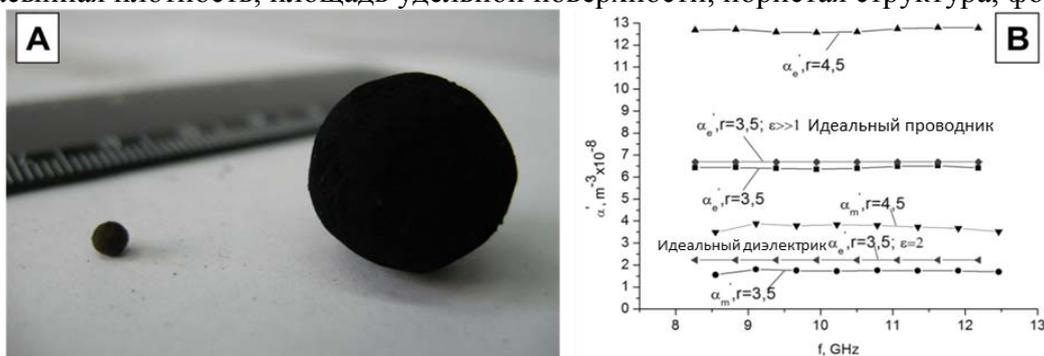


Рис. 2. А: исходный катализатор (слева) и аэрогель МУНТ, полученный на его основе; В: Частотная зависимость действительной части электрической (α'_e) и магнитной (α'_m) поляризуемостей. Также приведены частотные зависимости электрической поляризуемости идеального проводника ($\epsilon \gg 1$) и диэлектрика ($\epsilon = 2$).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ Бел_а 16-53-00146, программы повышения конкурентоспособности ТГУ, гранта СММ ИК СО РАН. Авторы благодарят Н.А. Рудину и А.В. Ищенко за проведение исследований методами СЭМ и ПЭМ.

Литература:

- [1] M.B. Bryning, D.E. Milkie, M.F. Islam et al. // *Advanced Materials*. 2007. № 5. С. 661
- [2] S. Nardecchia, D Carriazo, ML Ferrer et al. // *Chem. Soc. Rev.* 2013. № 2. С. 794
- [3] X. Gui, H. Li, K. Wang et al. // *Advanced materials* 2010. № 5. С. 617
- [4] M. Xu, D.N. Futaba, T. Yamada et al. // *Science* 2010. № 330. С. 1364
- [5] В.Л. Кузнецов, М.А. Казакова, С.И. Мосеенков, Д.В. Красников // RU 2577273 C1 (2014)

Синтез активных материалов в условиях нестационарного электролиза для фото- и электрокатализа

Куриганова А.Б.¹, Леонтьева Д.В.¹, Ульяновкина А.А.¹, Александрин А.С.¹, Попова Е.А.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*

*2 - Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
kuriganova@mail.ru*

Применение различных электрохимических процессов является перспективным направлением в области синтеза наночастиц металлов и композиционных материалов на их основе с точки зрения чистоты получаемых продуктов, их дисперсности. Понимание механизма электрохимической реакции позволяет эффективно управлять этим процессом и получать продукты с заданными структурными характеристиками.

Одним из направлений в области электрохимических методов получения наноструктур является использование переменного тока. Действие переменного тока, в зависимости от природы металла и условий может приводить к разрыхлению, окислению поверхности металлических электродов и образованию высокодисперсных структур в объеме электролита.

Метод электрохимического окисления и диспергирования металлов под действием переменного импульсного тока применяется для получения дисперсных оксидов металлов [1-3] платиносодержащих катализаторов как на углеродных носителях различной морфологии [4-6], так и на оксидных [7] или гибридных (оксид металла+углерод) [8] носителях.

Электрохимическое диспергирование благородных металлов (Pt, Rh, Pd) в растворах содержащих катионы щелочных металлов приводит к образованию наноразмерных частиц Pt, Pd, Rh размером 5-10 нм. Композиционные материалы на основе перечисленных наночастиц металлов осажденных на углеродную сажу или оксид алюминия находят широкое применение в электрокатализе, в частности в качестве анодных катализаторов для низкотемпературных топливных элементов и в качестве катализаторов дожигания газовых выбросов.

В условиях нестационарного электролиза медные электроды окисляются и диспергируются до дисперсного оксида меди (I), морфология и размер частиц которого может легко регулироваться таким параметром как соотношение плотностей токов анодного и катодного импульсов. Никелевые электроды диспергируются с образованием оксида никеля, кристаллиты (9 нм) которого объединены в хлопьевидные структуры макрометровых размеров. Электрохимическое окисление титановых электродов приводит к образованию диоксида титана в анатазной форме с размером частиц порядка 5 нм. Оловянные электроды в условиях нестационарного электролиза окисляются и диспергируются до оксида олова (II) и оксида олова (IV). В зависимости от типа применяемого электролита удается получать оксиды олова с различной морфологией – от сферических частиц размером 10 нм до сложных иерархических структур макрометрового размера. Все перечисленные оксиды нашли применение в качестве сокатализаторов платины в анодных процессах окисления монооксида углерода, одно- и двухатомных алифатических спиртов, фотокатализаторов, электродной массы суперконденсаторов и литий-ионных аккумуляторов.

Важной особенностью получения перечисленных оксидных материалов путем окисления и диспергирования металлических электродов под действием переменного импульсного тока является отсутствие необходимости термической обработки

свежеприготовленного материала. Все перечисленные оксиды металлов представляют собой практически негидратированные кристаллические продукты.

Помимо получения дисперсных металлов, оксидов металлов и композиционных материалов на их основе, метод нестационарного электролиза позволяет получать углеродные структуры графенового типа. Установлено, что продукт, полученных в результате диспергирования электродов, выполненных из терморасширенного графита (ТРГ) в водных растворах, содержащих катионы щелочных металлов представляет собой многослойные графеновые структуры, количество слоев в которых 3-50 зависело от длительности катодных и анодных импульсов и пауз. Латеральные размеры образовавшихся структур, оцененные с помощью ПЭМ составили 0,5 – 2 мкм. Кроме того, одновременное электрохимическое диспергирования ТРГ и платины приводит к образованию Pt/графен композиционного материала с узким распределением частиц платины по размерам и хорошими электрокаталитическими свойствами в реакции окисления метанола.

В докладе будут рассмотрены основные параметры синтеза всех вышеперечисленных материалов, механизмы их образования, возможности регулирования микроструктурных характеристик этих материалов, путем изменения параметров электролиза и связь микроструктурных характеристик с фото- и электрокаталитическими свойствами полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-23-00078).

Литература:

- [1] Kuriganova A.B., Vlaic C.A., Ivanov S., Leontyeva D.V., Bund A. and Smirnova N.V. // J. Appl. Electrochem. 2016. 46. P.527.
- [2] Leontyeva D.V., Leontyev I.N., Avramenko M.V., Yuzyuk Y.I., Kukushkina Y.A. and Smirnova N.V. // Electrochim. Acta. 2013. 114. P.356.
- [3] Kuriganova A.B., Alexandrin A. and Smirnova N.V. // Key Engineering Materials. 2016. 683. P.419.
- [4] Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y., Dkhil B. and Smirnova N. // Appl. Catal., A. 2012. 431–432. P.120.
- [5] Smirnova N.V., Kuriganova A.B., Leont'eva D.V., Leont'ev I.N. and Mikheikin A.S. // Kinet. Catal. 2013. 54. P.255.
- [6] Smirnova N.V., Kuriganova A.B., Novikova K.S. and Gerasimova E.V. // Russ. J. Electrochem. 2014. 50. P.899.
- [7] Doronkin D.E., Kuriganova A.B., Leontyev I.N., Baier S., Lichtenberg H., Smirnova N.V. and Grunwaldt J.-D. // Catal. Lett. 2016. 146. P.452.
- [8] Kuriganova A.B. and Smirnova N.V // Mendeleev Commun. 2014. 24. P.351.

Синтез и свойства нанесенных сульфидных вольфрамсодержащих катализаторов гидропереработки нефтяных фракций

Перейма В.Ю., Климов О.В., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
pvu@catalysis.ru

Сульфидные катализаторы, содержащие Ni и W в составе активного компонента, характеризуются повышенной гидрирующей активностью и поэтому представляют значительный интерес для использования в процессах гидропереработки нефтяных фракций, предполагающих гидрирование ароматических соединений и превращение стерически затрудненных серосодержащих соединений.

В данной работе рассмотрены подходы к синтезу вольфрамсодержащих катализаторов с использованием отечественного вольфраматного сырья, доступного в промышленных масштабах, - паравольфрамата аммония. Предложен метод синтеза нанесенных NiW и CoW катализаторов, связанный с использованием органических комплексообразователей, позволяющий из доступного вольфраматного сырья синтезировать катализаторы, обладающие повышенной активностью в сравнении с приготовленными по традиционным методикам. В работе изучено влияние состава катализатора, природы органического комплексообразователя, температуры термообработки и способа сульфидирования на структуру и свойства NiW/Al₂O₃ катализаторов. В качестве модельного сырья при тестировании катализаторов использовались дибензотиофен (ДБТ), хинолин и нафталин, растворенные в ундекане. Катализаторы были изучены с применением комплекса физико-химических методов (ПЭМ, РФЭС, ТПВ, низкотемпературная адсорбция азота и др.).

Показано, что для приготовленных катализаторов активности в гидрогенолизе ДБТ, гидрогенолизе хинолина и гидрировании нафталина коррелируют между собой. Наибольшую активность проявляют катализаторы, приготовленные с использованием в качестве комплексообразователей лимонной и этилендиаминтетрауксусной кислот. Для катализаторов, приготовленных с использованием лимонной кислоты, с увеличением температуры термообработки со 120 до 450°C длина сульфидных слоев активного компонента катализатора проходит через минимум при 220°C, в то время как среднее количество слоев в многослойных сульфидных частицах увеличивается с повышением температуры термообработки. Степень сульфидирования вольфрама снижается с увеличением температуры прокаливания, в то время как для степени сульфидирования никеля наблюдается локальный максимум при 300°C. Наибольшую активность проявляет NiW/Al₂O₃ катализатор, прокаленный при 300°C, что, по-видимому, связано с увеличением количества слоев в полислоистых сульфидных частицах активного компонента, что способствует π-адсорбции соединений, содержащих конденсированные ароматические кольца, при достаточно небольшой длине сульфидных частиц. Эксперименты по варьированию соотношения Ni/W при равной загрузке вольфрама в NiW/Al₂O₃ катализаторах показали, что с увеличением соотношения Ni/W активность катализаторов увеличивается до соотношения Ni/W=0,6 за счет увеличения степени промотирования частиц WS₂. Оптимизация способа приготовления NiW/Al₂O₃ катализаторов позволяет в несколько раз увеличить их активность в реакциях гидрирования и гидрогенолиза гетероатомных соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI61015X0008. Соглашение № 14.610.21.0008 от 11.09.2015.

Каталитически активные композитные материалы с пористой алюмооксидной матрицей, модифицированной наночастицами γ -MnO₂

Кокатев А.Н.¹, Лукиянчук И.В.², Яковлева Н.М.¹, Руднев В.С.^{2,3}, Чупахина Е.А.¹, Яковлев А.Н.⁴, Степанова К.В.¹

1 - Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск

2 - Институт химии ДВО РАН, Владивосток

3 - Дальневосточный федеральный университет, Владивосток

4 - ООО «Нелан-оксид плюс», Петрозаводск

nmyakov@gmail.com

Сокращение вредных выбросов в окружающую среду может быть достигнуто путем применения катализаторов. Для нанесения каталитически активных соединений на металлический носитель во многих случаях необходимо использовать “подслой”, или вторичный носитель, который улучшает сцепление с основой и придает катализатору более высокую удельную поверхность. Перспективным способом получения вторичного носителя на Al и его сплавах с характеристиками, подходящими для каталитических процессов при температурах до 600°C, является анодирование, приводящее к формированию на поверхности металла регулярно-пористого, термически и механически стойкого оксидного слоя с высокой адгезией к металлической подложке [1]. В свою очередь, такие анодные оксидные пленки (АОП) с высокой удельной поверхностью могут быть использованы в качестве основы для создания нанокompозитных покрытий с каталитическими свойствами.

Целью данной работы являлся выбор метода нанесения каталитически активного, ультрадисперсного MnO₂ на поверхность наноструктурированной АОП на Al и оценка каталитической активности полученных композитов в реакции окисления CO в CO₂. Образцы изготавливали из алюминиевой фольги двух типов: фольги из сплава А99 толщиной 500 мкм (далее фольга-1) и анодной конденсаторной фольги толщиной 50 мкм (далее фольга-2) с площадью поверхности в 10-15 раз больше видимой. Анодирование осуществляли в 3% водном растворе C₂H₂O₄ при постоянной плотности тока j_a и температуре 8°C с использованием двухэлектродной ячейки со свинцовым катодом. Толщина пористых АОП, сформированных при таких условиях на поверхности фольги-1, составляла $\delta \sim 15$ мкм. Более тонкая фольга-2 анодировалась в условиях, исключающих разогрев электролита и локальное разрушение фольги: $j_a \cong 15 \text{ мА/см}^2$, $t=20$ мин, $\delta \sim 5$ мкм. После анодирования проводили операцию уширения пор, для чего анодированные образцы погружали на 10-15 мин в 1% раствор H₃PO₄ при температуре $T=35^\circ\text{C}$ с последующей промывкой и сушкой.

Для нанесения ультрадисперсного MnO₂ на поверхность АОП были использованы реакции взаимодействия между нитратом марганца и перманганатом калия и термического разложения перманганата калия и нитрата марганца. Подробное описание условий процессов представлено в работе [2]. Для исследования структуры и морфологии поверхности были использованы сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), атомная силовая микроскопия (АСМ), а также дифракция рентгеновских лучей. Каталитические испытания полученных композитных структур в модельной реакции окисления CO в CO₂ проводили на универсальной установке проточного типа *VI-CATflow4.2(A)*. Исходная реакционная смесь содержала 5% CO и воздух. Интервал исследуемых температур – 20-500°C.

Рентгенографирование и микроскопическое изучение образцов оксидов марганца, полученных низкотемпературным пиролизом и химическим синтезом, показало, что в обоих случаях имеет место формирование многофазного покрытия, содержащего как мелкодисперсную фазу γ - MnO_2 , так и слабоупорядоченную β - MnO_2 . Размер частиц диоксида марганца лежит в диапазоне от 60 до 500 нм. Таким образом, оксиды марганца, полученные в использованных условиях низкотемпературного пиролиза нитрата марганца и химического синтеза, не обладают необходимой термической стабильностью и мелкодисперсностью. Контроль фазового состава оксидов марганца, полученных с помощью термического разложения перманганата калия, показал соответствие полученного оксида ультрадисперсной γ -модификации MnO_2 . Установлено, что применение технологии термического разложения перманганата калия при $T=220\text{-}230^\circ\text{C}$ позволяет нанести на поверхность АОП ультрадисперсные термостойкие наночастицы γ - MnO_2 с линейными размерами в диапазоне от 10 до 100 нм. Соответственно, именно этот способ был выбран для модификации анодированных образцов.

АСМ-исследования показали, что на поверхности пористой АОП, сформированной анодированием фольги-1 и обработанной в растворе 1% H_3PO_4 , присутствует так называемый "дефектный" или "неупорядоченный" пористый слой, характеризующийся присутствием неупорядоченно расположенных выходов пор размером $30\div 80$ нм. Анализ малых областей сканирования $S=1\text{мкм}^2$ позволил установить, что поверхность образца покрыта наночастицами MnO_2 диаметром 10-30 нм, которые частично объединены в более крупные образования размером 50-80 нм. Таким образом, в результате термического разложения перманганата калия в условиях эксперимента происходит формирование наночастиц γ - MnO_2 , однородно распределенных как на поверхности, так и в открытых порах АОП, сформированной на фольге-1. Как СЭМ-так и АСМ-исследования свидетельствуют о неоднородном распределении частиц γ - MnO_2 на поверхности анодированных образцов фольги-2, большая часть которых сконцентрирована в растравленных областях, тогда как относительно гладкие участки обеднены ими.

Таким образом, показано, что применение реакции термического разложения перманганата калия в предложенных условиях [2] позволяет получить термически устойчивый ультрадисперсный γ - MnO_2 на поверхности нанопористого анодного оксида алюминия. Установлено, что модифицированные диоксидом марганца образцы катализируют реакцию окисления CO в CO_2 при температурах выше 220°C . Полученные нанокомпозитные, каталитически активные системы «ультрадисперсный γ - MnO_2 /наноструктурированный $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ » могут быть эффективными при удалении из воздуха опасных для здоровья человека газообразных веществ, благодаря сочетанию высокой удельной поверхности самоорганизованной оксидной матрицы и каталитической активности наночастиц диоксида марганца.

Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития ПетрГУ по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012-2016 г.

Литература:

- [1] Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Чупахина Е.А., Степанова К.В., Яковлев А.Н., Васильев С.Г., Шульга А.М. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 2. С. 137.
- [2] Кокатев А.Н., Лукиянчук И.В., Яковлева Н.М., Руднев В.С., Чупахина Е.А., Яковлев А.Н., Степанова К.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 5. С. 517.

Новые подходы для синтеза полифункциональных материалов с использованием сверхкритических флюидов

Шальгин А.С.¹, Нестеров Н.С.¹, Нуждин А.Л.¹, Бухтиярова Г.А.¹,
Мартьянов О.Н.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск
shas@catalysis.ru

Сверхкритические флюиды (СКФ) являются перспективной средой для синтеза различных функциональных материалов, включая композиты, адсорбенты, гетерогенные катализаторы и др. Несмотря на большие возможности СКФ для создания материалов с заданными уникальными свойствами, приходится признать, что использование сверхкритического состояния вещества для синтеза гетерогенных катализаторов на сегодняшний день не нашло широкого применения в промышленности.

В данной работе мы демонстрируем два новых подхода к созданию гетерогенных каталитических и адсорбционных систем, объединяющие в себе подходы золь-гель технологий и методы синтеза в сверхкритических средах: синтез аэрогелей и осаждение в среде сверхкритического антирастворителя (supercritical antisolvent precipitation - SAS) золь и прекурсоров материалов. Эти подходы использованы для синтеза композитов на основе металлоорганических пористых координационных полимеров (metal-organic framework - MOF) и аэрогеля диоксида кремния; Ni-, Cu- содержащих биметаллических каталитических систем, а также мезопористых алюмооксидных материалов.

Первый подход касается синтеза композитов MOF-аэрогель. Благодаря уникальному сочетанию свойств, таких как регулярная пористая структура, высокая удельная площадь поверхности, а также наличию функциональных групп и зачастую металлических центров с ненасыщенным координационным окружением MOF являются перспективными кандидатами для использования в качестве селективных сорбентов и катализаторов. Однако, в настоящее время коммерчески производимые MOF доступны только в виде мелкодисперсного порошка, который невозможно сформировать в картридж с приемлемыми характеристиками для проточного процесса. Эти обстоятельства сводят на нет уникальные возможности MOF. Ключевой задачей для промышленного использования MOF является разработка метода создания MOF-содержащего композита, который был бы пригоден для использования в проточном режиме.

Предложенный нами подход синтеза композита НКУСТ-1-аэрогель ($[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$, где BTC - 1,3,5-бензолтрикарбоксилат) золь-гель методом с последующей сушкой в сверхкритическом CO_2 позволяет минимизировать разрушение структуры НКУСТ-1 и аэрогеля. Полученные композиты содержат в себе дисперсные частицы НКУСТ-1 в матрице SiO_2 аэрогеля, которые являются доступными для реагентов. Показано, что данные композиты эффективно разделяют ненасыщенные и насыщенные углеводороды, что является первым примером использования композитов на основе MOF для разделения органических молекул с помощью обычной колоночной хроматографии [1].

Другой подход основан на быстрой диффузии CO_2 в раствор солей предшественников металлов, золь оксидов или их смесей, что позволяет получать дисперсные металлические частицы, закрепленные в оксидной матрице, а также мезопористые алюмооксидные и смешанные Al-Si оксидные материалы.

С2 УД-17

Использование данного метода позволяет получать высокодисперсные Ni-, Cu-биметаллические катализаторы, стабилизированные в силикатной матрице. Использование золя увеличивает дисперсность металлических частиц (размер <10 нм. при содержании >50%), препятствует спеканию активной фазы, а также увеличивает удельную поверхность и доступность Ni-Cu металлических частиц для реагентов [2]. Полученные системы являются перспективными катализаторами в реакциях гидрирования, паровой гидродеоксигенации, синтеза углеродных нанотрубок и других процессах.

Использование золь оксидов алюминия и кремния при их осаждении в среде сверхкритического CO₂ позволяет получать мезопористые алюмооксидные и смешанные Al-Si оксидные системы, имеющие высокую удельную поверхность (~100 м²/г), сохраняющуюся при повышенных температурах, термическую стабильность к фазовому превращению в α -Al₂O₃ до 1200 °С и узкое распределение мезопор по размерам.

Благодарность

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0001)

Литература:

[1] Nuzhdin A. L., Shalygin A. S., Artiukha E. A., Chibiryaev A. M., Bukhtiyarova G. A., Martyanov O. N., RSC Adv., 2016, 6, 62501.

[1] Nesterov N. S., Paharukova V. P., Yakovlev V. A., Martyanov O. N., J Supercritical Fluids, 2016, 112, 119.

Влияние свойств поверхности наноалмаза на формирование нанесенных частиц металла и их каталитическую активность

Голубина Е.В.^{1,2}, Локтева Е.С.^{1,2}, Харланов А.Н.¹, Ерохин А.В.¹, Зубавичус Я.В.³

1 - Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Москва

2 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

3 - НИЦ "Курчатовский институт", Москва

golubina@kge.msu.ru

В катализе актуальной остается проблема направленного формирования свойств активных центров нанесенных гетерогенных катализаторов с целью возможности управления селективностью процесса. Для многих востребованных каталитических реакций необходимая структура активного центра известна, однако процесс его формирования часто происходит эмпирически. Так, активный центр Pd катализаторов гидрохлорирования должен содержать одновременно Pd(0) и Pd(δ^+) [1]. При создании катализаторов гидрирования фенилацетилена необходимо регулировать адсорбционные свойства в отношении стирола [2]. Управление свойствами активного центра возможно за счет свойств носителя на стадии формирования нанесенных частиц металла. В этой области исследований огромные перспективы обеспечивает наноалмаз (ND), который обладает уникальным сочетанием свойств, от термической и механической стабильности до возможности изменять свойства поверхности.

В настоящей работе рассмотрено несколько подходов к созданию высокоэффективных Pd- и Ni-содержащих катализаторов на наноалмазе для процессов восстановительных превращений хлорбензола и фенилацетилена: (1) формирование активного центра за счет химического взаимодействия нанесенного металла с носителем; (2) модификация состава функциональных групп поверхности с целью регулирования процесса формирования активного центра; (3) установление взаимосвязи «свойства активного центра – селективность». Предложенные подходы основаны на учете химического и электронного взаимодействия наночастиц металлов с носителем и направлены на повышение эффективности катализатора. Каталитические свойства Pd/ND и Ni/ND систем исследовали в реакциях гидрохлорирования хлорированных бензолов (хлорбензол, 1,3,5-трихлорбензол и гексахлорбензол) и гидрирования фенилацетилена.

Использование в качестве носителя наноалмаза приводит к существенному повышению каталитической активности в реакции гидрохлорирования хлорбензола, 1,3,5-трихлорбензола и гексахлорбензола по сравнению с катализаторами на активированном угле. Так, в присутствии Pd/ND полная конверсия гексахлорбензола достигается через 1 час реакции, тогда как для Pd/C через 3 часа реакции конверсия составила только 80%. В реакции газофазного гидрохлорирования хлорбензола использование Pd/ND позволяет эффективно проводить реакцию при температурах 50-100°C. В тех же условиях в присутствии Pd/C сопоставимые значения конверсии хлорбензола достигаются только при температуре 150°C.

В качестве носителей исследовали серию наноалмазов, отличающихся способом обработки алмазной шихты. Установлено, что образцы отличаются составом поверхностных функциональных групп, что проявляется в ИК-спектре, а также в значении электрокинетического потенциала (ζ -потенциал) в водном растворе. Образцы, полученные очисткой с использованием различной окислительной обработки (HNO_3 (разб.), V_2O_3 , обработка озоном), обладают отрицательными значениями ζ -потенциала (от -52 до -4 мВ). Наноалмазы, полученные кислотно-хромовой очисткой

С2 УД-18

шихты, имеют положительное значение ζ -потенциала (от +3 до +36 мВ). Такие различия связаны с формированием на поверхности индивидуальных частиц наноалмаза различных по природе кислородсодержащих функциональных групп.

Методами ПЭМ ВР и ИК-спектроскопии адсорбированного СО показано, что в процессе формирования активного центра катализатора функциональные группы способствуют стабилизации наноразмерных частиц металла (Ni и Pd) и влияют на их электронные свойства. Установлено, что доля окисленного металла заметно выше для образцов наноалмаза, характеризующихся положительным значением ζ -потенциала.

В работе выявлена взаимосвязь каталитической активности в реакции гидродехлорирования хлорированных бензолов с пористой структурой и значением электрокинетического потенциала поверхности исходного носителя. Установлено, что как для Ni/ND, так и для Pd/ND систем в реакции гидродехлорирования 1,3,5-трихлорбензола наиболее эффективными являются катализаторы, в которых исходный носитель в водной суспензии обладал положительным значением электрокинетического потенциала. Высокая активность таких серий катализаторов объясняется присутствием на поверхности частично окисленных частиц металла.

Исследования систем Ni/ND методами ТПВ и EXAFS позволили продемонстрировать присутствие на поверхности прекурсора NiO/ND двух форм оксида никеля, в виде связанных с носителем и свободных частиц. Показано, что преобладание химически связанного оксида никеля приводит к образованию активных центров, обеспечивающих высокую селективность образования стирола в реакции гидрирования фенилацетилена. Использование методики *in situ* восстановления образца в ячейке EXAFS позволило установить, что процесс формирования активных никелевых центров протекает через стадию образования карбидной фазы никеля.

В работе предложены способы направленного формирования высокоселективных активных центров за счет дополнительных термических или окислительных обработок в ходе синтеза Ni/ND катализаторов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №14-33-00018) и с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Литература:

- [1] L.M. Gomez-Sainero, X.L.Seoane, J.L.G.Fierro, A. Arcoya // J. Catal. 2002. V.209. P.279
- [2] Studt F. et al. // Science. 2008. V.320. P.1320

Активность и стабильность $Ni_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$ катализаторов в разложении хлоруглеводородов с получением углеродного материала

Бауман Ю.И.¹, Шорсткая Ю.В.², Плюснин П.Е.^{2,3}, Мишаков И.В.^{1,3,4}, Шубин Ю.В.^{2,3},
Ведягин А.А.^{1,4}, Буянов Р.А.¹

1 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 - *Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск*

3 - *Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

4 - *Томский политехнический университет, Томск*

bauman@catalysis.ru

Хлорсодержащие органические соединения представляют собой один из наиболее опасных классов органических загрязнителей окружающей среды, оказывающих резко негативное воздействие на природу и здоровье человека. Хлорорганические соединения подвержены биоаккумуляции, способны к миграции в окружающей среде и характеризуются исключительной химической и биологической устойчивостью наряду с высокой токсичностью [1].

Перспективным способом утилизации хлорорганических отходов (в т.ч. сложных смесей хлоруглеводородов) представляется их каталитическая переработка по механизму карбидного цикла с получением наноструктурированного углеродного материала (УНМ). Ранее было показано, что высокой каталитической активностью в данной реакции обладают самоорганизующиеся системы, образующиеся в результате дезинтеграции массивных Ni-M сплавов в условиях реакции [2]. Например, самоорганизующиеся катализаторы, получаемые в результате дезинтеграции массивного никель-хромового сплава, практически не подвержены дезактивации, обеспечивая уникально высокий выход углеродного продукта в разложении 1,2-дихлорэтана (свыше 500 г/г_{Ni}) [3]. Исследования, направленные на выявление особенностей механизма формирования и функционирования таких катализаторов, образующихся в результате углеродной эрозии сплавов Ni-M, представляет собой важный этап на пути к практической реализации способа эффективной переработки хлорорганических отходов.

В докладе будут представлены результаты исследования процесса каталитического разложения 1,2-дихлорэтана, основного компонента отходов производства винилхлорида, на модельных никелевых сплавах $Ni_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$. Концентрацию драгметалла варьировали в интервале 1-10 мас.%. Модельные сплавы были получены методом соосаждения и спекания солей-предшественников, что позволяло, в зависимости от температуры спекания, получать как микродисперсные, так и наноразмерные сплавные системы Ni-M. Формирование однофазных твердых растворов $Ni_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$ было подтверждено методом рентгенофазового анализа. В работе было исследовано влияние различных параметров и условий проведения процесса (состав предшественника катализатора, температура, состав реакционной смеси) на кинетические особенности протекания исследуемой реакции.

Также будет продемонстрировано влияние условий разложения хлоруглеводородов на морфологию и структурные характеристики образующегося углеродного продукта. Следует отметить, что образующийся на $Ni_{1-x}Pd_x$ и $Ni_{1-x}Pt_x$ катализаторах углеродный материал преимущественно состоит из нитей субмикронного диаметра, имеющих сегментированное строение.

Было установлено, что углеродные нити сегментированной структуры, в отличие от волокон с «бамбукоподобной», стопчатой или коаксиально-конической морфологией, в меньшей степени подвержены спутыванию и уплотнению. Это

С2 УД-19

выражается в том, что образующийся углеродный материал, состоящий из длинных и прямых (не изгибающихся) нитей, обладает чрезвычайно низкой насыпной плотностью (0.02 г/см^3), а удельная поверхность данного материала может достигать $580 \text{ м}^2/\text{г}$. Подобные макроскопические и текстурные характеристики во многом определяют дальнейшее практическое направление использования данного углеродного продукта, где он может выступать в качестве дисперсного наполнителя или упрочняющей добавки в составе композиционных материалов (полимеров, смазок).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-60074 мол_а_дк.

Литература:

- [1] Локтева Е.С., и др. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 6. С. 753
- [2] Mishakov I.V., et. al. // Topics in Catalysis. 2013. V. 56. No 11. P: 1026.
- [3] Бауман Ю.И., и др. // Катализ в промышленности. 2012. №2. С. 18

Эффект ускоренного развития поверхности Ni и Pd и увеличения их каталитической активности под действием автоколебаний

Бычков В.Ю.¹, Тюленин Ю.П.¹, Слинько М.М.¹, Соколов С.², Корчак В.Н.¹

1 - *Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, Москва*

2- *Leibniz Institute for Catalysis, Rostock, Germany*

bychkov@chph.ras.ru

Известно, что пребывание металлических катализаторов в реакционной среде часто приводит к разрушению их поверхности. В ряде случаев это выгодно, так как с ростом площади активной поверхности растет скорость каталитической реакции. При изучении реакции окисления метана и других низших парафинов на Pd, протекающей в автоколебательном режиме, мы обнаружили [1], что в данном режиме поверхность Pd развивается гораздо быстрее, чем в стационарном режиме. Другие авторы также отмечали развитие поверхности металлов в ходе автоколебаний [2-4].

В данной работе была поставлена задача изучить развитие поверхности Pd и Ni в массивной и нанесенной форме в условиях автоколебательного режима окисления различных низших парафинов, а также выяснить возможность использования такого способа развития активной поверхности металлов для увеличения их каталитической активности в других, стационарных реакциях.

Автоколебательные режимы окисления алканов воспроизводили на никеле в форме фольги или капилляра, а также на палладии в форме фольги, порошка и Pd, нанесенного на Al₂O₃. Автоколебания наблюдали в алкан-кислородных смесях, содержащих метан, этан, пропан или бутан, причем во всех случаях исходная смесь была богатой по углеводороду. Для тестирования каталитической активности Ni и Pd до и после автоколебательной обработки измеряли скорости углекислотной конверсии метана (УКМ) на Ni, гидрирования этилена на Ni, глубокого окисления метана на Pd в избытке кислорода. Состояние поверхности металлов оценивали также с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), используя микроскоп JSM-7001F (JEOL).

Было показано, что автоколебательная обработка Ni фольги в метан-кислородной смеси в течение 1 ч при 680°C приводила к увеличению скорости УКМ при 680°C на порядок. Со временем такая высокая активность снижалась до стационарного значения, которое все еще было существенно выше, чем до автоколебательной обработки. Данные СЭМ показали, что в ходе автоколебательной обработки гладкая поверхность Ni становится высокопористой. В условиях реакции УКМ полученные поры частично "сглаживаются". В случае образца Ni фольги, полученной из капилляра (образец содержал запрессованную термопару для контроля автоколебаний температуры), автоколебательная обработка в метан-кислородной смеси в течение 1 ч при 680°C приводила к увеличению скорости гидрирования этилена при 260°C в ~15 раз с последующим снижением до стационарного значения, которое в ~5 раз выше скорости гидрирования до автоколебательной обработки.

Автоколебательную обработку порошка Pd проводили в метан-кислородной смеси с избытком CH₄ в течение 1 ч при 370°C. Тестирование каталитической активности выполняли в метан-кислородной смеси с избытком O₂ при той же температуре. Было установлено, что автоколебательная обработка приводила к многократному увеличению каталитической активности палладия. Дополнительное увеличение длительности автоколебательной обработки до 2 и более часов не давало существенного дополнительного роста активности катализатора.

Автоколебания скорости окисления метана можно также наблюдать на нанесенных Pd системах, например, 10%Pd/Al₂O₃. Однако в случае нанесенных Pd катализаторов мы не обнаружили заметного увеличения скорости глубокого окисления метана после автоколебательной обработки.

В ходе изучения механизма автоколебаний при окислении различных алканов на Pd [1, 5] мы установили, что в ходе автоколебательного цикла происходит периодическое окисление-восстановление Pd, а также растворение углерода в Pd и его удаление в виде O₂. При этом скорость накопления углерода зависит от типа алкана и снижается с увеличением числа атомов С в молекуле алкана от 1 до 4. Так как быстрое разрыхление поверхности металла в ходе автоколебаний связано, по-видимому, именно с периодическим изменением его химического состояния, затрагивающим сотни слоев кристаллической решетки, ожидалось, что степень развития поверхности Pd будет зависеть от типа алкана, используемого при АК обработке. Действительно, было обнаружено, что в ряду С₁-С₄ алканов каталитическая активность фольги Pd ступенчато возрастала после последовательной автоколебательной обработки в смесях, содержащих СН₄, С₂Н₆, С₃Н₈, С₄Н₁₀ соответственно, т.е. степень разработки Pd можно регулировать путем выбора алкана для автоколебательной обработки. Микроскопическое исследование подтвердило, что автоколебательная обработка в этан-содержащей смеси дает существенно более развитую поверхность Pd, чем обработка в бутан-содержащей смеси.

В работе подробно обсуждается механизм автоколебаний данного типа и его роль в развитии поверхности металлического никеля и палладия.

Данная работа финансировалась Российским научным фондом (грант № 17-13-01057).

Литература:

- [1] V. Yu. Bychkov, Yu.P. Tyulenin, A.Ya. Gorenberg, S. Sokolov, V.N. Korchak// *Appl. Catal. A Gen.* 485 (2014) 1-9
- [2] D. Konig, W. H. Weber, B. D. Poindexter, J. R. McBride, G.W. Graham, K. Otto// *Catal. Lett.* **29**, 329 (1994)
- [3] Xunli Zhang, Colleen S.-M. Lee, D. Michael P. Mingos, David O. Hayward// *Applied Catalysis A: General* 248 (2003) 129–142
- [4] V.V. Kaichev, D. Teschner, A.A. Saraev, S.S. Kosolobov, A.Yu. Gladky, I.P. Prosvirin, N.A. Rudina, A.B. Ayupov, R. Blume, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, A.V. Latyshev, V.I. Bukhtiyarov// *J. Catal.* 334 (2016) 23–33
- [5] V. Yu. Bychkov, Yu.P. Tyulenin, M.M. Slinko, D.P. Shashkin, V.N. Korchak// *J. Catal.* 267 (2009) 181-187

Влияние условий приготовления на характеристики алюмоплатиновых катализаторов

Нартова А.В.^{1,2}, Ковтунова Л.М.^{1,2}, Дубков А.А.¹, Худорожков А.К.¹, Штерк Г.В.^{1,2},
Квон Р.И.¹, Бухтияров В.И.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск
nartova@catalysis.ru

Катализаторы на основе платины широко применяются в нефтепереработке, нефтехимии, а также в процессах глубокого окисления углеводородов [1]. Традиционным носителем, используемым для нанесения наночастиц платины, и получившим самое широкое распространение в практически значимых процессах, является Al_2O_3 [2]. Разнообразие фаз оксида алюминия, возможности модификации его поверхности, использование различных комплексных соединений платины в качестве предшественников активного компонента и т.д. позволяют готовить катализаторы Pt/Al_2O_3 с разнообразными характеристиками, и как следствие, различным каталитическим поведением [2-5].

В рамках представленной работы проведено систематическое исследование серии катализаторов $Pt(1\% \text{ вес.})/\gamma-Al_2O_3$, приготовленных пропиткой γ - модификации оксида алюминия растворами нитрата платины (IV). В ходе приготовления варьировались состав пропиточного раствора и условия предварительной обработки носителя [6]. На заключительной стадии приготовления катализаторы прогревали на воздухе при температуре $400^\circ C$. Для модифицирования растворов предшественников использовался водный раствор гидроксида тетраметиламмония. Для предобработок носителя использовались концентрированная азотная кислота и ледяная уксусная кислота. По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) средний размер частиц во всех приготовленных образцах составил 1.4 – 1.7 нм.

В ходе исследования приготовленных катализаторов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) было обнаружено, что в зависимости от условий приготовления (состав пропиточного раствора и предобработка носителя) [6], на поверхности катализатора после прогрева на воздухе при $400^\circ C$ обнаруживаются состояния Pt^{4+}/Pt^{2+} и Pt^{4+}/Pt^0 . В ходе сопоставления образцов на основе γ - и α - модификаций оксида алюминия показано, что химическое состояние платины определяется особенностями взаимодействия активного компонента с поверхностью носителя. В частности, показано, что в условиях прокали в присутствии кислорода оксид алюминия способен стабилизировать ионные формы платины, входящие в состав частиц малого размера. При этом, по данным РФЭС, обработка $\gamma-Al_2O_3$ ледяной уксусной кислотой приводит к адсорбции кислотных остатков на поверхности. На основе полученных данных было высказано предположение, что ледяная уксусная кислота пассивирует поверхность $\gamma-Al_2O_3$, по-видимому, блокируя центры Льюиса, и выступает в качестве прослойки, препятствующей прямому взаимодействию предшественника с активными центрами на поверхности носителя, облегчая восстановление платины в ходе прокали на воздухе.

Для исследования влияний условий приготовления на каталитическую активность и стабильность образцов были проведены каталитические тесты в условиях проточной каталитической установки. В качестве модельной реакции была выбрана реакция окисления СО кислородом ($2.0\% CO$, $6.3\% O_2$, He – газ носитель). Сопоставление каталитической активности свежеприготовленных и состаренных катализаторов проводилось на основе анализа кривых зажигания. В качестве критерия сравнения

С2 УД-21

использовалась температура T_{50} (температура достижения 50% конверсии CO). Состаривание проводилось в реакционной смеси при температуре 380°C в течение 4 часов.

Согласно полученным данным, варьирование условий приготовления образцов приводит к тому, что различия в значениях T_{50} для свежих образцов достигают 15 градусов. После состаривания для всех образцов обнаружено некоторое снижение T_{50} , что, вероятно, связано с активацией катализаторов в ходе восстановления активного компонента в реакционных условиях, показанного в ходе *ex situ* РФЭС - исследования образцов после реакции. Несмотря на незначительное изменение T_{50} после состаривания, общая тенденция сохраняется, и различия в T_{50} , по-прежнему, достигают 15 градусов.

Высказано предположение, что наблюдаемые отличия образцов в каталитической активности в использованных условиях связаны с особенностями взаимодействия активного компонента с поверхностью оксидного носителя, в частности, со способностью последнего стабилизировать ионные формы платины. В свою очередь, варьирование условий предварительной обработки оксида алюминия и состава пропиточного раствора позволяют в некоторой степени влиять на особенности взаимодействия частиц платины с оксидом алюминия. Таким образом, лабильность химического состава поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ определила возможности контроля взаимодействия платины с носителем на стадии приготовления катализаторов, и как результат, каталитического поведения систем.

Полученные результаты представляют фундаментальный интерес, как для изучения эволюции нанесенных частиц активного компонента в реакционных условиях, так и с точки зрения поиска путей повышения активности и стабильности катализаторов.

Авторы выражают благодарность Герасимову Е.Ю. за проведение измерений методом ПЭМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-23-00146п.

Литература:

- [1] Hicks R.F., Qi H., Young M.L., Lee R.G. // *Journal of Catalysis*. 1990. V. 122. P. 280.
- [2] Бельская О.Б., Карымова Р.Х., Кочубей Д.И., Дуплякин В.К. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 5. С. 754.
- [3] Гололобов А. М., Бекк И. Е., Брагина Г. О., Зайковский В. И., Аюпов А. Б., Телегина Н. С., Бухтияров В. И., Стахеев А. Ю. // *Кинетика и катализ*. 2009. Т. 50. № 6. С. 864.
- [4] Womes M., Cholley T., Peltier F. Le., Morin S., Didillon B., Szudlowski-Schildknecht N. // *Appl. Catalysis A: General*. 2005. V. 283. P. 9.
- [5] Dou D., Liu D.-J., Williamson W.B., Kharas K.C., Robota H.J. // *Appl. Catalysis D: Environmental*. 2001. V. 30. P. 11.
- [6] Nartova A.V., Larichev Yu.V., Kovtunova L.M., Khudorozhkov A.K., Bukhtiyarov V.I. // *Mendeleev Commun.* 2015. V. 25. P. 463.

Исследование влияния содержания палладия и условий активации катализаторов Pd/SO₄²⁻/ZrO₂/Al₂O₃ на показатели в реакции изомеризации н-гексана

Джикия О.В.¹, Смоликов М.Д.^{1,2}, Казанцев К.В.¹, Затолокина Е.В.¹, Боронин А.И.³,
Кощев С.В.³, Паукштис Е.А.³, Белый А.С.^{1,2}

1 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

2 - Омский государственный технический университет, Омск

3 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

dzhikiya@ihcp.ru

Изомеризация пентан-гексановой фракции прямогонного бензина – один из наиболее востребованных процессов в отечественной нефтепереработке (более 20-ти действующих установок) [1]. Промышленные катализаторы данного процесса представляют собой системы, в которых платина нанесена на кислотный носитель: Al₂O₃-Cl, цеолиты, SO₄²⁻/ZrO₂. Катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония, благодаря своим высоким эксплуатационным характеристикам, могут рассматриваться как наиболее перспективные [2]. Известно, что практически половина стоимости платиносодержащих катализаторов приходится на стоимость металла. Поэтому с практической точки зрения целесообразно исследовать возможность замены платины на менее дорогостоящий палладий, который также обладает высокой изомеризирующей активностью.

В данной работе были синтезированы катализаторы Pd/SO₄²⁻/ZrO₂/Al₂O₃ с различным содержанием палладия в диапазоне от 0,1 до 1,5 % мас. В качестве предшественника палладия использовали PdCl₂. Контроль концентрации палладия в образцах осуществляли при помощи атомно-абсорбционной спектроскопии. Полученные катализаторы были исследованы в реакции изомеризации н-гексана. Каталитические испытания проводили на проточной микрокatalитической установке со стационарным слоем катализатора. Условия кatalитических испытаний: P = 15 атм, H₂/н-С₆ = 3 моль/моль, ОСПС = 2 ч⁻¹, T = 140-220°C. Электронное состояние палладия было исследовано методами РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО.

В докладе представлены корреляции электронного состояния палладия, его содержания в катализаторах Pd/SO₄²⁻/ZrO₂/Al₂O₃ и их кatalитической активности в реакции изомеризации н-гексана. Обсуждается выбор оптимальных условий активации – температуры восстановления, температуры прокалики свежих катализаторов Pd/SO₄²⁻/ZrO₂/Al₂O₃ на их кatalитические показатели.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Омской области (грант № 16-43-550196 p_a).

Исследования физико-химических свойств катализаторов выполнены с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования (ОмЦКП СО РАН).

Литература:

- [1] Капустин В.М.// Технология производства автомобильных бензинов. М. Химия. – 2015.–256 с.
[2] Карпенко Т.В, Демидова Е.В., Решетина Н.В.// Технополис XXI. 2016. № 33. С. 14.

Влияние состава и условий синтеза на физико-химические свойства Cu-Cr/Al оксидных соединений со структурой шпинели

Сименцова И.И., Плясова Л.М., Минюкова Т.П.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
sii@catalysis.ru

Оксидные соединения со структурой типа шпинели находят широкое практическое применение благодаря своим магнитным, электрическим, оптическим и каталитическим свойствам. Направленное регулирование свойств этих соединений становится актуальной задачей, а проблема получения фазово и химически однородных образцов не решена.

Настоящая работа посвящена изучению влияния условий формирования смешанных оксидных соединений $\text{CuCr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$ (где $x = 0\text{--}2$) со структурой типа шпинели на их химическую однородность и фазовый состав.

Образцы шпинелей были получены термообработкой гидроксосоединений-предшественников, которые синтезировали методом соосаждения из водных растворов азотнокислых солей меди, хрома и алюминия, варьируя: 1) природу осадителя (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$); 2) способ соосаждения (прерывный, непрерывный); 3) скорости введения реагентов в рабочий объем реактора (время пребывания); 4) длительность старения суспензии в маточнике.

Превращения гидроксо-предшественников в условиях синтеза и в процессе их последующей термообработки исследовали методами дифференцирующего растворения, просвечивающей электронной микроскопии с EDX анализом, рентгенодифракционным методом и методом термического анализа. Каталитические свойства образцов были определены в отношении реакции низкотемпературной паровой конверсии СО. Реакцию проводили в проточном лабораторном реакторе при атмосферном давлении в области температур 150-240°C.

Показано, что химическая однородность гидроксосоединений-предшественников увеличивается с увеличением времени пребывания компонентов в условиях синтеза и с увеличением длительности старения суспензии в маточнике. Процесс синтеза продолжается на стадии термообработки гидроксо-предшественников [1].

По данным РФА все гидроксо-предшественники, независимо от соотношения в них катионов $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}^{3+}$, имеют схожие дифракционные картины, характеризующие двухслойную гексагональную плотнейшую упаковку анионов (ГПУ). Катионы в такой структуре распределены в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях случайным образом [2]. По данным ДТА температура кристаллизации оксидной фазы зависит от соотношения $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ в составе медь-содержащих образцов, а также от температуры предварительной сушки гидроксо-предшественников. Методом РФА показано, что с увеличением содержания хрома в соединениях изменяется характер и степень искажения структуры шпинелей $\text{CuCr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$. По мере замещения Al^{3+} на Cr^{3+} увеличивается степень тетрагонального искажения структуры шпинели.

Сравнение каталитических свойств шпинелей в отношении реакции паровой конверсии СО показывает, что соотношение катионов $\text{Cr}^{3+}/\text{Al}^{3+}$ в образцах влияет на величину наблюдаемой энергии активации [3]. С увеличением содержания катионов хрома происходит уменьшение энергии активации от ~47 кДж/моль для CuAl_2O_4 до ~33 кДж/моль для CuCr_2O_4 (табл.).

С2 УД-23

Таблица. Величина наблюдаемой энергии активации реакции паровой конверсии СО образцов $\text{CuCr}_x\text{Al}_{2-x}\text{O}_4$.

x	0	0.25	0.75	1.0	1.25	2
E, кДж/моль	47	40	41	37	42	33

Полученные в работе результаты представляют интерес при выборе оптимального состава, условий синтеза и формирования медьсодержащих шпинелей с целью их практического использования.

Авторы благодарят Л.С. Довлитову, Н.В. Штерцер, В.И. Зайковского, И.Ю. Молину, за помощь в работе; Т.М. Юрьеву за полезные обсуждения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0013)

Литература:

- [1] Сименцова И.И., Зайковский В.И., Довлитова Л.С., Штерцер Н.В., Плясова Л.М. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. №. 12. С. 1336–1342.
- [2] Плясова Л.М., Зайковский В.И., Кустова Г.Н., Минюкова Т.П., Молина И.Ю., Штерцер Н.В., Юрьева Т.М. // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 4. С. 689-697.
- [3] Плясова Л.М., Минюкова Т.П., Юрьева Т.М., Бобриков И.А., Балагуров А.М. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 11. С. 54-61.

Влияние режимов горения биметаллических глицин-нитратных предшественников на фазовый состав образующихся продуктов

Комова О.В., Нецкина О.В., Кайль Н.Л., Дербиллина А.В., Муха С.А.,
Одегова Г.В., Булавченко О.А., Симагина В.И.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

komova@catalysis.ru

Сложные оксиды (ABO_3 , A_2BO_4 , AB_2O_4 и др.) широко используются в качестве электродов, детекторов газов, мембран, а также катализаторов для различных процессов. Список их практически значимых свойств непрерывно расширяется, в т.ч. за счет перехода в наноразмерный диапазон, что особенно актуально для катализаторов.

Наиболее распространенным методом синтеза высокодисперсных фаз сложных оксидов (перовскитов, ферритов и др.) является горение органометаллических предшественников. Как правило, используют режим объемного горения (ОГ) вязкого геля, формирующегося при упаривании раствора нитратов металлов и органического компонента с последующим воспламенением в условиях нагрева всего объема образца. Его преимуществами являются: простота; равномерное распределение катионов металлов в составе предшественника за счет химического взаимодействия с органическим лигандом; высокая скорость процесса горения; образование нанодисперсной фазы продукта (<50 нм) в условиях интенсивного газовыделения; гибкость процесса к химическому составу оксидной фазы. При этом важно отметить, что следует избегать присутствия воды в составе геля, поскольку ее испарение и последующий нагрев паров приводит к существенной потере тепла и снижению температуры в процессе горения. Несмотря на это, количество опубликованных работ, где предшественники перед сжиганием высушивались, малочисленно. Практически не используется потенциал более управляемого режима послойного горения (ПГ). Существуют лишь единичные литературные источники, посвященные влиянию режимов горения органометаллических предшественников на характеристики формирующихся продуктов.

Целью этой работы является сопоставительное исследование влияния различных режимов горения глицин-нитратных предшественников (**1**-ОГ геля, формирующегося из водного раствора при 500°C ; **2**-ОГ высушенного порошка ксерогеля при 500°C ; **3**-ПГ спрессованного в таблетку ксерогеля после точечного теплового инициирования) на фазовый состав образующихся продуктов. Дополнительно, термохимические свойства синтезируемых предшественников изменяли путем добавления водного NH_3 в исходный раствор реагентов. Добавление аммиака способствовало протеканию обменных процессов в координационном окружении металлов. Одновременно происходила нейтрализация выделяющейся азотной кислоты с образованием NH_4NO_3 , что обеспечивало формирование нейтральных соединений, которые сушились (60°C , вакуум) и измельчались. В работе проанализированы результаты для биметаллических LaFe (в т.ч. допированные Cu), LaCr , LaCo , LaNi , LaCu , La_2Cu , LaMn (в т.ч. допированные Sr), CuFe_2 глицин-нитратных предшественников.

Методом ИК спектроскопии были установлены основные типы взаимодействия реагентов в зависимости от состава и условий приготовления предшественника. Как и следовало ожидать, способ связывания катионов металлов с глицином (Gly) зависит от их природы и pH среды. Отличительной особенностью строения синтезируемых соединений, полученных с аммиаком, является то, что формирующийся *in situ* окислитель – NH_4NO_3 , представлен не отдельной фазой, а химически связан с глицином и входит в структуру сложного рентгеноаморфного соединения. Особенности строения синтезированных предшественников определяют их термические свойства – температуру и скорость разложения (Рис. 1).

С2 УД-24

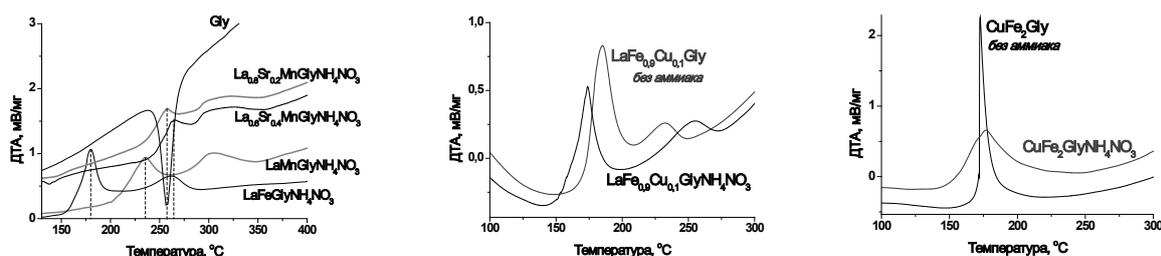


Рис.1. Влияние состава и способа приготовления биметаллических предшественников на их термические свойства: ДТА, 10°С/мин, 10 мг, Не.

На основании РФА, ИК, ПЭМ ВР, термического и химических анализов установлено, что способность предшественника формировать фазу сложного оксида на стадии горения (без термообработки), а также ее дисперсность зависят от природы катионов переходных металлов (Рис.2, на примере $LaMnO_3$ и $LaCrO_3$). Химический состав предшественника определяет температуру процесса горения, что, в конечном итоге, влияет на величину дисперсности образующейся оксидной фазы и содержание примесного $La_2O_2CO_3$. Низкая температура разложения предшественника позволяет инициировать процесс его горения воздействием более низких температур.

Получена общая закономерность [1,2] - в режиме ПГ за счет локализации тепла в узкой реакционной зоне достигаются более высокие температуры, способствующие повышению выхода и содержания фазы сложного оксида в продукте горения (более 90% по данным дифференциального растворения). Это согласуется со снижением содержания термоустойчивого $La_2O_2CO_3$ и дисперсности формирующейся оксидной фазы. Данные термического анализа продуктов ПГ, проведенные в токе воздуха, демонстрируют отсутствие сажистых отложений.

На основе выполненного исследования предложен универсальный подход к синтезу нанодисперсных фаз сложных оксидов в одну стадию без дополнительного прокаливания, который включает получение твердого предшественника, его таблетирование и сжигание в режиме ПГ.

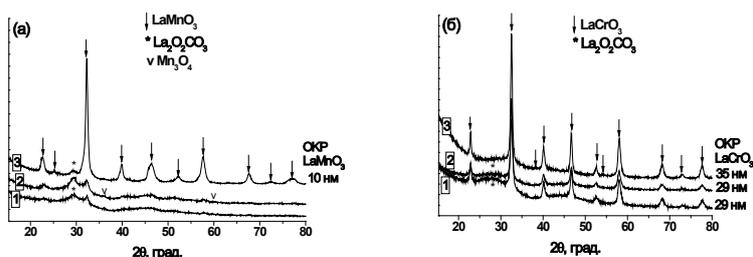


Рис.2. Данные РФА по влиянию режимов горения предшественников (а) $LaMnO_3$ и (б) $LaCrO_3$.

Полученный по этой методике $CuFe_2O_4$ был впервые испытан как катализатор гидротермолиза NH_3BH_3 – процессе перспективном для создания высокоэнергетических систем хранения и генерации H_2 .

Авторы искренне признательны Ищенко А.В., Почтарь А.А, Литвак Г.С. за исследование образцов и помощь в обсуждении результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО (Программа V.49.1).

Литература:

- [1] O.V. Komova, S.A. Mukha, O.V. Netskina, G.V. Odegova, A.A. Pochtar, A.V. Ishchenko, V.I. Simagina // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. P. 1869.
- [2] O.V. Komova, V.I. Simagina, S.A. Mukha, O.V. Netskina, G.V. Odegova, O.A. Bulavchenko, A.V. Ishchenko, A.A. Pochtar // *Adv. Powder Technol.* 2016. V. 27. P. 496.

Генезис активного компонента катализатора селективного гидрирования метилацетилен и пропадиена в процессе окислительно-восстановительной активации

Ласкин А.И., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань
artemka166@mail.ru

На сегодняшний день предъявляются достаточно жёсткие требования к содержанию ацетиленовых и диеновых углеводородов в товарном пропилене, используемого для получения полимерных материалов. Очистку пропилена от данных примесей проводят методом селективного гидрирования в основном в присутствии нанесенных на оксид алюминия палладиевых катализаторов. Одним из распространенных способов получения металлических катализаторов, в том числе и палладиевых, является нанесение исходных соединений на носители с последующим их восстановлением. Поэтому изучение процессов трансформации прекурсоров палладия, происходящих на поверхности носителя при формировании активной фазы в процессе активации, имеет чрезвычайно важное значение для приготовления высокоэффективных катализаторов.

Для синтеза экспериментальных катализаторов использовали органические соединения палладия – ацетатный и ацетилацетонатные комплексы, которые наносили из метилен хлорида и бензола соответственно. В качестве носителя использовали δ - Al_2O_3 характеризующийся низкой кислотностью, что позволяет уменьшить количество образующихся олигомеров на поверхности катализатора в реакциях селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых соединений.

Влияние на дисперсность нанесенного палладия и активность его в реакции селективного гидрирования метилацетилен и пропадиена оценивали с помощью методов хемосорбционного титрования монооксидом углерода с последующей его десорбцией, температурно-программируемого восстановления водородом и температурно-программируемого окисления кислородом, совмещенные с масс-спектроскопией.

Восстановление индивидуальных солей палладия показало полное разложение ацетата и ацетилацетоната палладия в атмосфере водорода в температурных областях 100 - 140 °С и 130 – 180 °С с максимумами при 120 °С и 150 °С, с выделением уксусной кислоты и ацетилацетона соответственно. При этом в масс-спектрах отмечаются характерные для соответствующих анионов фрагменты.

В отличие от индивидуальных солей палладия спектры температурно-программируемого восстановления солей нанесенных на δ - Al_2O_3 характеризуются наличием двух широких областей поглощения водорода (Рис.1).

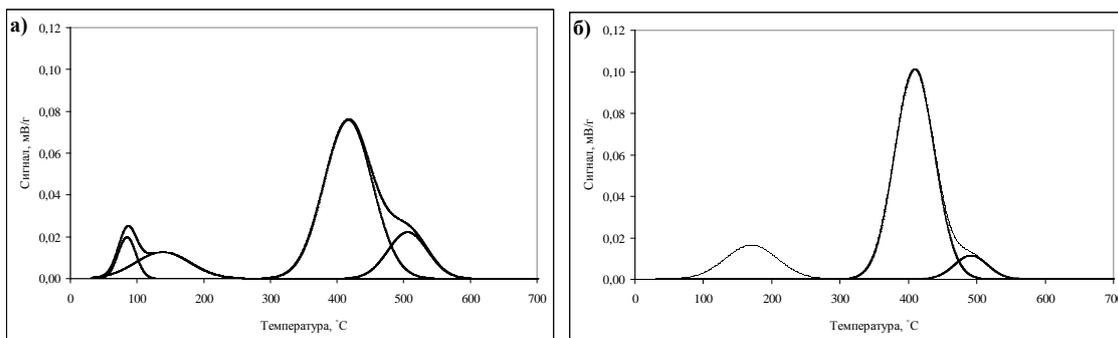


Рисунок 1. Спектры ТПВ водородом нанесенных солей палладия:
 а) ацетата палладия; б) ацетилацетоната палладия

Отличия в характере восстановления обусловлены взаимодействием исходных солей палладия с поверхностными кислотными центрами оксида алюминия. При этом более низкие температуры восстановления ацетата палладия, по сравнению с ацетилацетонатным комплексом, обусловлены менее сильным взаимодействием с поверхностными кислотными центрами с преобладанием физического взаимодействия. В высокотемпературной области согласно данным масс-спектрометрии от 300 °С до 600 °С для обеих солей палладия характерно протекание реакции восстановления органических остатков до метана. Такая глубина восстановления, вероятно, обусловлена взаимодействием органического остатка с атомарным водородом, формирующегося на частицах палладия, восстановление которых происходит при более низких температурах.

Исследование влияния температуры восстановления на дисперсность катализаторов изотермически обработанных нанесенных солей в токе водорода при температурах 160, 300, 400, 500, 600 °С показало, что зависимость дисперсности от температуры восстановления носит экстремальный характер с максимумом при 400 °С. Для ацетатного прекурсора характерны низкие значения дисперсности по сравнению с ацетилацетонатом палладия, что вероятно обусловлено строением наносимого комплекса, которое предопределяет близкое расположение атомов металла, приводящее к низким значениям дисперсности. В свою очередь, увеличение температуры восстановления приводит к монотонному увеличению конверсии МАПД и их высокие значения при температурах выше 400 °С вероятно обусловлены высокой доступностью металла, за счет полного удаления остатков органических лигандов.

Варьирование адсорбционных свойств катализаторов селективного гидрирования ацетиленовых соединений проводили также с применением промежуточных окислительных стадий термообработок. Согласно данным ТПО (Рис.2) нанесенных солей поглощение кислорода для ацетилацетонатного комплекса происходит одним пиком с максимумом 260 °С, для ацетата палладия процесс окислительного разложения более сложный и завершается при 500 °С.

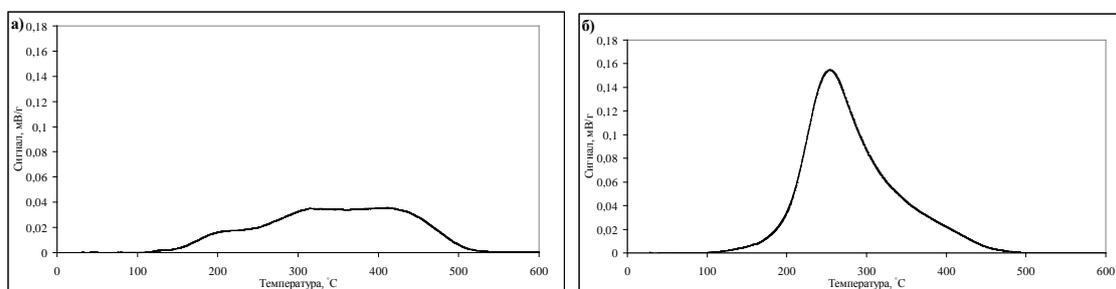


Рисунок 2. Спектры ТПО кислородом нанесенных солей палладия:
а) ацетата палладия; б) ацетилацетоната палладия

Полученные образцы с применением промежуточной стадии окисления характеризуются высокими значениями дисперсности близкие к 100 % для ацетилацетоната палладия, вероятно, обусловленные образованием, при окислительном термоллизе комплексов, связей Me-O-Al, характерные для химически связанных с носителем малолигандных кластеров, в которых металл находится в координационно-ненасыщенном состоянии.

Согласно полученным данным восстановление в водороде нанесенных органических солей палладия – ацетата и ацетилацетоната, приводит к активным формам металлического палладия с оптимальной температурой восстановления 400 °С. Использование же в качестве активационной среды кислорода приводит, в случае ацетилацетоната, к высокоактивным частицам палладия, вероятно обусловленные образованием, при окислительном термоллизе комплексов, связей Me-O-Al, характерные для химически связанных с носителем малолигандных кластеров, в которых металл находится в координационно-ненасыщенном состоянии.

Субкритический синтез катализаторов для процесса Фишера-Тропша

Гавриленко А.В., Степачёва А.А., Маркова М.Е., Молчанов В.П., Сульман М.Г.,
Сульман Э.М.

Тверской государственной технической университет, Тверь
sulman@online.tver.ru

Суб- и сверхкритические технологии давно нашли широкое применение в химической технологии, что обусловлено, прежде всего, их уникальными свойствами. Они используются при экстракции, хроматографировании, как растворитель для проведения многих гетерогенных процессов. Уникальные свойства сверхкритических жидкостей послужили основой попыток их применения в синтезе катализаторов для различных процессов. Создание композиционных материалов с использованием сверхкритических технологий, как правило, достигается двумя путями. Формирование частиц может осуществляться либо физической трансформацией, либо с помощью химических реакций. В последнем случае сверхкритический флюид служит реакционной средой синтеза различных соединений (металлов, оксидов, нитридов, сульфидов и т.д.) микро- и наномасштабов [1]. Получение различных материалов с установленными характеристиками (размер, морфология, структура и состав частиц) может быть достигнуто выбором специфических операционных параметров: природы растворителя, температуры, давления, природы реагентов и т.д. [2].

Основным процессом получения синтетического жидкого топлива и различных химических соединений из альтернативного сырья такого как уголь и биомасса, является синтез углеводородов из синтез-газа (смесь CO и H₂), происходящий в присутствии катализаторов на основе переходных металлов VIII группы, который называется синтез Фишера-Тропша. Синтез Фишера-Тропша является кинетически контролируемым процессом, поэтому на состав продуктов влияют как природа катализатора, так и условия проведения процесса. Поэтому основной задачей исследования процесса Фишера-Тропша является поиск новых катализаторов, которые обладают высокой активностью, устойчивостью, селективностью по отношению к определенным углеводородным продуктам [3].

В данной работе были синтезированы кобальтсодержащие катализаторы на основе оксида кремния с использованием субкритической воды (H₂O) и субкритического изопропанола (ИПС). Синтез катализаторов проводился в реакторе высокого давления PARR-4307 (Parr Instrument, USA). В реактор вносили 1 г оксида кремния, хлорид кобальта в расчете 10% (масс.) кобальта и 0.1 г гидрокарбоната натрия (в качестве восстанавливающего агента) в 30 мл растворителя (вода или изопропиловый спирт). Процесс проводили при рабочем давлении азота 4.0 МПа и температуре 200 °С. Время проведения синтеза составляло 1 час. После окончания процесса катализатор отфильтровывали, промывали используемым растворителем и сушили при температуре 70 °С. Для сравнения был также синтезирован кобальтсодержащий катализатор методом пропитки [4] в этиленгликоле (ЭГ). Синтезированные катализаторы характеризовали с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота и рентенофотоэлектронной спектроскопии. Характеристики синтезированных катализаторов представлены в Таблице 1.

С2 Удж-02

Таблица 1 – Физико-химическое исследование кобальтсодержащих катализаторов

Катализатор	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор} , мл/г	d _{пор} , нм	Содержание Co, (ат.) %	Соединение Co [5]
SiO ₂	389	0.26	<6	-	-
Co/SiO ₂ (H ₂ O)	131	0.22	<6, 6-10, 12-16	11.79	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺
Co/SiO ₂ (ИПС)	327	0.21	<6, 6-8	1.26	Co(OH) ₂
Co/SiO ₂ (ЭГ)	207	0.23	<6, 6-10	0.45	Co(OH) ₂

Как видно из Таблицы 1, площадь поверхности катализаторов уменьшается с ростом полярности используемого растворителя, причем активная фаза катализатора формируется, главным образом, в порах с размером менее 6 нм. Относительно низкая площадь поверхности для катализатора, синтезированного методом пропитки, может объясняться формированием частиц соединений кобальта в микро- и мезопорах носителя. С уменьшением полярности используемого растворителя уменьшается и содержание нанесённого на поверхность образца кобальта (Таблица 1). Во всех образцах кобальт представлен в окисленной форме, при этом, в неводных растворителях основным соединением является гидроксид кобальта, в то время как в среде субкритической воды кобальт представлен аквакатионом.

Тестирование катализаторов в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша проводилось в стальном реакторе PARR-4307 (Parr Instrument, USA) в присутствии додекана в качестве растворителя. В качестве синтез-газа использовалась смесь CO и H₂ в объемном соотношении 1:6. Температура проведения процесса составляла 200 °С, общее давление в реакторе – 2 МПа. Жидкая фаза анализировалась методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с помощью газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Состав жидкой фазы представлен в таблице 2.

Таблица 2 – Состав жидкой фазы синтеза Фишера-Тропша

Катализатор	Содержание, %				
	Пентан	Гексан	Гептан	Бензол	Циклогексан
Co/SiO ₂ (H ₂ O)	0.4	54.6	39.2	4.1	1.7
Co/SiO ₂ (ИПС)	3.0	75.4	15.9	-	5.7
Co/SiO ₂ (ЭГ)	0.7	49.4	15.3	12.8	21.8

Как видно из Таблицы 2, синтезированные катализаторы обладают высокой эффективностью в процессе получения жидких углеводородов C₅-C₇, причем в случае катализатора Co/SiO₂ (ИПС) селективность сдвигается в сторону C₅-C₆ углеводородов, тогда как катализатор Co/SiO₂ (ЭГ) проявил достаточно высокую селективность к ароматическим и циклическим углеводородам.

Литература:

- [1] Cansell F., Aymonier C., Loppinet-Serani A. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2003. Vol. 7. P. 331.
- [2] Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H., Garrabos Y., Cansell F. // J. of Supercritical Fluids. 2006. Vol. 38. P. 242.
- [3] Крылова А.Ю., Козюков Е.А. // Газохимия. 2008. № 1. С. 66.
- [4] Yu W., Zhou C., Fan Y., Lou C., Tong D., Fang M. // Indian J. of Chemistry. 2009. Vol. 48A. P. 946.
- [5] Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Muilenberg G.E. // Perkin-Elmer Corp. Minnesota. 1979. P. 192.

Особенности микроволнового воздействия на нитратные и цитратные смеси при синтезе перовскитов

Яковлева И.С., Болотов В.А., Танашев Ю.Ю., Булавченко О.А., Исупова Л.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
irga@catalysis.ru

Оксиды со структурой перовскита находят применение в качестве материалов катализаторов, высокотемпературных электродов, нагревательных элементов, кислородных мембран, поскольку их отличают высокая активность и устойчивость структуры в условиях жесткой реакционной среды и высоких температур. В данной работе исследованы закономерности образования перовскитов LaBO_3 ($B = \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}$) под действием СВЧ обработки для различных реакционных смесей и составов воздушной среды. Изучены фазовый состав, структура и реакционная способность микроволновых перовскитов. Показано, что комбинированное использование микроволнового синтеза, в сочетании с добавлением лимонной кислоты к растворам нитратов ($\text{La}, \text{Co}, \text{Fe}$) позволяет получать однофазные перовскиты с развитой поверхностью после термообработки при $700 - 800^\circ\text{C}$, обуславливающей высокие уровни каталитической активности катализатора в реакции разложения закиси азота. Установлено, что микроструктуру микроволновых перовскитов отличает высокая степень разупорядочения кристаллитов в частицах фазы перовскита, кроме того наблюдается обогащение поверхности соединениями лантана ($\text{La}(\text{OH})_3$ для ферритов, La_2O_3 для кобальтитов) нанометровых размеров.

На высокоточном СВЧ-стенде, описанном в [Болотов В.А. и др. // Вестник НГУ. Физика 2009, Т.4, № 2, с.78-83], определены степени поглощения СВЧ энергии различными реакционными смесями в высокодобротном резонаторе, работающем на разных уровнях мощности, определены КПД преобразования СВЧ энергии в теплоту нагрева реагентов (Табл. 1).

Табл. 1. КПД преобразования СВЧ-энергии для смесей реагентов на основе нитратных солей в максимуме электрического (η_1) и магнитного (η_2) поля.

	$\eta_1, \%$	$\eta_2, \%$	α^*
La-Mn-O	71.5	83.9	8.76
La-Fe-O	54.6	63.4	22.59
La-Co-O	5.80	6.80	0.14

α^* - отношение потерь СВЧ энергии в образце к потерям в стенках резонатора

Измерены характеристики диэлектрической проницаемости ϵ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ образцов нитратных смесей для $B = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}$ в зависимости от температуры (Табл. 2). Наблюдали корреляцию между величинами тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ для реакционной смеси, КПД процесса (в электрическом поле) для данного образца и количеством фазы продукта-перовскита, образовавшимся в результате СВЧ-воздействия.

Табл. 2. Характеристики СВЧ-воздействия на смеси для синтеза перовскитов

Технические характеристики	Химический состав образца		
	La-Co-O	La-Fe-O	La-Mn-O
Эквивалентный диаметр D	93	93	93
Диаметр образца d	4	4	4
Резонансная частота Fr	2394,2	2390,2	2358
Смещение резонансной частоты ΔFr	20,21	25,27	56,8
Собственная добротность Q0	13191	13191	13191
Нагруженная добротность Qn	2071	1462	60
диэлектрическая проницаемость ϵ	3,464027561	4,086104829	8,031438931
тангенс диэлектрических потерь tg δ	0,017150442	0,021723814	0,301498494

Проведено исследование *in situ* термических характеристик процесса СВЧ обработки реакционных смесей различных составов для синтеза перовскита. Полученные данные (Табл. 3) показывает, что различная способность переходных металлов (B = Co, Fe, Mn) к образованию двойных оксидов со структурой перовскита на стадии СВЧ обработки меняется в ряду Mn > Fe > Co и коррелирует со способностью к поглощению энергии СВЧ поля реакционной смесью, при этом термический фактор не является ведущим фактором фазообразования, т.к. достигаемые температуры явно достаточны для получения перовскитов. Различия во взаимодействии катионов переходных металлов с СВЧ полем м.б. обусловлены различной интенсивностью процессов переноса массы и заряда в реакционных смесях, что является предметом дальнейших исследований.

Табл 3. Распределение температур по профилю образца (показания болометра)

Образец	$T_{\text{внеш}} - T_{\text{вн}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}}, ^\circ\text{C}$
LF_NTR-W (B-X)	430-630	735
LC_NTR-W (B-X)	435-600	750
LM_NTR-W(B-X)	520-650	730

Ag-CeO₂/SBA катализаторы окисления VOCs

Литвякова Н.Н.¹, Садливская М.В.¹, Зайковский В.И.², Мамонтов Г.В.¹

1 - *Томский государственный университет, Томск*

2 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

natlity93@yandex.ru

Летучие органические соединения (VOCs) обладают высокой токсичностью, попадая в атмосферу, они пагубно влияют на здоровье человека и состоянии окружающей среды [1]. На данный момент одним из наиболее эффективных путей решения проблемы загрязнения воздуха VOC является их каталитическое окисление до CO₂ и воды. Катализаторы на основе золота, палладия, платины обладают высокой активностью в низкотемпературном окислении VOCs, однако их использование ограничено их высокой стоимостью и низкой стабильностью к воздействию паров воды [2, 3].

Одной из многообещающих систем является серебро, нанесенное на различные оксидные носители, такие как силикагель (в том числе SBA-15 и MCM-41), оксид церия, марганца и др. [4]. Оксиды кремния (SBA, MCM, силикагель) обладают высокой удельной поверхностью. Размерами пор данных носителей можно изменять в широких интервалах, варьируя условия синтеза, при использовании темплатов или путем последующих обработок. Активность системы Ag/SiO₂ может быть увеличена при добавке оксидов переходных металлов [5, 6]. В свою очередь оксид церия обладает окислительно-восстановительными свойствами, а также сильным электронным взаимодействием с нанесёнными металлами (strong metal-support interaction и electronic metal-support interaction), способствующими увеличению каталитическую активность нанесенного серебра в реакциях низкотемпературного окисления VOCs. Однако при этом оксид церия обладает относительно низкой удельной поверхностью и высокой стоимостью, что затрудняет его использование в качестве массивного носителя для нанесённых катализаторов.

Одним из возможных методов решения данных проблем является нанесение активной композиции Ag-CeO₂ на поверхность оксида кремния [7]. В данном подходе оксид кремния выступает в роли первичного носителя, обеспечивающего необходимые текстурные характеристики, а также термическую и механическую прочности. В тоже время как оксид церия выступает в роли вторичного носителя, обеспечивающего необходимые для увеличения активности нанесенного катализатора окислительно-восстановительные свойства поверхности. Ключевым в эффективной работе является наличие эффективного межфазного взаимодействия наночастиц серебра и наночастиц CeO₂ на поверхности силикагеля [8]. Целью данной работы явилось исследование влияния условий нанесения серебра и CeO₂ на их распределение на поверхности оксида кремния (SBA-15) и активность в реакции окисления VOCs.

В качестве первичного носителя в данной работе был использован носитель SBA-15, полученный по методике, описанной в [9], с использованием триблоксополимера PEO-PPO-PEO в качестве темплата. Методом пропитки по влагоемкости из водного раствора Ce(NO₃)₃ на поверхность данного носителя был нанесен оксид церия (20 мас.%). Было получено два CeO₂/SBA носителя: со стабилизацией нитрата церия в растворе лимонной кислотой и без стабилизации. Носители были просушены при 120°C в течение 12 ч и прокалены при 400°C в течение 4 ч. Нанесение серебра проводилось методом пропитки по влагоемкости с использованием водного раствора нитрата серебра. После пропитки образцы были просушены при температуре 80°C в течение 12 ч.

Исследование текстурных характеристик образцов проводилось методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе 3Flex (Micromeritics). Методами

ТПВ H_2 и РФА было исследовано состояние нанесенных компонентов, характер их взаимодействия. Каталитические свойства образцов были протестированы в реакции низкотемпературного окисления CO .

На рисунке 1 (а) представлены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам для полученных носителей. Как видно из распределения пор по размерам, при введении предшественника оксида церия без стабилизации лимонной кислотой наблюдаются сильные изменения в распределении пор по размерам, свидетельствующие о формировании относительно крупных частиц оксида церия. Эти данные подтверждены данными РФА: так для размер частиц (ОКР) оксида церия для образца, синтезированного без лимонной кислоты составляет 6 нм, с лимонной – менее 3 нм. Таким образом, использование лимонной кислоты позволяет получать более мелкие частицы оксида церия, стабилизированные на поверхности SBA.

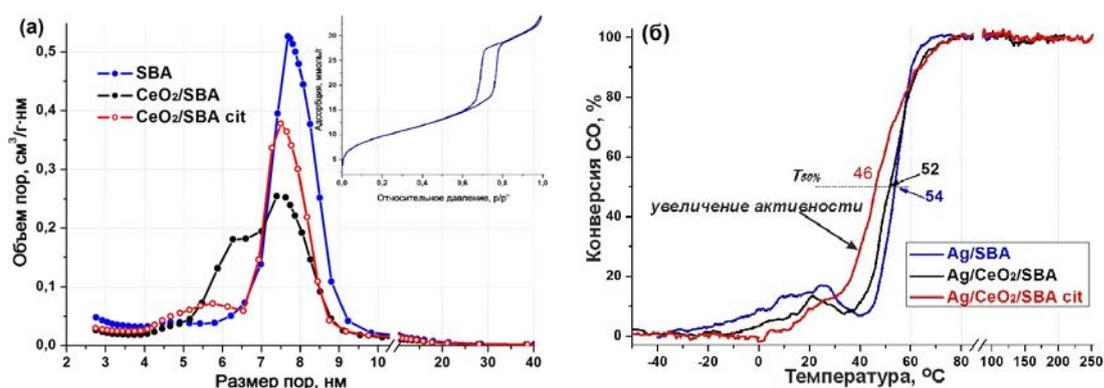


Рисунок 1. (а) Изотермы адсорбции-десорбции и распределения пор по размерам для носителей; (б) каталитические свойства катализаторов в реакции окисления CO

На рисунке 1 (б) представлены зависимости конверсии CO от температуры для катализаторов на основе полученных носителей. Показано, что модифицирование композиции Ag/SBA оксидом церия приводит к увеличению низкотемпературной активности. Согласно данным ТПВ H_2 , это связано с увеличением количества окислительных центров, восстановление которых наблюдается в области температур 0-150 °C. Следует отметить, что в случае образца приготовленного с использованием лимонной кислоты данный эффект более выражен, что указывает на более эффективное взаимодействие частиц серебра и CeO_2 на поверхности силикагеля.

Таким образом, показано, что использование лимонной кислоты на стадии введения оксида церия приводит к образованию мелких частиц оксида церия на поверхности SBA. Данное распределение положительно сказывается на каталитических свойствах серебряного катализатора, полученного на основе данного носителя.

Работы выполнены при поддержке проекта РФФИ (грант 16-33-50132 mol_nr)

Литература:

- [1] Huang H., Xu Y., Feng Q., Leung D. Y.C.// Catalysis Science & Technology.2015.
- [2] Ousmane M., et. al.// Applied Catalysis B: Environmental. 2011. V. 101. P. 629-637.
- [3] Ihm S-K., et. al.// Catalysis Today. 2004. V. 93-95. P. 149-154.
- [4] Galarneau A., et. al.// New J. Chem. 2003. V. 27. P. 73-79.
- [5] Мамонтов Г.В., Дутов В.В., Соболев В.И., Водянкина О.В.// Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 487–491.
- [6] Kharlamova T., et. al.// Applied Catalysis A: General. 2013. V. 467. P. 519-529.
- [7] Cargnello M., et. al.// Science. 2013. V. 341. P. 771-773.
- [8] Mamontov G.V., Grabchenko M.V., et. al.//Applied Catalysis A: General. 2016. V.528 P.161–167.
- [9] Zhao D., et. al.//J. Am. Chem. Soc. 1998. V.120. P. 6024-6036.

**Влияние состава и способа модифицирования
на каталитическую активность $Ni_xCo_{3-x}O_4$ ($X=0-1$) оксидов в реакции
низкотемпературного разложения N_2O**

Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

ivanova@catalysis.ru

Международная экологическая проблема сокращение выбросов парниковых газов требует дополнительных мер по обезвреживанию «хвостовых газов» в производстве азотной и адипиновой кислот от закиси азота, являющейся парниковым газом и способствующей разрушению озонового слоя в стратосфере. Высокой каталитической активностью в разложения N_2O обладают системы на основе Co_3O_4 шпинели, где часть катионов Co замещена на катионы Mg , Ni , Zn , Cu . Модифицирование замещенных шпинелей катионами щелочных металлов дополнительно увеличивает их активность в реакции разложения N_2O , облегчая десорбцию кислорода с активных центров [1]. Цель данной работы - установить влияние состава замещенной $Co-Ni$ -шпинели и условий модифицирования катионами Cs на каталитическую активность в реакции разложения закиси азота при низких температурах.

Катализаторы $Ni_xCo_{3-x}O_4$ ($x = 0-1$) готовили методом *совместного осаждения из растворов нитратов*. В качестве осадителя использовали $(NH_4)_2CO_3$, что заведомо исключало попадание катионов щелочных металлов в исходный состав катализатора. Модифицирование катионами Cs (1-3%) проводили (а) методом пропитки сухого осадка (порошка осажденных карбонатов и гидрокарбонатов Ni^{2+} и Co^{2+}) раствором $CsNO_3$ или (б) по методике Пекини с использованием лимонной кислоты и этиленгликоля. Затем образцы прокаливали при температуре 450-500°C в течение 2 часов.

Полученные катализаторы исследовали методами РФА, БЭТ, РФЭС, ТПВ, ТПД- O_2 . Каталитическую активность в реакции разложения N_2O определяли на фракции 0.25-0.50 мм при температуре 130 – 430°C и времени контакта 0.5 с в различных модельных смесях, содержащих N_2O , O_2 , H_2O в гелии.

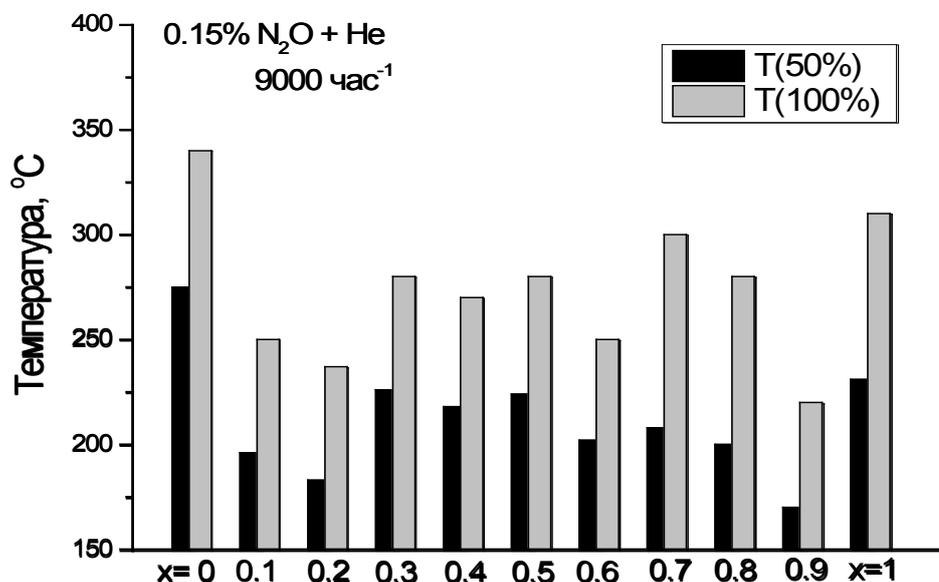
Показано, что все полученные катализаторы имеют структуру шпинели. Увеличение содержания никеля в оксиде, а также модифицирование катионами цезия по методике Пекини, приводит к появлению и увеличению содержания в образцах примесной фазы оксида никеля.

Было обнаружено, что каталитическая активность замещенных шпинелей в реакции разложения N_2O зависит от нескольких факторов: степени замещения, количества вводимого модификатора - катионов Cs , и от метода модифицирования.

Активность немодифицированных цезием $Ni_xCo_{3-x}O_4$ оксидов меняется незначительно при увеличении x : температура 50% конверсии N_2O варьируется в диапазоне 340-355 °С. Для модифицированных образцов наблюдается нелинейное изменение температуры 50% степени разложения N_2O при увеличении x , как показано на рисунке. Наибольшей активностью (температура 50% конверсии N_2O ниже 200 °С) обладают образцы $Ni_{0.2}Co_{2.9}O_4$ и $Ni_{0.9}Co_{2.1}O_4$, модифицированные 2% Cs по методике Пекини.

С2 УДК-05

Рисунок. Температуры 50% и 100% конверсии N_2O для катализаторов $Ni_xCo_{3-x}O_4$ ($x=0-1$), модифицированных 2% Cs по методике Пекини.



Данные физико-химических методов исследования катализаторов (РФЭС, ТПВ, ТПД) показали, что модифицирование цезием $Ni_xCo_{3-x}O_4$ катализаторов приводит к снижению энергии связи М–О и появлению слабосвязанных форм кислорода, что может являться причиной увеличения их активности в реакции разложения N_2O по сравнению с немодифицированными образцами, поскольку лимитирующей стадией процесса является десорбция кислорода с поверхности катализатора [2].

Литература:

- [1] Grzybek G., Stelmachowski P., Gudyka S., Duch J., Cmil K., Kotarba A., Sojka Z. // Applied Catalysis. 2015. №168-169. С.509.
- [2] Kapteijn F., Rodriguez-Mirasol J., Moulijn J.A. // Applied Catalysis. 1996. № 9. С. 25.

Возможности идентификации структур типа ядро-оболочка в катализаторах Pt-M методом порошковой дифракции

Волочаев В.А., Беленов С.В., Высочина Л.Л., Алексеенко А.А., Гутерман В.Е.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
v.a.volotchaev@mail.ru

Успешные прикладные инновационные проекты и изучение свойств новых материалов, содержащих биметаллические наночастицы, представляют важное значение как для решения задач промышленности, так и для развития фундаментальных знаний. Интересными и существенно важными объектами в области электрохимической энергетики являются нанесённые на углерод платиносодержащие материалы [1-2], применяемые в качестве электрокатализаторов реакций, которые протекают в низкотемпературных топливных элементах (англ. PEMFC). В качестве рабочей поверхности в таких материалах рассматривается поверхность платиносодержащих наночастиц, закреплённых (для предотвращения коалесценции) на дисперсном углеродном носителе. В результате поиска оптимальных систем, которые сочетали бы и высокую активность, и высокую стабильность с относительно низким содержанием платины, исследователи пришли концентрации усилий на изучении двухкомпонентных PtM наночастиц, где M- относительно дешёвый d-металл (Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Ag, Sn и др.) [3-5].

На практике, к сожалению, однозначная идентификация разных типов тонкой структуры, например, архитектуры типа оболочка-ядро [6, 7] требует применения нескольких дорогостоящих методов исследования, включая просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ). Это означает, что модификация методики синтеза электрокатализаторов в процессе достижения оптимального результата требует существенных материальных и временных затрат. Дополнительным затрудняющим фактором с точки зрения определения тонкой структуры наночастиц в Pt-M/C материалах является неоднородность состава/структуры электрокатализаторов на разных уровнях их организации, обусловленная особенностями методов их получения [8]. В этой связи весьма привлекательным выглядит поиск возможностей получения дополнительной информации об архитектуре биметаллических наночастиц в Pt-M/C электрокатализаторах с помощью относительно недорогих методов исследования подобных материалов. Одним из таких распространённых методов является порошковая рентгеновская дифрактометрия, весьма доступная во многих лабораториях [9-10].

Полученные в данной работе порошковые дифрактограммы металлуглеродных материалов регистрировали на автоматическом дифрактометре (геометрия по Бреггу-Брентано, вертикальный тета-тета гониометр) на медном K_{α} -излучении. В качестве калибровочного стандарта была выбрана стандартная пластина поликристаллического альфа-квартца. Изображения просвечивающей электронной микроскопии были получены на приборе JEM-2100 (200kV). Рентгенограммы образцов были обработаны методом полнопрофильного анализа, вклад углерода вычитался благодаря предварительной информации, полученной от образца чистого носителя (Vulcan-XC72). Фон хорошо аппроксимируется полиномиальной функцией третьего порядка. После учёта фона были последовательно уточнены параметры элементарной ячейки, инструментальный сдвиг 2θ , профильные и другие параметры.

В ходе конкретного синтеза, известно, что самоорганизация Pt-M/C наноструктурных материалов, обусловленная химическим восстановлением прекурсоров металлов в процессе синтеза, часто приводит к формированию разных по

составу и по структуре наночастиц, закрепляющихся на поверхности частиц углеродного носителя. Следовательно, соотнесение определенного Pt-M/C материала с тем или иным типом наночастиц, например, твердого раствора или структуры типа оболочка-ядро, может означать лишь то, что доля соответствующих наночастиц в этом материале весьма велика. Тем не менее, в состав этого же материала могут входить и наночастицы других структур. Так же очевидно, что состав отдельных наночастиц может отклоняться от усредненного состава металлической компоненты. Все эти обстоятельства также существенно осложняют четкий анализ рентгеновских дифрактограмм Pt-M/C материалов.

Тем не менее, в результате проделанной работы было показано, что данные ПЭМ качественно удовлетворительно коррелируют с результатами выбора оптимальной структуры исходя из полнопрофильного анализа рентгенограмм. Для некоторых образцов однозначно подтверждается наличие наночастиц типа оболочка-ядро, для других - прямых подтверждений такой архитектуры нет. По результатам выполненной работы можно говорить о том, что рентгенографическое исследование наноструктурированных материалов со сложной архитектурой, проведенное на лабораторном источнике, может демонстрировать стабильный удовлетворительный уровень качества анализа аппроксимации экспериментальных рентгенограмм с использованием различных структурных моделей нанокластеров и позволяет различать Pt-Cu/C материалы, в которых биметаллические наночастицы представляют собой либо разупорядоченный твердый раствор, либо частицы с архитектурой типа оболочка-ядро.

При явно выраженном ядре и относительно толстой оболочке лабораторный источник рентгеновского излучения при длительных съёмках оказывается вполне достаточным для установления наличия архитектуры типа оболочка-ядро. Результаты подтверждаются просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения тех же образцов.

Авторы благодарят грант РФФИ № 16-19-10115 за финансовую поддержку.

Литература:

- [1] Mani P., Srivastava R., Strasser P. // *Journal of Power Sources*. 2011. V.196. №2. P.666.
- [2] Oezaslan, M., Hasche, F., Strasser, P. // *Journal of the Electrochemical Society*. 2012. V.159. №4. B444.
- [3] Guterman, V.E., Lastovina, T.A., Belenov, S.V. et al. // *J. Solid State Electrochem*. 2014. V.18. P.1307.
- [4] Marcu A., Toth G., Srivastava R., Strasser P. // *Journal of Power Sources*. 2012. V.208. P.288–295.
- [5] Oezaslan M., Strasser P. // *Journal of Power Sources*. 2011. V.196. №12. 5240–5249.
- [6] Gan L., Heggen M., Rudi S., Strasser, P. // *Nano Letters*. 2012. V.12. №10. P.5423.
- [7] Kang Y. et al. // *Nano Letters*. 2014. V.14. №11. P.6361.
- [8] Guterman, V.E. et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2016. V.41. №3. P.1609.
- [9] Lutterotti L., Scardi P. // *Applied Crystallography*. 1990. V.23. P.246.
- [10] Dittrich, H. and A. Bieniok // *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. Elsevier: Amsterdam. 2009. P.718.

Контроль адсорбционных свойств переходных металлов, как научно-обоснованный подход к синтезу катализаторов гидрогенизации

Прозоров Д.А., Аффинеевский Д.А., Гундоров В.О.

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»,
Иваново

prozorovda@mail.ru

Основным вопросом науки о катализе является предвидение каталитического действия. Перспективным направлением поисков можно считать использование достижений теории адсорбции для синтеза поверхности катализатора с заданными адсорбционными свойствами по отношению к реагирующим веществам. Можно утверждать, что поверхность катализаторов гидрогенизации на основе переходных металлов может формироваться и изменять свои свойства непосредственно в процессе синтеза, при различных условиях эксплуатации, в результате действия ускоряемой реакции, и при введении в систему малых количеств различных соединений, обладающих высокими адсорбционными свойствами. Кроме того, известно, что водород, органические соединения и молекулы растворителя, адсорбируясь на поверхности катализатора, находятся в нескольких индивидуальных адсорбционных формах [1], которые обладают различной реакционной способностью в исследуемых реакциях и адсорбируются на поверхности катализатора по конкурентному механизму. Целью данной работы являлся поиск корреляций между структурными характеристиками катализаторов реакций гидрогенизации на основе никеля, его адсорбционными свойствами по отношению к водороду и каталитической активностью в реакциях восстановления кратных связей «углерод-углерод».

В качестве катализаторов в работе использовали скелетный никель, приготовленный по стандартной методике [2], и нанесенный никелевый катализатор. В качестве подложки для синтеза катализатора использовали SiO_2 . Синтез катализатора осуществляли по известной методике. Кремнезем насыщали водным раствором $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ с дальнейшей фильтрацией и температурным разложением нитрата никеля, полученный полупродукт NiO/SiO_2 с известным содержанием никеля восстанавливали водородом при 450°C .

Экспериментальная часть работы выполнена с привлечением ряда методов: рентгеновской спектроскопии, низкотемпературной адсорбции, адсорбционной-спектроскопии, лазерный дифракционный анализ, инфракрасная спектроскопия, электронной микроскопии.

В работе предложен метод получения величин общего содержания и физических параметров отдельных форм адсорбированного водорода, связанных поверхностью и объемом металлических катализаторов реакций жидкофазной гидрогенизации, с помощью комплекса синхронного термического анализа и масс-спектроскопии. Определены величины адсорбции реакционноспособного водорода на поверхности скелетного никелевого катализатора. Прямым экспериментальным методом определены концентрации поверхностных комплексов «металл-водород» с различной энергией связи, находящиеся на поверхности катализатора в жидкой фазе.

Исследование каталитических свойств проводилось в жидкофазных реакторах, в качестве растворителя использовали воду, водные растворы щелочей, спирты. Реакцию проводили статическим методом, при гидродинамических режимах перемешивания аналогичных промышленным. В качестве модельного соединения использовали – диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК) и малеат натрия. Выбор гидрируемых соединений был обоснован отсутствием промежуточных соединений и наличием

достаточно обширной базы литературных данных о кинетических закономерностях их восстановления.

Целенаправленный контроль адсорбционных свойств катализатора предлагалось проводить с помощью внесения в систему дозированных количеств каталитических ядов. Согласно данным литературы [3], сульфид-ион, один из самых распространенных и хорошо изученных каталитических ядов, адсорбируется на поверхности никеля необратимо и выводит из зоны реакции активные центры поверхности с определенной энергией, что дает возможность целенаправленного контроля адсорбционных свойств. Дезактивацию катализатора проводили по методике описанной ранее [3].

Активность катализаторов измеряли в различных условиях протекания реакции, варьируя ряд условий: природа и состав растворителя, температура, давление водорода в системе (0,1÷0,9 МПа), соотношение количеств катализатора к гидрируемому соединению, количество растворителя, гидродинамический режим перемешивания. За активность катализатора принимали наблюдаемую скорость и константу скорости реакции при степени превращения 0,1-0,2.

Полученные в ходе работы экспериментальные данные позволяют утверждать, что активность катализаторов реакций гидрогенизации на основе никеля (в одних и тех же условиях протекания процесса) можно менять в широких пределах с помощью введения в систему дозированных количеств сульфид-иона. При этом блокирование центров поверхности в зависимости от выбранных условий протекания процесса и природы растворителя может приводить как к падению каталитической активности, так и к резкому росту скоростей реакций восстановления модельных соединений.

Исследование каталитической системы «катализатор-водород-растворитель» с помощью комплекса термического анализа и масс-спектрометрии позволили прямым экспериментальным методом доказать наличие нескольких адсорбционных форм водорода на поверхности никеля, а также провести их количественный анализ.

Анализ состава и структуры катализатора до и после проведения эксперимента позволяет утверждать, что от выбора природы растворителя в значительной степени зависит дисперсность катализатора. Также на размер частиц оказывает заметное влияние процесс адсорбции водорода, приводя к заметному уменьшению размера частиц. Подобные эффекты можно объяснить адсорбционными деформациями.

Таким образом, полученные данные позволяют сформулировать научно-обоснованные подходы к созданию каталитических систем с прогнозированной адсорбционной способностью по отношению к водороду, контролировать содержание отдельных индивидуальных форм водорода на поверхности катализатора, что в свою очередь позволяет прогнозировать активность и селективность катализатора в реакциях восстановления соединений с определенными функциональными группами.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №1800).

Литература:

- [1] Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986. С. 38-154.
- [2] Нищенко Л.Г., Тимофеева В.Ф., Гостикин В.П. [и др.] // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 1980. Т. 23. №12. С. 1497–1501.
- [3] Lukin M.V., Prozorov D.A., Ulitin M.V., Vdovin Y.A.// Kinetics and catalysis. 2013. V.54, N 4, P. 412–419.

Оптимизация интегрированных процессов каталитической переработки низкосортной древесины

Кузнецов Б.Н.^{1,2}, Гарынцева Н.В.¹, Судакова И.Г.¹, Яценкова О.В.¹, Шарыпов В.И.¹, Скрипников А.М.¹

1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск

2 - Сибирский федеральный университет, Красноярск

bnk@icct.ru

Введение

Огромные ресурсы лигноцеллюлозной биомассы в России представлены низкосортной древесиной, которая менее востребована в традиционных процессах глубокой переработки по сравнению с хвойными породами деревьев. В связи с этим, актуальной задачей является разработка высокотехнологичных процессов получения ценных химических продуктов из основных компонентов биомассы низкосортной древесины. Перспективные направления исследований в этой области связаны с использованием катализаторов и с интеграцией процессов конверсии полисахаридов и лигнина древесины в едином технологическом цикле.

В данном сообщении обобщены результаты исследования интегрированных процессов каталитической переработки биомассы древесины осины и березы (биорефайнери) в химические продукты (микrokристаллическая целлюлоза, ксилоза, глюкоза) и жидкие биотоплива (биоэтанол и углеводородные смеси).

Экспериментальные методики

В экспериментах использовали опилки древесины осины и березы (фракция 2–5 мм). Состав древесины (% вес. на а.с.д.) осины: целлюлоза 47,3, гемицеллюлозы 24,5, лигнин 22,9; березы: целлюлоза 46,5, гемицеллюлозы 27,2, лигнин 21,8. Каталитические процессы гидролиза гемицеллюлоз и целлюлозы, пероксидного фракционирования древесины на целлюлозу и лигнин, термической деструкции лигнина в суперкритических спиртах осуществляли в статических реакторах с перемешиванием при атмосферном и повышенном давлении.

В качестве катализаторов применяли H_2SO_4 , TiO_2 , сульфатированные ZrO_2 и ZrO_2/Al_2O_3 , цеолиты с различным соотношением Si/Al , $NiCu/SiO_2$ и $NiCuMo/SiO_2$. Твердые продукты изучали методами ИКС, РФА, СЭМ, БЭТ, ДТА-ДСК и $2D^{13}C-^1H$ ЯМР, жидкие продукты – методами ГХ, ВЭЖХ, ХМС, ^{13}C и 1H ЯМР и химическими.

Результаты и обсуждение

Экспериментальными и расчетными методами была проведена оптимизация каталитических процессов, обеспечивающих интегрированную переработку основных компонентов биомассы осины и березы, а именно, гидролиза гемицеллюлоз (предгидролиз) с целью получения моносахаров, окислительного фракционирования предгидролизованной древесины на микrokристаллическую целлюлозу (МКЦ) и растворимый лигнин, гидролиза МКЦ до глюкозных гидролизатов для синтеза этанола, термоконверсии растворимого лигнина в среде сверхкритического этанола в жидкие углеводороды.

Кислотный гидролиз древесины березы с получением ксилозы

Изучено влияние кислотных катализаторов (H_2SO_4 , содержащие SO_3H -группы SBA-15, Sibunit, Amberlyst 15, Amberlite IR 120, KY-2-8) на гидролиз гемицеллюлоз древесины березы в мягких условиях (температура 100 °С, атмосферное давление). Установлено, что максимальный выход ксилозы (до 77 % мас. от содержания

гемицеллюлоз) получен предгидролизом древесины березы в присутствии 2 и 3 % H_2SO_4 . Твердые кислотные катализаторы проявляют приемлемую активность только при температуре 150 °С.

Окислительное каталитическое фракционирование древесины березы и осины пероксидом водорода

Предложено использовать для получения микрокристаллической целлюлозы с низким содержанием гемицеллюлоз окислительную делигнификацию древесины березы и осины в среде « H_2O_2 – CH_3COOH –вода в присутствии катализаторов TiO_2 и H_2SO_4 при температуре 70–100 °С. При этом удастся совместить процессы деполимеризации лигнина, гемицеллюлоз и аморфной части целлюлозы.

Процессы фракционирования древесины осины и березы пероксидом водорода в присутствии катализаторов 2 % вес. H_2SO_4 и 1 % вес. TiO_2 описываются сходными кинетическими параметрами (первый порядок реакции, энергии активации 76–91 кДж/моль, близкие константы скоростей), что указывает на аналогичный, очевидно радикальный, механизм их протекания.

Осуществлен подбор оптимальных условий окислительного каталитического фракционирования древесины березы и осины, позволяющих эффективно осуществить разделение древесной биомассы на МКЦ и растворимый лигнин.

Проведена оптимизация процессов гидролиза мехактивированной МКЦ разбавленной (0,5–2,5 %) и концентрированной (80 %) H_2SO_4 . Установлены оптимальные условия гидролиза МКЦ разбавленной H_2SO_4 : (температура 150 °С, гидромодуль 24, концентрация кислоты 2,5 %, продолжительность около 100 мин), при которых выход глюкозы составляет 65 % на массу МКЦ. Выход глюкозы равный 98 % достигается при гидролизе МКЦ 80 % H_2SO_4 при 25 °С, гидромодуле 14 и продолжительности 50 мин. При этом содержание в гидролизате ингибиторов ферментативных процессов (фурфурола, 5-ГМФ, левулиновой кислоты) существенно ниже допустимых значений.

Изучено влияние твердых катализаторов различной природы на процессы деполимеризации органосольVENTных и щелочного лигнинов древесины осины в сверхкритических спиртах.

Жидкие продукты некаталитического процесса термоконверсии лигнина в сверхкритическом этаноле при 400 °С более чем на 72 % состоят из фенолов, среди которых преобладают этилзамещенные фенолы и их сложные эфиры. Применение сульфатированных катализаторов на основе ZrO_2 приводит к увеличению степени конверсии лигнина в 1,5 раза и выхода этанолрастворимой фракции жидких продуктов в 1,8–2,0 раза. Цеолитные катализаторы в меньшей степени влияют на конверсию лигнина, но увеличивают в 1,5 раза выход жидких углеводородов. Все изученные катализаторы значительно (в 3–4 раза) снижают содержание фенола, бензола и их производных в углеводородной фракции.

В процессах конверсии органосольVENTных лигнинов в сверхкритическом бутаноле при 300 °С наблюдается возрастание (до 1,8 раза) выхода гексанрастворимых продуктов в присутствии катализаторов NiCu/SiO_2 и NiCuMo/SiO_2 . Эти катализаторы также увеличивают выход эфиров, содержание которых в жидких продуктах достигает 46 % вес. для NiCu/SiO_2 и 53 % вес. для NiCuMo/SiO_2 .

Результаты выполненного исследования позволили предложить оптимизированные интегрированные процессы каталитической переработки биомассы древесины березы и осины с получением C_5 и C_6 сахаров, МКЦ, биоэтанола и жидких углеводородов.

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект № 16-13-10326).

Гидрогенолиз целлюлозы до гликолей с использованием Ru-содержащего магнитного катализатора

Манаенков О.В.¹, Матвеева В.Г.¹, Кислица О.В.¹, Долуда В.Ю.¹, Сульман Э.М.¹,
Раткевич Е.А.¹, Сидоров А.И.¹, Бронштейн Л.М.²

1 – Тверской государственный технический университет, Тверь

*2 – Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва
ovman@yandex.ru*

В настоящее время большое внимание уделяется работам, направленным на разработку эффективных методов конверсии растительной биомассы в сырьё для химической и топливной промышленности, в частности в этилен- и пропиленгликоль (ЭГ и ПГ) [1]. Данные диолы являются важным сырьём и широко используются в производстве лекарственных препаратов, жидкого топлива, эмульгаторов, ПАВ, антифризов, смазочных материалов и растворителей, а также для синтеза полиэфирных волокон и смол. Целлюлоза оценивается как один из перспективных видов возобновляемых ресурсов. Из-за наличия в составе целлюлозы большого количества гидроксильных групп, наиболее «удобным» способом её конверсии является процесс её гидрогенолиза в присутствии гетерогенных катализаторов в среде субкритической воды [2]. При этом новые возможности открывает использование магнитоотделяемых катализаторов на основе магнитных наночастиц (МНЧ) [3].

Цель данной работы – исследование процесса гидрогенолиза целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащего катализатора на основе магнитных наночастиц оксида железа - 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂, подбор оптимальных условий процесса, обеспечивающих максимальный выход гликолей – этилен- и пропиленгликоля.

Для приготовления катализатора 5 % Ru-Fe₃O₄-SiO₂ ацетилацетонат рутения, растворенный в тетрагидрофуране (ТГФ), смешивали с МНЧ Fe₃O₄-SiO₂. Смесь нагревали в трубчатой печи в атмосфере аргона при температуре 300 °С и охлаждали до комнатной температуры. Восстанавливали катализатор в атмосфере газообразного водорода в течение 2 часов при температуре 300 °С. В работе использовали микрокристаллическую целлюлозу с размерами частиц менее 45 мкм (степень кристалличности 75 – 80 %, влажность ~ 2 %). Эксперименты проводили в стальном реакторе высокого давления PARR 4843 объемом 50 см³.

Основными продуктами гидрогенолиза целлюлозы являются этилен- и пропиленгликоль. Кроме того, в небольших количествах в жидкой фазе присутствуют сорбитол, маннитол, 1,4-сорбитан, ксилитол, эритритол, глицерол, гексан-1,2,5,6-тетрол и ряд других трудноидентифицируемых продуктов гидрогенолиза. Было показано, что максимальное значение селективности по гликолям (ЭГ - 12 %, ПГ - 22 %) наблюдается при 255 °С. Исследование влияния на процесс гидрогенолиза целлюлозы парциального давления водорода в диапазоне от 40 до 100 бар показало, что оптимальным следует признать значение 60 бар.

С целью оптимизации условий процесса гидрогенолиза целлюлозы и повышения значений селективности по гликолям было исследовано влияние соотношения Ru/целлюлоза (ммоль/г). Было показано, что оптимальным является соотношение 0,1167 ммоль рутения в составе катализатора на 1 г целлюлозы. Значения, большие или меньшие указанного, приводят к заметному снижению селективности.

Согласно литературным данным [4], использование в процессе конверсии целлюлозы в гликоли гидроксида кальция в качестве крекирующего агента приводит к увеличению выхода ЭГ. Указанный эффект наблюдался также и в нашем исследовании.

СЗ УД-02

Было показано, что при оптимальном соотношении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и целлюлозы (0,195 моль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 моль целлюлозы) селективность по ЭГ увеличивается более чем на 7 %. Селективность по ПГ при этом понижается на 2 %. Таким образом, суммарная селективность по гликолям в данных условиях оставляет около 40 %.

Стабильность катализатора 5 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ была проверена в трёх последовательных реакциях (таблица 1). По окончании каждой реакции, катализатор отделяли от реакционной массы посредством неодимового магнита, добавляли к нему свежую порцию целлюлозы, дистиллированной воды и навеску $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Таблица – 1 Конверсия целлюлозы (X) и селективность по гликолям при повторном использовании катализатора 5 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$.

Цикл	X, %	Селективность, %	
		этиленгликоль	пропиленгликоль
1	100	19,1	20,9
2	100	18,8	20,4
3	100	18,7	20,6

5 % $\text{Ru-Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$; 0,1167 ммоль Ru на 1 г целлюлозы; 30 мл H_2O ; 255 °C;
P(H_2) 60 бар; 50 мин; 0,195 ммоль $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на 1 моль целлюлозы.

Как видно из представленных данных, катализатор стабилен в гидротермальных условиях процесса. Во всех трёх рабочих циклах конверсия целлюлозы составила 100 %, селективности по ЭГ и ПГ изменялись в пределах погрешности измерений около значений 19 и 20 %, соответственно.

По результатам проведённого исследования можно сделать следующие выводы. Ru-содержащие магнитноотделяемые катализаторы на основе МНЧ $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ позволяют конвертировать микрокристаллическую целлюлозу в этилен- и пропиленгликоль с селективностью, соответственно, 19 и 20 %. Оптимальными условиями процесса являются: температура 255 °C, парциальное давление водорода 60 бар, время процесса 50 мин, 0,1167 ммоль рутения в составе катализатора на 1 г целлюлозы, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в качестве крекирующего агента в количестве 0,195 моль на 1 моль целлюлозы. При данных условиях конверсия целлюлозы составляет 100 %.

Катализатор стабилен в гидротермальных условиях процесса и легко отделяется от жидкой фазы катализата внешним магнитным полем, что облегчает его повторное использование. В целом, результаты исследования подтверждают перспективы использования магнитноотделяемых катализаторов в процессах переработки биомассы в химикаты и биотопливо второго поколения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант №15-13-20015), Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 15-08-00455_A и № 16-08-00401).

Литература:

- [1] Ma J., Yu W., Wang M., Jia X. et al // Chinese Journal of Catalysis. 2013. Vol. 34. P. 492.
- [2] Li C., Zheng M., Wang A., Zhang T. // Energy Environ. Sci. 2012. Vol. 5. P. 6383.
- [3] Bronstein L.M., Shifrina Z.B. // Chem. Rev. 2011. Vol. 111. P. 5301.
- [4] Xiao Z., Jin S., Panga M., Liang C. // Green Chem. 2013. № 15. P. 891.

Каталитическое гидрирование фурфурола

Сальникова К.Е., Стригина В.А., Матвеева В.Г., Быков А.В., Сульман Э.М.

Тверской государственный технический университет,
 химико-технологический факультет, Тверь
matveeva@science.tver.ru

Современные проблемы топливно-энергетического сектора экономики, связанные с уменьшением запасов ископаемых топлив фокусируют научные исследования на возможности применения возобновляемых ресурсов в качестве альтернативных источников энергии. Одним из возможных решений данной проблемы является использование пиролизной жидкости, получаемой при температурной переработке биомассы в качестве биотоплива. Однако непосредственное её применение в качестве замены автотранспортного топлива, затруднительно в связи с низкими эксплуатационными показателями (низкие октановые и цетановые числа, полимеризации в процессе хранения). В связи с этим пиролизная жидкость требует глубокой химико-технологической переработки, которая чаще всего включает в себя процессы гидрирования и деоксигенирования. Наиболее часто встречающимся компонентом пиролизной жидкости являются фурфурол и его производные. Обычно фурфурол и его производные подвергаются каталитическому восстановлению до соответствующих спиртов или алициклических соединений (Рисунок 1). Также возрастающий интерес к химии фурановых соединений обусловлен широкой перспективой использования его производных в различных областях химической промышленности. Фурфуриловый спирт – главный продукт в процессе гидрирования – широко используется в химической промышленности. Одним из основных направлений является применение фурфурилового спирта в качестве добавки или растворителя в производстве смол с различными характеристиками. Он также используется в качестве промежуточного химического вещества для производства лизина, витамина С, смазочных материалов, диспергирующих агентов и в получении тетрагидрофурфурилового спирта, помимо прочих применений [1, 2].

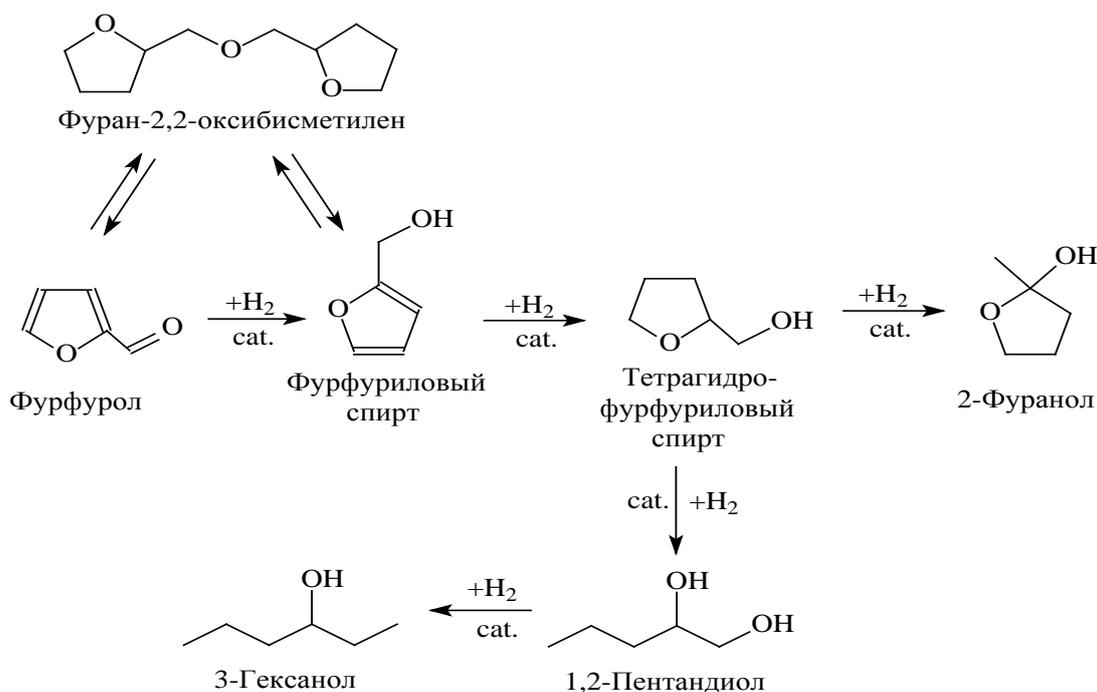


Рисунок 1 – Схема каталитического гидрирования фурфурола и основные продукты реакции

СЗ УД-03

В данной работе исследовались магнитоотделяемые катализаторы в процессе селективного гидрирования фурфурола. Магнитоотделяемые катализаторы синтезированы на основе наночастиц каталитически активного металла (Pd, Pt, Ni), сформированных на поверхности частиц Fe_3O_4 . Для синтеза соответствующих катализаторов использовался раствор стабилизирующего полимера, в который солюбизировались ацетаты соответствующих металлов. После нагрева до определенной температуры термолабильные ацетаты разлагались с образованием магнитоотделяемых каталитически активных наночастиц [3]. Тестирование магнитоотделяемых катализаторов в процессе гидрирования фурфурола проводилось в реакторе PARR 4843 (USA) при варьировании таких параметров, как концентрация фурфурола, природа и количество катализатора, температура, природа растворителя и давление водорода. Получены данные о влиянии параметров проведения процесса на конверсию фурфурола и селективность по основным продуктам.

Литература:

- [1] Perez, R.F. Fraga, M.A. // Green Chemistry. 2014, №16 (8). p. 3942-3950
- [2] Yan, K., Chen, A. // Fuel. 2014, №115. p. 101-108.
- [3] E.Yu. Yuzik-Klimova, N.V. Kuchkina, S. Sorokina, D.G. Morgan, L.Zh. Nikoshvili, N. Lyubimova, V.G. Matveeva, E.M. Sulman, B.D. Stein, W.E. Mahmoud, A.A. Al-Ghamdi, A. Kostopoulou, A. Lappas, Z.B. Shifrina, L.M. Bronstein. // RSC Adv., 2014, №4, p. 23271-23280.

Регулирование состава синтетических углеводородов, получаемых из альтернативного сырья

Букина З.М., Колесниченко Н.В., Курумов С.А., Хаджиев С.Н.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
bukina@ips.ac.ru

Получение продуктов с высокой потребительской стоимостью из природного или попутного газов (через-синтез газ и затем диметиловый эфир) является актуальным, поскольку позволяет не только вовлечь в переработку углеводородное сырье, но и улучшить экологию на отдаленных нефтепромыслах в случае использования попутного газа. В ИНХС РАН широко ведутся работы по изучению конверсии диметилового эфира (ДМЭ) в ценные продукты [1]. Состав и технические характеристики получаемой из ДМЭ смеси синтетических углеводородов (УВ) в значительной степени определяются свойствами применяемого цеолитного катализатора.

Катализаторы на основе цеолита HZSM-5 в щелочноземельной обменной форме, в частности магниевой, проявляют высокую активность в синтезе олефинов из ДМЭ и существенно меньшую активность в синтезе углеводородов C₅₊. Для них характерно, согласно данным ТПД-NH₃, преобладание в спектре кислотности средних по силе кислотных центров с отношением сильных (II) и средних (I) центров (II/I) в интервале 0,4-0,5.

Введение в цеолит HZSM-5 катионов цинка приводит к перераспределению в спектре кислотности в пользу сильных кислотных центров (II/I=1,4). Это приводит к росту вклада реакции H-переноса, приводящих к уменьшению содержания в жидком продукте олефинов от 3,5 до 0,5 и ароматических УВ от 16 до 12 в мас.% при почти полной конверсии ДМЭ и высокой селективности по жидкому продукту (более 90 мас.%) на сумму получаемых УВ.

При введении лантана в количестве до 1% в состав катализатора наблюдается рост соотношения сильных и средних кислотных центров (II/I=1,0) и повышение содержания в составе продуктов реакции изо-парафинов от 60 до 70 мас.%.

Дополнительное введение палладия в количестве не более 0,1 мас.% приводит к важным для практических целей результатам - резкому изменению состава получаемого продукта (в мас.%): изо-парафины-77, ароматические УВ-5, в т.ч. дуролне более 0,5. Полученный продукт по сути является аналогом легкого газового конденсата и может либо закачиваться в нефтепровод, что позволит повысить степень полезного использования попутного нефтяного газа, либо после смешения с высокооктановыми добавками использоваться в качестве автобездина.

Последние достижения в синтезе углеводородов из ДМЭ показали возможность получения весьма эффективного экологически безопасного высокооктанового компонента - 2,2,3 – триметилбутана (триптана), обладающего высоким октановым числом, равным 112. Добавка триптана в количествах не менее 5 об.% позволяет повышать ОЧМ топлива на 10-20 пунктов [2-3].

На основе литературных данных о возможных маршрутах образования триптана из оксигенатов [4-6] был разработан комбинированный катализатор, состоящий из обменных форм цеолитов HZSM-5 и HY, в присутствии которого в довольно жестких для синтеза триптана условиях (при высоком давлении 100 атм и высокой температуре 340-360оС) был получен жидкий синтетический продукт с содержанием 2,2,3 – триметилбутана более 20 мас.% при содержании ароматических УВ 1,5 мас.%. Изменение распределения C₅-C₉-алканов в составе получаемого бензина (доля

СЗ УД-04

диметилзамещенных выросла в 3 раза, а триметилзамещенных- на порядок) приводит к повышению его ОЧИ от 86,5 до 93,5.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор проекта RFMEFI60714X0025).

Литература:

[1] Патент РФ 2442767

[2] Kettering C.F. // *Industrial and Engineering Chemistry*. 1944. V.36. P.1079

[3] Pat.WO1999049003

[4] Schaidle J.A., Ruddy D.A., Habas S.E.//*ACS Catal.* 2015. V.5. P.1794.

[5] Simonetti D.A., Carr R.T., Iglesia E./ *J. of Catalysis*.2012.285.19.

[6] Ahn J.H., Temel B., Iglesia E./*Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V.48 P.3814.

**Микроволное излучение в скоростных процессах
приготовления катализаторов, деградации загрязнителей
и плазменно-каталитическом риформинге лигнина**

Цодиков М.В.¹, Бондаренко Г.Н.¹, Арапова О.В.¹, Константинов Г.И.¹, Эллерт О.Г.²

1 - ИИХС РАН, Москва

2 - ИОНХ РАН, Москва

tsodikov@ips.ac.ru

Проведен системный отбор пористых углеродных адсорбентов, обладающих высоким значением тангенса угла диэлектрических потерь. Показано, что воздействие МВИ на пористые адсорбенты при плотности тока 100-200 мА генерирует плазму¹.

Показано, что безинерционное воздействие МВИ, позволяет в короткое время формировать высокодисперсные железосодержащие углеродные катализаторы, обладающие высокой активностью в селективном окислении сероводорода в серу.

Найдены оптимальные условия скоростного и исчерпывающего разложения модельных фосфорсодержащих соединений, гудрона и битуминозной нефти, предварительно адсорбированных в порах углеродного сорбента. На примере индивидуальных парафиновых, нафтеновых и ароматических углеводородов показано, что в процессе превращения адсорбированных в порах углеродного адсорбента углеводородов при МВИ интенсивно протекает реакция дегидрирования с выделением H_2 в газообразных продуктах².

Разработан способ превращения твердого пека, являющегося остаточным продуктом жидкофазной гидрогенизации гудрона, в смеси с углеродным адсорбентом, обладающим способностью к генерированию плазмы при МВИ³. Показано, что при облучении в течение 15 мин конверсия пека составляет 50% с преимущественным образованием в газообразных продуктах H_2 . Этот способ также позволяет осуществить концентрирование металлов (Mo, Ni), содержащихся в пеке и являющихся катализаторами жидкофазной гидрогенизации. Содержание металлов в твердом остатке превращения возрастает более, чем на два порядка по сравнению с их содержанием в исходном пеке.

Разработаны подходы к плазменно-каталитическому углекислотному риформингу смешанного лигнина древесного происхождения, содержащего на поверхности нанесенные различными способами суперпарамагнитные частицы Ni и Fe, при стимулированной микроволновым излучением температуре 700-750⁰C⁴. Показано, что при МВИ за 10-12 мин образуется синтез-газ состава H_2/CO - 1. Конверсия по водороду составляет 85-88%, а выход водорода более, чем на порядок превышает его выход в процессе, проводимом при конвективном нагреве. Изучение эволюции структуры никель- и железосодержащих частиц методами рентгеновской дифракции, ПЭМ, низкотемпературных магнитных измерений и колебательной спектроскопии позволило идентифицировать суперпарамагнитные металлсодержащие активные компоненты двух типов: 1- иммобилизованные на поверхности лигнина и оказывающие каталитический вклад в превращение органической массы лигнина и 2-й - металлсодержащие области, повышающие уровень поглощения микроволнового излучения с генерированием плазмы⁴.

Работа проводится при финансовой поддержке РФФИофи (проект № 16-29-10663)

[1] М.В.Цодиков, М.А. Передерий, А.В.Чистяков, Г.И. Константинов, Б.И.Мартынов, ХТТ, 2012, №1, 39 -47

[2] M.V.Tsodikov, G.I.Konstantinov, A.V.Chistyakov, O.V. Arapova, M.A.Perederii, Chem. Eng., 2016, 292, 315–320

[3] Патент РФ № 2535211 (С2, Б.И. №34), 2014

[4] M.V.Tsodikov, O.G.Ellert, S.A. Nikolaev, O.V. Arapova, G.I. Konstantinov, O.V.Bukhtenko, and A.Yu. Vasil'kov, Chem. Eng., 2017 (in press)

Жидкофазные каталитические процессы переработки основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы в ценные химические продукты

Таран О.П.^{1,2}, Громов Н.В.^{1,2}, Аюшеев А.Б.¹, Сорокина К.Н.^{1,3}, Пармон В.Н.^{1,3}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

3 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

oxanap@catalysis.ru

Наиболее распространенным, а, следовательно, и перспективным с точки зрения промышленной переработки углерод-содержащим сырьем растительного происхождения является лигноцеллюлозная биомасса, к которой относятся: отходы древесины, некоторые твердые отходы сельскохозяйственного производства (початки кукурузы, шелуха подсолнечника, рисовая шелуха и т.п.), а также перспективные для производства биотоплива высокопродуктивные травянисты культуры (например, мискантус, просо, топинамбур и др.). Лигноцеллюлозная биомасса составляет до 99% биомассы Земли, ежегодно её образуется до 200 млрд. тонн [1], а главные причины её привлекательности для промышленной переработки в её возобновимости, и углеродной нейтральности [2-5]. Основные компоненты лигноцеллюлозы, соотношения которых варьируются для разного сырья: целлюлоза (40-50%), гемицеллюлозы (16-33%) и лигнин (15-30%) [6-8], являются биологическими полимерами, не растворимыми или слаборастворимыми в воде и других растворителях. Вследствие этого традиционные подходы к квалифицированной переработке такого сырья основанные использования твердых (гетерогенных) катализаторов являются малопродуктивными.

Последнее десятилетие исследовался широкий ряд каталитических методов для переработки биомассы, которые могут быть разделены на две большие группы в зависимости от температуры и реакционной среды: 1) термохимические методы (газификация, ожижение, пиролиз, сжигание); 2) обработка в водной среде (реформинг, гидролиз, гидролитическое гидрирование, гидролитическое окисление, переработка лигнина в водно-этанольной среде) [9]. Наши исследования направлены на разработку катализаторов и процессов второй группы.

Ключевой этап переработки лигноцеллюлозной биомассы – активация и разделение компонентов. Исследовано множество методов активации: 1) химические (кислотные и щелочные, аммонолиз, обработка ионными жидкостями, озонлиз); физические (сухая и влажная механическая активация, ультразвуковая, СВЧ, термическая обработка, паровой взрыв); биологические (ферментативная биоделигнификация) [10]. Применение механической активации в планетарной мельнице позволяет эффективно разрушать кристаллическую структуру целлюлозы [11]. Однако в случае биомассы (опилки березы), для уменьшения энергетических затрат, целесообразнее использовать измельчение в ударной вихревой мельнице, позволяющей достичь микронных размеров за короткое время при заметном уменьшении кристалличности целлюлозы в составе биомассы [11].

Органосольвентная варка в водно-этанольной смеси перспективна для выделения лигнина из биомассы. Каталитическая деполимеризация органосольвентного лигнина в сверхкритическом этаноле при 260 °С в присутствии твердых катализаторов (сепиолит, ZSM-5/Al₂O₃ и окисленный УМ Сибунит) позволяет получать твердые (кокс), жидкие и газообразные продукты. Основные катализаторы ускоряют процессы коксообразования, тогда как кислотные катализаторы дают больше жидких продуктов. Наиболее высокие выходы жидких продуктов достигнуты при использовании углеродного

катализатора, с наибольшим количеством кислотных центров. Нанесение Ru на все носители значительно увеличило каталитическую активность. Использование Ru/Сибунита катализатора позволило избежать процесса коксообразования, увеличить количество ароматических мономеров и общий выход жидких продуктов более чем в два раза по сравнению с экспериментом без катализатора (до 76 %) [12].

Полисахариды (целлюлоза и гемицеллюлозы) полученные после выделения лигнина могут перерабатываться в водной среде в целый ряд востребованных продуктов с использованием, так называемых «one-pot», процессов в присутствии бифункциональных катализаторов [13].

Катализаторы, представляющие собой наночастицы Ru закрепленные на твердых цезиевых солях гетерополикислот (Cs-HPA: Cs-SiW, Cs-PW), могут использоваться для получения многоатомных спиртов (сорбитола и маннитола) в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы при 180 °С и давлении водорода 50 атм. Максимальный выход сорбитола составил 63% (на 1%Ru/Cs-SiW), что существенно превышает выходы на механических смесях кислотных и металлических катализаторов (Cs-HPA – Ru/C), доказывая синергетический эффект от близкого пространственного расположения кислотных и мвосстановительных центров. Обнаружена корреляция между количеством брэнстедовских кислотных центров и активностью катализаторов, а также лимитирование реакции стадией гидролиза [14].

Применение бифункциональных Mo-V-P гетерополикислот, содержащих кислотные и окислительные активные центры позволяет получать из целлюлозы (гемицеллюз) муравьиную кислоту с высокими выходами до 66% [15]. Муравьиная кислота может использоваться в качестве восстановителя или источника водорода в различных процессах восстановления (гидрирования, гидрооблагораживания) продуктов каталитической переработки биомассы.

Другой перспективный подход к решению проблемы деполимеризации целлюлозы это разработка твердых кислотных катализаторов устойчивых в агрессивной горячей водной среде. Разработаны катализаторы на основе графитоподобного углеродного материала Сибунит (окисленного и/или сульфированного), а также NbO_x/ZrO₂ [16-19]. Применение лучших из катализаторов позволяет получать выходы: глюкозы до 70 % (на Сибуните в проточных условиях); 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) до 22% (на Сибуните) и до 16 % (на NbO_x/ZrO₂), без заметного разложения 5-ГМФ до левулиновой кислоты. Отметим, что 5-ГМФ считается одним из наиболее перспективных, получаемых из биомассы, базовых веществ для производства широкого ряда ценных продуктов (полимеры, пластмассы, топлива и компоненты топлив и др.). Использование твердых катализаторов позволяет легко отделять глюкозный сироп и использовать его для дальнейшей биотехнологической переработки. Каталитическая переработка активированной целлюлозы в чистой воде на модифицированном Сибуните с последующим сбраживанием термофильными дрожжами позволила предложить комплексный (каталитический-биотехнологический) метод получения 5-ГМФ и биоэтанола [20].

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований, а также комплексной программы СО РАН.

Литература:

- [1] Gallezot P. // *Chemical Society Reviews*. 2012. V. 41. P. 1538-1558.
- [2] Bhaumik P., Dhepe P. L. // *Catalysis Reviews*. 2016. V. 58. N 1. P. 36-112.
- [3] Murzin D., Salmi T. // *Catalysis Letters*. 2012. V. 142. N 6. P. 676-689.
- [4] Van de Vyver S., Geboers J., Jacobs P.A. et al. // *ChemCatChem*. 2011. V. 3. N P. 82-94.
- [5] Van Putten R.-J., van der Waal J. C., de Jong E. et al. // *Chem. Rev.* 2013. V. 113. P. 1499-1597.
- [6] Deutschmann R., Dekker R. F. H. // *Biotechnology Advances*. 2012. V. 30. N 6. P. 1627–1640.

- [7] Heinze T. // Polysaccharides. / Dumitriu S. N.-Y.: Marcel Dekker, 2005. с. 551.
- [8] Ruppert A.M., Weinberg K., Palkovits R. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. V. 51. P. 2564 – 2601.
- [9] Gromov N., Taran O., Parmon V., Uthandi S. // Biocatalysis in Biomass to Bioproducts /eds. Ramasamy K., Karthikeyan S., Sivakumar New Delhi: Astral International Pvt. Ltd. 2017. P.237-264.
- [10] Громов Н.В., Таран О., Сорокина К. и др. // Катализ в промышленности. 2016. Т.16. С.74-83.
- [11] Пестунов А.В., Кузьмин А.О., Яценко Д. и др. // Журнал СФУ. Химия. 2015. Т. 8. 386-400.
- [12] Аюшеев А., Таран О., Афиногенова И. и др. // Журнал СФУ. Химия. 2016. Т. 9. С. 353-370.
- [13] Li H., Fang Z., Smith Jr R.L., Yang S. // Progress Energy Combust. Sci. 2016. V. 55. P. 98-194.
- [14] Taran O.P., Timofeeva M.N., Gromov N.V. et. al. // International Conference Catalysis for renewable sources: fuel, energy, chemicals. Catania, Italy. September 6-11, 2015. OP-I-10.
- [15] Gromov N. V., Taran O. P., Delidovich I. V., et. al. // Catal. Today. 2016. V. 278, Part 1. P. 74-81.
- [16] Громов Н.В., Таран О.П., Яценко Д.А. и др. // Журнал СФУ. Химия. 2014. Т. 7.. С. 87-99.
- [17] Громов Н.В., Аюпов А.Б., Амони С. и др. // Журнал СФУ. Химия. 2014. Т. 7. С. 596 - 608.
- [18] Патент РФ 2583953 / Таран О.П., Громов Н.В., Аюпов А.Б., Пармон В.Н.
- [19] Gromov N.V., Taran O.P., Kolinko P.A. et al. //16th International Congress on Catalysis (ICC 16) “Catalysis for the Sustainable Development of the World”. Beijing, China. July 3-8, 2016. PF171.
- [20] Sorokina K.N., Taran O.P., Medvedeva T.B. et.al.//ChemSusChem. doi:10.1002/cssc.201601244.

Синтез Фишера-Тропша на катализаторах Fe-Ru/Al₂O₃-Cr₂O₃ в качестве эффективного способа получения топливных компонентов

Мерчински П.¹, Давид Б.¹, Чешельски Р.¹, Закшевски М.¹, Мосиньска М.¹,
Кедзьора А.¹, Дубков С.², Манецки Т.¹

*1 - Лодзинский технический университет, Институт Общей и Экологической Химии,
Лодзь, Польша*

*2 - Национальный исследовательский университет Московский институт
электронной техники, Москва*

mierczyn25@wp.pl, pawel.mierczynski@p.lodz.pl

Основная идея этой работы заключалась в разработке новых технологий, которые позволяют преобразовать биогаз, полученный из ферментации растительных отходов в синтез-газ, который в дальнейшем будет преобразован в фракции топлива. Синтез Фишера-Тропша (ФТ) обычно проводится с СО и Н₂ и он является основным промышленным процессом получения углеводородов (обычно на кобальтовых или железных катализаторах). Каталитическая конверсия синтез-газа приводит к широкому спектру продуктов. Конечный продукт, получаемый в ходе этого процесса, в значительной степени зависит от применяемых условий и катализатора, который используется в процессе синтеза.

Низкотемпературный вариант процесса на железном катализаторе приводит к формированию широкого спектра олефиновых и парафиновых углеводородов с небольшим количеством кислородсодержащих соединений, обладающих от С₂₀ до С₄₀ атомов углерода в молекуле.

Эти тяжелые углеводороды хорошо известны как парафины и их вклад в конечный продукт может достигать около 50%. Для того, чтобы повысить выход топливной фракции полученной из F-T синтеза, эти воски должны быть сжижены в процессе гидро-обработки. В настоящее время многие исследовательские центры сконцентрировали свои исследования по разработке современных каталитических материалов, которые позволяют повысить выход жидкой фракции в конечном продукте. На основе вышеуказанной информации основная цель этой работы заключалась в разработке активных и эффективных каталитических систем, которые позволяют проводить синтез F-T и в его ходе непосредственно получать широкий спектр моторных топлив [1, 2].

Для достижения предлагаемой цели мы подготовили моно (Fe) и биметаллические (Fe-Ru) катализаторы, нанесены на различные алюмохромовые носители. Их физико-химические свойства были изучены с использованием: BET, XRD, SEM-EDS, TOF-SIMS, TOS, TPR-H₂ и TPD-NH₃.

Испытание каталитической активности проводилось с использованием реактора с неподвижным слоем при высоком давлении (3-6 Мпа) при температуре 220 - 280 ° С, а полученные продукты анализировали с помощью газовой хроматографией и системы ГХ-МС. Измерения активности показали, что железно-рутениевые каталитические системы являются эффективными катализаторами процесса F-T. Было доказано, что промотирование железного катализатора рутением повышает конверсию СО и уменьшает среднее количество атомов углерода в цепи в полученном продукте, что является очень выгодным с точки зрения применения. Конечный продукт, полученный в процессе, который проводили с использованием биметаллических катализаторов, обладал низким содержанием восков.

Наблюдаемые результаты связаны со склонностью к восстановлению активной фазы и кислотностью поверхности катализаторов. Результаты реакционной

СЗ УД-07

способности в синтезе F-T подтвердили также, что степень дисперсии активной фазы является важным фактором влияния на общий выход процесса.

Работа была выполнена за счет гранта: BIOSTRATEG2/297310/13/NCBR/2016

Литература:

[1] Chalupka K.A., Maniukiewicz W., Mierczynski P., Maniecki T.P., Rynkowski J., Dzwigaj S., *Catalysis Today*, 257 (2015) 117-121.

[2] Mierczynski P., Maniecki, T.P., Kaluzna-Czaplinska J., Szykowska M.I., Maniukiewicz, W., Lason-Rydel, M., Jozwiak, W.K., *Cent.Eur. J. Chem.*, 11(2) (2013) 304-312.

Каталитическая изомеризация эпоксида α -пинена в камфоленовый и изо-камфоленовый альдегиды

Сидоренко А.Ю.¹, Агабеков В.Е.¹, Гуторова А.В.¹, Ахо А.²,
Кузнецова Т.Ф.³, Мурзин Д.Ю.²

1 – Институт химии новых материалов, Минск, Республика Беларусь

2 – Университет Або Академи, Турку, Финляндия

3 – Институт общей и неорганической химии, Минск, Республика Беларусь
Camphene@gmail.com, mixa@ichnm.basnet.by

Кислород содержащие производные терпеновых углеводов, выделяемых из скипидара, находят применение в синтезе различных душистых и биологически активных соединений. Так, при промышленной изомеризации эпоксида α -пинена (2,3-эпоксипинана) в присутствии галогенидов цинка в гомогенной фазе образуется камфоленовый альдегид, из которого получают ряд веществ с запахом сандалового дерева [1].

Актуальной задачей является разработка новых гетерогенных катализаторов для получения из эпоксипинана камфоленового альдегида, а также других ценных продуктов (*транс*-карвеол и др.) [2]. Известно [4, 5], что природные мезопористые алюмосиликаты слоистого строения (глины) являются эффективными катализаторами превращения терпеноидов, при этом их каталитические свойства в реакции изомеризации эпоксида α -пинена остаются практически не изученными.

Объектами исследования являлись коммерческий кислотный монтмориллонит К-10 (Германия) и иллитовая глина месторождения «Лукомль-1» (Беларусь), которую активировали (модифицировали) соляной кислотой (1-30%, количество 5 мл/г) при 90°C в течение 3 ч. Затем глину тщательно отмывали от HCl и подвергали термообработке при температурах от 50 до 600°C. В качестве катализатора сравнения использовали промышленный алюмосиликат АС-36 (Россия). Концентрацию кислотных центров (к.ц.) Бренстеда и Льюиса на поверхности образцов определяли методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина по методике [5]. Изомеризацию эпоксида α -пинена (2,0 г) проводили в присутствии 3,0 мас. % (0,06 г) катализатора в растворе осушенного циклогексана при температурах от 20 до 50°C.

Увеличение концентрации модификатора (HCl) приводит к росту степени удаления структурных (Al^{3+} , Mg^{2+} , $Fe^{2+/3+}$) и обменных (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) катионов иллит содержащей глины и повышению ее удельной поверхности (до 105 м²/г при обработке 10% HCl) по сравнению с исходной (46 м²/г). Диаметр пор модифицированных образцов составляет 7,6–9,0 нм, т.е. алюмосиликат мезопористый.

Согласно данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина на поверхности модифицированной иллитовой глины присутствуют только слабые к.ц. Бренстеда и Льюиса, тогда как монтмориллонит К-10 обладает слабыми и средними, а АС-36 – также сильными кислотными центрами обоих типов. При этом общая концентрация к.ц. на поверхности активированного иллита, существенно ниже, чем К-10 и АС-36 (табл. 1).

Таблица 1. Концентрация (мкмоль/г) к.ц. Бренстеда и Льюиса на поверхности катализаторов

Алюмосиликат	Бренстедовские к.ц.			Льюисовские к.ц.			Общая конц.
	Слабые	Средние	Сильные	Слабые	Средние	Сильные	
Монт. К-10	21,0	10,0	0	11,0	4,0	0	46,0
АС-36	23,0	16,0	8,0	24,0	11,0	5,0	87,0
Иллит*	5,0	0	0	4,0	0	0	9,0

*Модифицированный 5 мл/г 10% HCl

Максимальная каталитическая активность иллитовой глины (температура реакции 30°C) наблюдается в случае ее обработки 5 мл/г 10% HCl. При этом 99,9%-ная конверсия эпоксида α -пинена достигается за 30 мин реакции, а на К-10 и АС-36 – за 10 и 180 мин соответственно, а основными продуктами в присутствии иллита являются камфоленовый альдегид (40,6 мас. %), *изо*-камфоленовый альдегид (28,2 мас. %) и *транс*-карвеол (12,9 мас. %). На К-10 и АС-36 количество этих веществ составляет (мас. %) 40,6, 18,3, 13,8 и 50,0, 14,4 и 12,5 соответственно. Наибольшее количество камфоленового альдегида образуется на катализаторе АС-36, который обладает сильными к.ц. Бренстеда и Льюиса. В то же время селективность реакции по *изо*-камфоленовому альдегиду уменьшается при увеличении силы к.ц. катализатора.

В присутствии высушенного при 50°C иллита наблюдается образование практически равного количества изомерных альдегидов, а при увеличении температуры его прокаливания до 600°C основным продуктом превращения эпоксида α -пинена становится камфоленовый альдегид (табл. 2). Важно отметить, что при изомеризации эпоксипинена на иллитовой глине образуется более 30 мас. % *изо*-камфоленового альдегида, что не характерно для других типов катализаторов.

Таблица 2. Продукты изомеризации эпоксида α -пинена (конверсия 99,9%) при 50°C в присутствии 3,0 мас. % иллита модифицированного 5 мл/г 10% HCl

Темп. прокал. иллита	Время р-ции, мин	Количество продуктов, мас. %		
		Камфоленовый альд.	<i>изо</i> -Камф. альд.	<i>транс</i> -Карвеол
50	45	34,3	33,7	14,3
105	30	37,5	30,1	13,1
150	10	40,1	28,7	12,0
250	60	42,6	24,7	13,7
450	150	46,3	18,4	16,0
600	240	49,2	16,6	14,4

На поверхности слоистых алюмосиликатов молекулы воды, связанные с обменными катионами (прежде всего Al^{3+}), также координированные с тетраэдрическими ионами (Al^{3+} , Fe^{3+}) проявляют протонодонорные свойства и являются слабыми по силе к.ц. Бренстеда [6, 7]. При увеличении температуры прокаливания до 150°C происходит удаление адсорбированных на поверхности иллита молекул воды, что приводит к увеличению силы его к.ц. Термообработка иллита при 600°C вызывает дегидроксилирование алюмосиликата [3], т.е. увеличение относительного содержания к.ц. Льюиса (тетраэдрически-координированных катионов Al^{3+} , Fe^{3+}), что по-видимому и приводит к увеличению количества камфоленового альдегида в продуктах изомеризации эпоксида α -пинена.

Установлено, что изомеризация эпоксида α -пинена в присутствии кислотно-модифицированного иллитового катализатора протекает как реакция первого порядка с энергией активации 47,0 кДж/моль.

Литература:

- [1] J. Kaminska [et al.] // *Trav. Chim. Pays-Bas*. 1992. Vol. 111. P. 432–437.
- [2] M. Stekrova [et al.] // *Cat. Today*. 2015. Vol. 241. Part B. P. 237–245
- [3] A.Yu.Sidorenko, G.M. Sen'kov, V.E. Agabekov // *Cat. In Ind.* 2014, Vol. 6, № 2. P. 94–104.
- [4] K.P. Volcho, N.F. Salakhutdinov // *Mini-Reviews in Org. Chem.* 2008. Vol. 5. P. 345–354.
- [5] A. Aho [et al.] // *Fuel*. 2010. Vol. 87. P. 2493–2501
- [6] Ю.И. Тарасевич. Структура и химия поверхности слоистых силикатов. Киев: «Навукова думка». 1988. 248 С.
- [7] *Handbook of clay science. Part A: Fundamentals. Developments in clay science.* 2013. Vol. 5. 1752 P.

Каталитические процессы получения 5-гидроксиметилфурфуrolа и некоторых его производных из сырья растительного происхождения

Смирнова Н.В., Чернышев В.М., Клущин В.А., Кашпарова В.П., Леонтьева Д.В.

Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)

им. М.И. Платова, Новочеркасск

smirnova_nv@mail.ru

Разработка эффективных процессов переработки растительного сырья - целлюлозы и других углеводов, в ценные химические соединения является приоритетной задачей современной химии и химической технологии. Один из наиболее интенсивно развивающихся подходов к переработке биомассы основан на дегидратации углеводов в производные фурана, среди которых 5-гидроксиметилфурфуrol (5-НМФ) и продукты его частичного восстановления или окисления - 2,5-дигидроксиметилфуран, 2,5-фурандикарбоновая кислота, 2,5-диформилфуран, а также ациклические соединения, образующиеся в результате раскрытия фуранового цикла, являются ключевыми реагентами для получения разнообразных практически важных веществ, включая полимеры, фармацевтические препараты, растворители и топлива [1].

Несмотря на многочисленные экспериментальные исследования, промышленное получение 5-НМФ пока находится в стадии становления. Крупнотоннажный синтез 5-НМФ сдерживается недостаточной селективностью процесса дегидратации углеводов (фруктоза, глюкоза, сахароза, крахмал, целлюлоза и др.), а также сложностью выделения и очистки целевого продукта. Однако в настоящее время именно метод кислотно-катализируемой дегидратации фруктозы является наиболее эффективным.

В настоящей работе рассматриваются способы получения 5-НМФ на основе кислотно-катализируемой дегидратации углеводов (фруктоза, сахароза, глюкоза, инулин и др.): 1) синтез в ионных жидкостях с непрерывным удалением воды при пониженном давлении; 2) синтез в двухфазной водно-органической системе при атмосферном давлении. Оба способа позволяют получать кристаллический 5-НМФ высокой чистоты (не менее 99%) и реализовать многократный рециклинг каталитической системы. Синтез в ионной жидкости (выход до 78%) удобен для реализации в лабораторном масштабе. Синтез в двухфазной системе, несмотря на сравнительно низкий выход 5-НМФ (до 45%), предпочтителен для промышленного масштабирования в связи с простотой выделения и очистки целевого продукта, меньшими затратами на регенерацию экстрагента и каталитической системы [2].

Разработаны также способы селективного медиаторного окисления 5-ГМФ, позволяющие получать 2,5-ДФФ с высоким выходом [3].

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-13-10444.

Литература:

[1] van Putten R.-J., van der Waal J.C., de Jong E., Rasrendra C.B., Heeres H.J., de Vries J.G. *Chem. Rev.* 2013, 113, 1499.

[2] V. A. Klushin, K. I. Galkin, V. P. Kashparova, E. A. Krivodaeva, O. A. Kravchenko, N. V. Smirnova, V. M. Chernyshev, and V. P. Ananikov. *Russ. J. Org. Chem.* **2016**, 52, 767 (doi: 10.1134/S1070428016060014).

[3] Vera P. Kashparova, Victor A. Klushin, Daria V. Leontyeva, Nina V. Smirnova, Victor M. Chernyshev, Valentine P. Ananikov. *Chemistry—An Asian Journal* DOI: 10.1002/asia.201600801

Прямой синтез H_2O_2 на нанесенных Pd-Au катализаторах, приготовленных с использованием ДКС $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{AuCl}_4]_2$

Потемкин Д.И.^{1,2}, Плюснин П.Е.^{2,3}, Шубин Ю.В.^{2,3}, Лапкин А.А.⁴, Собынин В.А.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Институт неорганической химии, Новосибирск

4 - Кембриджский университет, Кембридж, Великобритания

potema@catalysis.ru

Прямой синтез пероксида водорода в трехфазной системе (газ-растворитель-катализатор) является перспективным методом получения низкоконцентрированных растворов H_2O_2 на месте потребления, что позволяет снизить затраты на логистику и риски, связанные с транспортировкой высококонцентрированных растворов H_2O_2 [1]. Согласно [2] нанесенные наночастицы сплавов Pd-Au активны и селективны в этой реакции, тогда как монометаллические Au наночастицы неактивны, монометаллические Pd наночастицы катализируют гидрирование H_2O_2 , что снижает его выход. Поэтому при синтезе катализатора крайне важно обеспечить селективное образование биметаллических наночастиц Pd-Au. В настоящей работе мы исследовали возможность использования двойной комплексной соли (ДКС) $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{AuCl}_4]_2$ для приготовления нанесенных Pd-Au катализаторов.

Биметаллические катализаторы получали пропиткой TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, углеродных материалов (С), пористого кремния (PSi) ацетоновыми или водно-ацетоновыми растворами $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{AuCl}_4]_2$ с последующим химическим восстановлением в растворе или сушкой и восстановлением в токе H_2 (далее катализаторы обозначены как PdAu₂). В качестве образцов сравнения были приготовлены нанесенные монометаллические Pd и Au катализаторы, а также биметаллические Pd-Au, с использованием традиционных предшественников – $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ (далее катализаторы обозначены как Pd-Au).

Катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМ ВР, РФЭС, ИКС и др.). Было показано, что в катализаторах, приготовленных восстановлением двойной комплексной соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{AuCl}_4]_2$, стехиометрия полученных нанесенных биметаллических наночастиц задается составом ДКС. В случае катализаторов приготовленных из традиционных предшественников ($\text{H}[\text{AuCl}_4]$ и $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$) наблюдается образование широкого спектра биметаллических Pd-Au наночастиц различного состава.

Каталитические свойства в реакции прямого синтеза пероксида водорода исследовали при атмосферном давлении и температуре $-10 \div 2$ °С в стеклянном реакторе периодического типа с непрерывной подачей газовой фазы (4 об.% H_2 в O_2) через барботер. Реакцию проводили в среде 0,03 М H_2SO_4 раствора в метаноле при постоянном перемешивании. В качестве примера на Рис. 1 сопоставлены свойства катализаторов, нанесенных на пористый кремний. Видно, что катализатор PdAu₂/PSi, полученный из ДКС, наиболее активен и селективен и обеспечивает более высокую концентрацию H_2O_2 . Это свидетельствует как о его более высокой активности в синтезе пероксида водорода, так и меньшей активности в восстановлении H_2O_2 водородом, и обусловлено селективным образованием биметаллических Pd-Au наночастиц на стадии приготовления.

СЗ УД-10

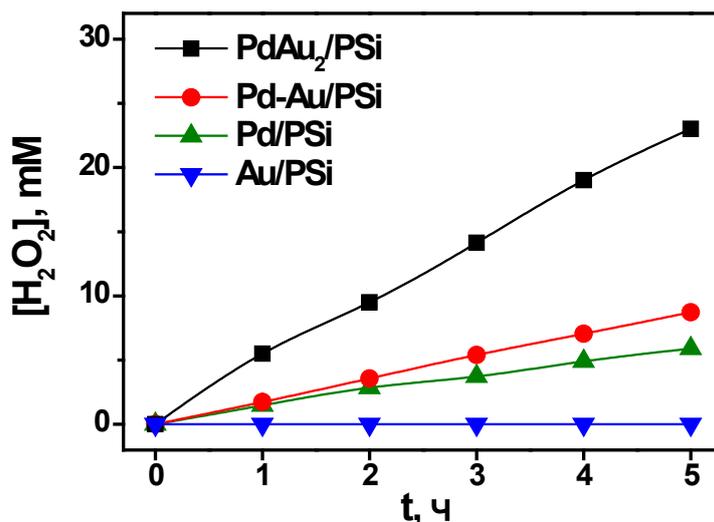


Рис. 1. Зависимости концентрации H_2O_2 от времени при протекании прямого синтеза H_2O_2 на Pd/PSi, Au/PSi, Pd-Au/PSi и PdAu₂/PSi катализаторах. $P = 1$ атм. $T = -10$ °С. Реакционная среда: 100 мл 0.03 М H_2SO_4 раствора в метаноле. Скорость потока H_2 и O_2 ($\text{см}^3/\text{мин}$): 2 и 48, соответственно. Загрузка катализатора: 50 мг.

Также была исследована возможность проведения реакции прямого синтеза пероксида водорода в проточном режиме в трехфазной системе с неподвижным слоем Pd-Au/C катализатора. В качестве реактора был использован фторопластовый капилляр с загруженными сферическими гранулами катализатора диаметром 200 мкм. На вход реактора подавалась газожидкостная смесь водорода, кислорода и метанола в Тейлоровском режиме (Рис. 2). Удалось достигнуть выходной концентрации H_2O_2 10 мМ при селективности ~50 %. Полученные характеристики были стабильны в течение 5 ч работы реактора.



Рис. 2. Фотография смесителя и входной части реактора.

Таким образом, в настоящей работе показана перспективность использования двойных комплексных солей для синтеза биметаллических Pd-Au катализаторов и продемонстрирована возможность их применения для проведения реакции прямого синтеза пероксида водорода не только в периодическом, но и в проточном режиме.

Работа выполняется в рамках проекта 16-33-60106 мол_а_дж.

Литература:

- [1] J.K. Edwards, S.J. Freakley, R.J. Lewis, J.C. Pritchard, G.J. Hutchings // *Catal. Today* 2015. V. 248. P. 3.
- [2] Y. Yi, L. Wang, G. Li, H. Guo // *Catal. Sci. Technol.* 2016. V. 6. P. 1593.

Получение органических карбонатов из многоатомных спиртов и карбамида

Лядов А.С., Кочубеев А.А., Маркова Е.Б., Хаджиев С.Н.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
lyadov@ips.ac.ru

Этиленкарбонат (ЭК) – эфир этиленгликоля и угольной кислоты широко применяется в качестве полярного растворителя, так как его молекулярный дипольный момент составляет 4,9D. В жидком состоянии способен растворять многие полимеры, полиэфирные волокна и смолы. Он является хорошим растворителем для полимеров и сополимеров акрилонитрила и используется при производстве полиакрилонитрильного волокна. ЭК используют при производстве чернил, красящих веществ, неорганических солей, смазочных масел, добавок к топливу, в текстильной промышленности.

В настоящее время существует несколько способов синтеза циклических карбонатов, в том числе и ЭК: карбоксилирование эпоксидов, окислительное карбоксилирование олефинов, взаимодействие циклических кеталей с CO₂, взаимодействие CO₂ с диолами, циклоконденсация карбамида и соответствующих диолов, взаимодействие CO₂ или карбамида с глицерином. Циклоконденсация двухатомных спиртов и карбамида является одним из наиболее удобных и экологически безопасных способов получения циклических карбонатов. Схема протекания реакции представлена на рис. 1. На первой стадии происходит взаимодействие этиленгликоля и карбамида с образованием 2-гидроксиэтилкарбомата, который подвергается дальнейшей циклизации с образованием целевого продукта ЭК и 2-оксазолидона.

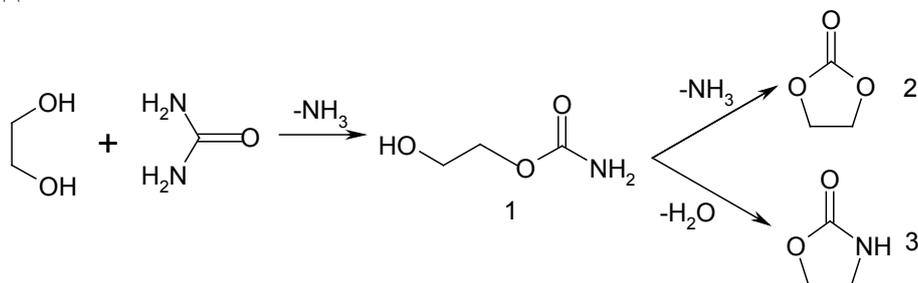


Рис. 1. Превращение этиленгликоля и карбамида (1 – 2-гидроксиэтилкарбомат, 2 – этиленкарбонат, 3 – 2-оксазолидон).

Изучено каталитическое влияние оксидов, и ацетилацетонанов различных металлов (Zn, Mg, Fe, Cr, Co, La, Gd, Er) на особенности протекания этой реакции. Показано, что оксиды щелочноземельных, редкоземельных и d-элементов проявляют каталитическую активность в этой реакции. Ацетилацетонаты этих элементов более активны в реакции циклоконденсации. Наилучшие результаты показал ацетилацетонат кобальта (конверсия этиленгликоля составила 72%, а селективность в отношении этиленкарбоната 100%). Исследовано влияние условий проведения реакции (температура, давление, время контакта и концентрация катализатора) на основные показатели каталитического превращения. Установлено, что с ростом температуры существенно возрастает конверсия этиленгликоля. Повышение давления в системе негативным образом сказывается не только на активности катализатора, но и на селективности в отношении целевого продукта. Оптимальное давление для синтеза этиленкарбоната составляет 30-50 мм.рт.ст. Конверсия этиленгликоля увеличивается с

СЗ УД-11

ростом концентрации катализатора в системе, при этом изменение концентрации катализатора не влияет на селективность в отношении целевого продукта.

Так как соединения кобальта показали наилучшую каталитическую активность, была исследована реакция циклоконденсации этиленгликоля и карбамида в присутствии наноразмерного оксида кобальта со средним размером частиц 10-12 нм, который был получен термолизом ацетилацетоната кобальта в дифениловом эфире (схема получения и ТЭМ-изображение наноразмерного оксида кобальта представлены на рис. 2). Использование наноразмерного оксида кобальта позволяет получать этиленкарбонат практически со 100% селективностью, при этом удельная каталитическая активность наноразмерного катализатора на порядок превышает активность обычного оксида кобальта (III). Показана принципиальная возможность получения этиленкарбоната из этиленгликоля и диоксида углерода в присутствии наноразмерного оксида кобальта. Использование глицерина вместо этиленгликоля позволяет также с высокой конверсией и селективностью получать 3-гидроксипропиленкарбонат в присутствии исследованных каталитических систем.

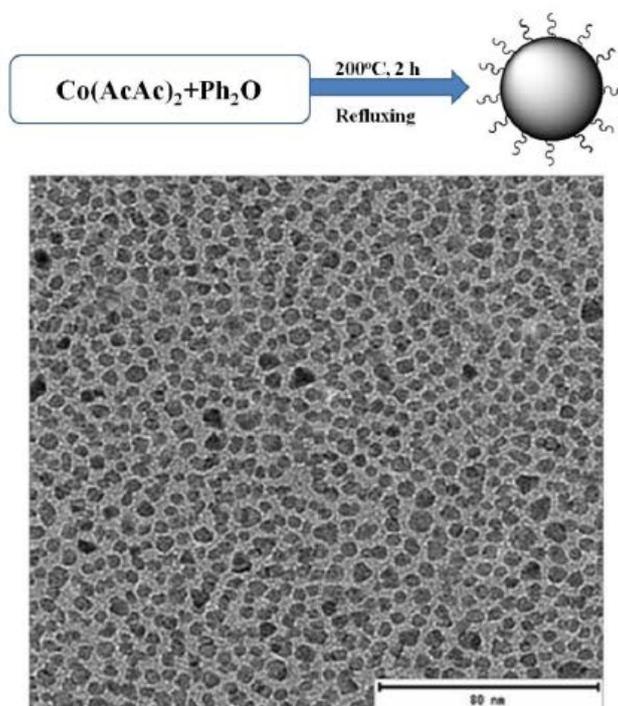


Рис. 2. Схема получения и ТЭМ-изображение наноразмерного оксида кобальта.

Таким образом, был разработан эффективный способ получения органических карбонатов из многоатомных спиртов и мочевины в присутствии наноразмерных каталитических систем, позволяющие с высоким выходом получать продукты с высокой добавленной стоимостью.

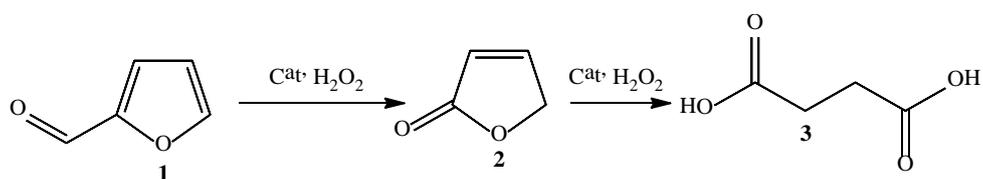
Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта №15-33-70018 «мол_а_мос».

Каталитический синтез янтарной кислоты с применением экологически благоприятного окислителя

Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Пай З.П.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
natas@catalysis.ru

Янтарная кислота (**3**) благодаря уникальным биологическим свойствам широко используется в фармацевтической и пищевой промышленности, в тонком органическом синтезе (ТОС) и в сельском хозяйстве [1]. Сегодня янтарная кислота (ЯК) представляет значительный интерес для получения таких крупнотоннажных продуктов, как, например, 1,4-бутандиол и тетрагидрофуран, которые до настоящего времени производят традиционными способами при переработке нефти [2].



Одним из перспективных методов получения янтарной кислоты является способ окисления пероксидом водорода фурфурола (**1**), который получают при переработке пентозансодержащей биомассы (отходов сельского хозяйства, таких как подсолнечная лузга, кукурузные кочерыжки, рисовая шелуха и т.п.).

Реакцию окисления фурфурола пероксидом водорода проводили в присутствии каталитических комплексов $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4$ (тетра(оксодипероксовольфрамо)-фосфата (3-), где Q – органический катион: $[\text{Bu}^n_4\text{N}]^+$, $[\text{MeOct}^n_3\text{N}]^+$, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NCet}^n]^+$) [3].

Реакция каталитического окисления фурфурола пероксидом водорода осуществляется в двухфазной системе *водная фаза – органическая фаза* при температуре 60 °С и атмосферном давлении. Наиболее активным катализатором является тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфат N-гексадецилпиридиния. Установлено, что в качестве побочных продуктов образуются C_2 и C_4 дикарбоновые кислоты (щавелевая, малеиновая, фумаровая) с выходами менее 10 мол.%. После выделения и перекристаллизации чистота полученной янтарной кислоты достигает 99%.

Отметим, что в отсутствие катализатора реакция протекает с образованием смеси продуктов (**2**) и (**3**) в соотношении примерно 1:2, соответственно. Проведение реакции в присутствии комплекса $\text{Q}_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4$ приводит к образованию янтарной кислоты с выходом превышающим 70%.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект, № 16-29-10691 офи_м)

Литература:

- [1] Светлаков Н.В. и др. // Журнал прикладной химии. – 2002. – Т. 7, № 4. – С. 684-685.
- [2] Rogers P. et al. / The Prokaryotes. Applied Bacteriology and Biotechnology. – Ed. Rosenberg E. et al. – Springer Heidelberg: New-York, Dordrecht, London. – 2013. – P. 46-56.
- [3] а) Venturello C. et al. // J. Mol. Catal. Ser. A, Chem. – 1985. V. 32. P. 107.
 б) Kochubey D.I. et al. // J. Mol. Catal. A: Chemical. – 2013. V. 366. – P. 341-346.

Селективное/энантиоселективное гидрирование водных растворов L-яблочной кислоты на Pt-ReO_x/C катализаторе

Бальжинимаев Б.С.¹, Паукштис Е.А.^{1,2,3}, Сукнев А.П.¹, Маколкин Н.В.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 –Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3-Томский национальный исследовательский университет, Томск

balzh@catalysis.ru

В настоящее время в силу ограниченности запасов нефти происходит их замена возобновляемым сырьем (биомассой) для получения новых базовых химических соединений с 3-4 углеродными атомами. Карбоновые кислоты представляют собой большой класс веществ, которые производятся с помощью биокаталитических превращений. Однако путем только конверсии биомассы трудно синтезировать нужные вещества с высокой оптической чистотой. Поэтому на определенной стадии биосинтеза необходимо использовать возможности гетерогенного катализа [1]. Современные гетерогенные катализаторы позволяют селективно/энантиоселективно гидрировать оксо-, и оксикислоты в двухатомные спирты, являющиеся ключевыми интермедиатами для получения ПАВ, пластификаторов, полимеров и т.п. Гораздо меньше внимания уделялось гидрированию двухосновных оксикислот, в частности, яблочной кислоты. Известно, что продукты гидрирования L-яблочной кислоты (S)-3-гидрокси-γ-бутиролактон (3-ГБЛ), а также 1,2,4-бутантриол (1,2,4-БТ) являются ценными хиральными веществами для производства холестерина-понижающих лекарств.

Данная работа посвящена исследованию селективного гидрирования водного раствора L-яблочной кислоты в лактоны и спирты с учетом процессов ассоциации кислоты, а также ее рацемизации. По аналогии с Pt-ReO_x/TiO₂ катализатором [2] стратегия приготовления кислотоустойчивого Pt-ReO_x/C катализатора базировалась на стабилизации высокодисперсных наночастиц за счет сильного взаимодействия сначала 1) перренната аммония с носителем в инертной среде, чтобы образовать низковалентные ReO_x кластеры ($x \leq 1$), а затем 2) тетрааммиаката Pt(II) с ReO_x для формирования субнанометровых (0.5 nm) Pt-ReO_x центров атомной дисперсности, где платина находится в металлическом (Pt⁰), а рений – в заряженном (Re²⁺) состояниях. В результате оптимизации этих двух стадий был найден оптимальный состав катализатора с атомным соотношением Pt:Re = 1:2, соответствующий максимальной скорости реакции гидрирования яблочной кислоты в эфиры и спирты.

В мягких условиях (T=90-150°C) яблочная кислота (ЯК) гидрируется в спирты (в основном, 1,2,4-БТ и 1,4-БД) через промежуточное образование циклических эфиров-лактонов (в основном, 3-ГБЛ) (Рис.1). Скорость гидрирования ближайшей к гидроксилу карбоксильной группы (стадия 1) протекает гораздо быстрее, чем дальней (стадия 2), поэтому концентрация 3-ГБЛ на порядок и более выше чем 2-ГБЛ. Поэтому концентрации 1,2-, и 1,3-диола, образующихся из 2-ГБЛ, пренебрежимо малы. 1,4-БД образуется либо прямо через гидрогенолиз 3-ГБЛ (стадия 3), либо через промежуточный триол (стадии 4 и 5). Пожалуй, впервые при исследовании кинетики жидкофазного гидрирования кислот, в частности, яблочной кислоты был изучен процесс их ассоциации в растворе, приводящий к образованию крупных и неактивных олигомеров. Величина TOF с учетом доли мономеров становится более 50 час⁻¹. Этот процесс преобладает при низких температурах и высоких концентрациях кислоты и приводит к заметному отклонению Аррениусовской зависимости скорости реакции от линейной вследствие резкого снижения количества мономеров. Поэтому при высоких температурах (T>150°C) и разбавленных растворах кислоты (C<5%) выходы спиртов

СЗ УД-13

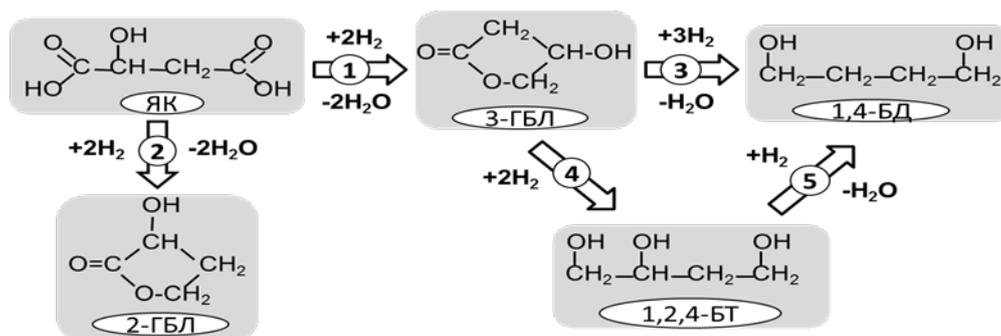


Рис.1. Схема основных маршрутов протекания реакций при селективном гидрировании яблочной кислоты.

достигают более 98%, а при низких температурах и концентрированных растворах выход 3-ГБЛ близок к 100%. Такие высокие выходы наблюдались ранее на гомогенных Ru-пинцер комплексах, способных гетеролитически расщеплять H_2 [3]. Последовательно выполненные несколько циклов каталитических испытаний показали, что активный компонент катализаторов в ходе реакций в раствор не переходит, а катализатор сохраняет активность и селективность.

На основании данных HRTEM/STEM, EDX, XPS, FTIR и кинетики процесса, предложена структура активных центров, а также механизм гетеролитической диссоциации молекулы водорода (Рис.2).

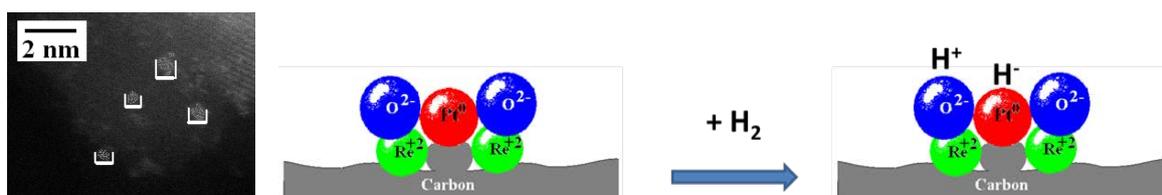


Рис.2. HAADF-STEM снимок фрагмента Pt-ReOx/C, структура Pt-ReOx и механизм гетеролитической диссоциации водорода.

Поскольку основные продукты реакции и сама яблочная кислота обладают хиральными свойствами, то во всем диапазоне температур и концентраций исследована реакция рацемизации этих молекул. Установлено, что эта реакция некаталитическая и протекает гомогенно по кето-енольному механизму, так что ее скорость резко снижается с уменьшением температуры. При этом оптическую активность проявляет только яблочная кислота, а 3-ГБЛ и триол нет, поскольку у ассиметричного атома углерода нет соседней карбонильной группы. В области средних температур скорость гидрирования на 2 порядка выше, чем рацемизации, и, учитывая их различную природу, можно за счет простого увеличения массы катализатора существенно сократить период полной конверсии яблочной кислоты так, что процесс ее рацемизации просто не успевает пройти. В результате удалось получить не только химически, но и оптически чистые 3-гидрокси- γ -бутиролактон и 1,2,4-бутантриол с энантиомерным избытком $ee > 99\%$.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0006).

Литература:

1. T.J. Schwarts, B.H. Shanks, J.A. Dumesic, *Curr. Opin. Biotechnol.* 2016, 38, 54-62
2. A. Suknev, V. Zaikovskii, V. Kaichev, E. Paukshtis, E. Sadovskaya, B. Bal'zhinimaev. *J. Energy Chem.* 2015, 24, 646-654
3. P.A. Dub, T. Ikariya, *ACSCatal.* 2012, 2, 1718-1721

Каталитическое дигидроксилирование активированной двойной связи с участием системы хитозан-Au(III)

Пестов А.В.^{1,2}, Мехаев А.В.¹, Галимова А.Н.¹, Привар Ю.О.², Братская С.Ю.²

1 – ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, Екатеринбург

2 – ФГБУН Институт химии ДВО РАН, Владивосток
pestov@ios.uran.ru

Формирование металл-содержащих каталитических материалов на основе природных полисахаридов позволяет не только направленно контролировать координационное окружение активного металлоцентра [1-2], следовательно, прецизионно регулировать активность катализатора, но и обеспечивает протекание каталитического процесса с образованием энантиомерного избытка [3-4]. Для использования органических полимеров в качестве носителя катализатора необходимо получать из них монолитные материалы: гранулы, стержни, нити, пленки, пластины, трубки. В отличие от синтетических карбоцепных полимеров получение гранул полисахаридов является нетривиальной задачей, поскольку расплавить полимер в этом случае принципиально невозможно.

С целью формирования гетерогенных каталитических систем на основе хитозана и его производных для превращений органических веществ разработан новый подход «гранулирования из геля» хитозана и его основных производных без использования методик осаждения. Основными его элементами являются:

- метод формирования гранул требуемого размера цилиндрической формы;
- метод регулирования надмолекулярной структуры гранул путем контро-лируемого изменения вида сшивающего агента и условий проведения сшивки, что определяет как металл-удерживаемые свойства матрицы, так и конечную каталитическую активность материала;
- метод формирования и регулирования пористой структуры гранул, позволяющий контролировать площадь поверхности и размер пор, что дает возможность направленно изменять каталитическую активность материала.

Таким образом, разработанный подход формирования гетерогенных каталитических систем позволяет направленно контролировать каталитическую активность конечного материала не только традиционным путем изменения состава и строения каталитического металл-содержащего центра, но и регулированием надмолекулярной и поверхностной структуры полимерного носителя.

Общую методологию получения гетерогенных каталитических систем на основе хитозана и его производных можно выразить Схемой 1.

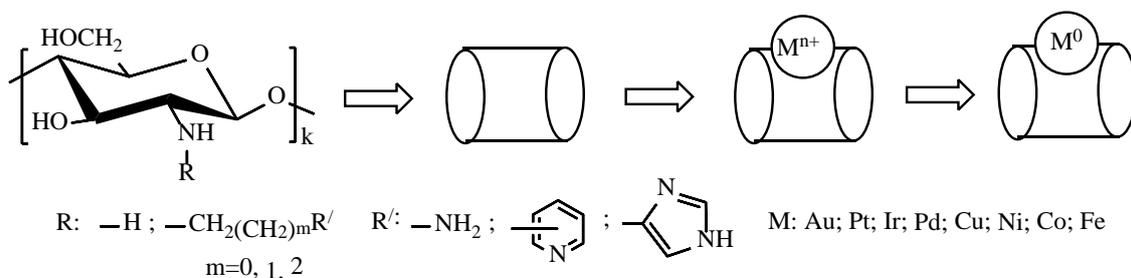


Схема 1. Методология получения гетерогенных каталитических систем на основе хитозана и его производных.

СЗ УД-14

Синтез производных хитозана осуществляют путем полимераналогичных превращений в условиях метода «синтез в геле». Формирование гранул проводят путем экструзии и механической нарезки. Для синтеза систем ион металла – гранула используют сорбцию ионов металла из водного раствора в условиях, обеспечивающих максимальное связывание металлоцентра с подложкой.

В настоящей работе впервые установлено, что система гранула хитозана – Au(III) может быть использована в качестве гетерогенного катализатора вицинального дигидроксилирования активированной двойной связи (Схема 2).

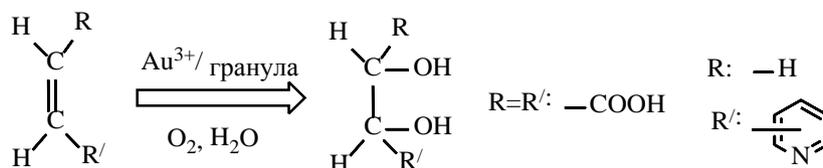


Схема 2. Вицинальное дигидроксилирование малеиновой кислоты, 2- и 4-винилпиридина с участием системы гранула хитозана – Au(III)

Реакция протекает при стандартных условиях в водной среде при участии кислорода воздуха. При этом наблюдается селективность окисления, поскольку в таких процессах с участием первичных, вторичных спиртов и метиленактивных соединений конверсии других функциональных групп не наблюдается.

Использование в качестве полимерного носителя производного хитозана – N-(5-метил-4-имидазолил)метилхитозана (ИМХ) протеканию реакции дигидроксилирования не способствует. По-видимому, каталитический акт осуществляется в растворе с образованием дигидроксидихлораурата(III), который далее окисляет двойную связь аналогично действию перманганат иона в реакции Вагнера. Таким образом, для проявления каталитической активности требуется обратимый выход иона металла из гранулы в раствор. Этот процесс в значительной степени определяется аффинностью полимерной матрицы к ионам Au(III). Как ранее показано, ИМХ проявляет большую сорбционную способность по отношению к ионам Au(III), чем хитозан.

Настоящая каталитическая активность ионов Au(III) является впервые обнаруженной. При этом наблюдается специфичность реакции в случае соединений с активированной двойной связью. Использование нестабилизированного $[\text{AuCl}_4]^-$ в литературе известно на единичных примерах только для дезалкилирования аминов [5-6].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-13-00136.

Литература:

- [1] Guibal E. // Prog. Polym. Sci. 2005. V.30. P.71.
- [2] Jamwal N., Sodhi R.K., Gupta P., Paul S.// Int. J. Biol. Macromol. 2011. V.49. P.930.
- [3] Kurita K., Hayakawa M., Nishiyama Y., Harata M. // Carbohydr. Polym. 2002. V. 47. P.7.
- [4] Huang K. // Polym. Adv. Technol. 2003. V. 14. P. 364.
- [5] Aschwanden L., Mallat T., Grunwaldt J.-D., Krumeich F., Baiker A. // J. Mol. Cat. A: Chem. 2009. V. 300. N. 1-2. P. 111.
- [6] Kuo P.-L., Chen C.-C. // Langmuir. 2006. V. 22. P. 7902.

Новая стратегия в производстве терефталевой кислоты с низким содержанием п-карбокситбензальдегида. Применение ацетата аммония и ионных жидкостей в синтезе и окислительной очистке

Кузнецова Н.И.¹, Бальжинимаев Б.С.¹, Bhattacharyya A.², Walenga J.T.²

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - UOP LLC, Des Plaines, USA

kuznina@catalysis.ru

Терефталевая кислота (ТРА) является востребованным мономером в производстве полиэфиров, в частности, полиэтилентерефталата, производство которого является одним из крупнейших в мире. Большая часть ТРА получается в настоящее время по технологии АМОСО жидкофазным окислением п-ксилола кислородом воздуха с использованием Co-Mn-Br катализатора и уксусной кислоты в качестве растворителя. Выход ТРА составляет более 95%. В результате окисления получается так называемая сырая терефталевая кислота (СТА) с содержанием 1-3% примеси 4-карбокситбензальдегида (4-СВА), который с трудом подвергается окислению и не отделяется во время перекристаллизации. Очистка СТА проводится в окислительных условиях, более жестких, чем окисление п-ксилола. В результате, 4-СВА окисляется до ТРА и его содержание понижается до 100-300 м.д. Более эффективная очистка основана на гидрировании 4-СВА на Pd катализаторе до п-толуиловой кислоты, которая остается в растворе при кристаллизации ТРА. Гидроочистка обеспечивает полимеризационную чистоту ТРА, то есть содержание 4-СВА <25 м.д. Однако, проведение гидроочистки требует больших затрат на энергию (температура гидрирования 240-250°C) и на дорогостоящее оборудование, выдерживающее высокое давление и воздействие агрессивной среды. В данной работе мы представляем методики получения ТРА с низким содержанием 4-СВА уже на стадии окисления п-ксилола [1], либо после окислительной очистки СТА [2]. Предполагается, что обе методики могут обеспечить требуемую для полимеризации чистоту ТРА без использования гидроочистки.

Ключевым моментом предлагаемых методик является введение в реакционный раствор ацетата аммония и диалкилимидазольных солей (ионных жидкостей). Обе добавки и особенно их сочетание способны промотировать интенсивное превращение 4-СВА в ТРА за счет увеличения растворимости ТРА и 4-СВА в реакционной среде. В результате, содержание 4-СВА в формирующемся в этих условиях осадке ТРА было значительно меньше, чем в СТА. К настоящему времени у нас накоплен значительный массив экспериментальных результатов, иллюстрирующих эффект предлагаемых добавок на чистоту ТРА от 4-СВА. В Таблице 1 приводятся реакционные условия окисления п-ксилола и содержание 4-СВА в полученных продуктах.

Таблица 1. Условия окисления п-ксилола и содержание 4-СВА в продуктах¹

№	Состав реагентов, г				Возд., л/мин	Т, время	4-СВА, м.д.
	Co-Mn	HBr	C ₈ H ₁₀	Добавки			
1	1.1	0.5	12	NH ₄ OAc 12	0.5	210° 3h	812
2	1.3	0.5	12	NH ₄ OAc 13 bmimBr 9	0.5	210° 3h	100
3	0.7	0.4	12	NH ₄ OAc 12 bmimBr 12	0.5	200° 8h	56
4	1.0	0.3	24	NH ₄ OAc 14 bmimBr 14 bmimOAc 7 H ₂ O 0.3	2.5	215° 3h	16

¹ HOAc 36г, Co(OAc)₂·4H₂O:Mn(OAc)₂·4H₂O = 1.3(вес. отношение)

СЗ УД-15

Как видно, добавление только NH_4OAc (Табл.1, № 1) уже позволило понизить содержание 4-СВА в 2-3 раза по сравнению с СТА. Дальнейшее уменьшение содержания 4-СВА было достигнуто при сочетании NH_4OAc с bmimBr (Табл.1, № 2-3) или с различными ионными жидкостями (Табл.1, № 4).

Нами была показана высокая эффективность окислительной обработки СТА, проводимой в присутствии NH_4OAc и/или ионных жидкостей (Таблица 2). Обработка продукта с максимальным для СТА содержанием 4-СВА в присутствии bmimBr понизила его содержание на два порядка (Табл.2, №1). Следующие эксперименты показали эффективность данного метода в удалении примесей 4-СВА до уровня, приближающегося к типичному для полимерно чистой ТРА (Табл.2, №2). Наилучшие результаты были получены при проведении очистки в присутствии NH_4OAc (Табл.2, №3). В этом случае процесс проходил эффективно при пониженной температуре.

Таблица 2. Условия окислительной обработки СТА (15 г) и содержание 4-СВА в продуктах¹

№	Состав реагентов, г			Исходн. 4-СВА, м.д.	Добавки	Т, время	Конечн. 4-СВА, м.д.
	CH_3COO Н	Co-Mn	HBr				
1	80	0.6	0.8	28800	20г bmimBr	220 °С 2 ч	240
2	80	0.6	0.8	4700	20г bmimBr	220 °С 3 ч	60
3	30	0.2	0.4	3500	10г NH_4OAc	200 °С 10 мин	52

¹ $\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 1.3$ (вес. отношение), скорость подачи воздуха 1.5 л/мин

Анализ продуктов сразу после окисления п-ксилола и после окислительной обработки в присутствии NH_4OAc (ПМР, ЖХ, химанализ) показал присутствие N-содержащих соединений. Мы определили, что примеси азота удаляются при помощи перекристаллизации продукта из растворов, подкисленных CH_3COOH или HBr. При перекристаллизации происходил гидролиз N-содержащих примесей с образованием ТРА (примеры в Таблице 3). Кроме полного удаления азота, результатом перекристаллизации было понижение остаточного содержания 4-СВА.

Table 3. Результаты перекристаллизации продуктов, полученных в растворах, содержащих NH_4OAc ¹

Состав продукта до перекристаллизации		HBr, г	Состав продукта после перекристаллизации	
N, %	4-СВА, м.д.		N, %	4-СВА, м.д.
4.60	86	H_2O	1.25	61
4.30	38	$\text{H}_2\text{O} : \text{HOAc} = 2 : 8$ ¹	<0.1	0
1.70	100	H_2O 1% HBr	0	78

¹ Продукт 2г, раствор 50г, 200 °С, нагревание в растворе 15 мин

В заключение заметим, что предлагаемые нами методики не предполагают ограничений в дальнейшем улучшении чистоты ТРА от 4-СВА, а современные технологии получения полиэфиров позволяют использовать полученную уже сегодня ТРА с содержанием 4-СВА на уровне 50-60 м.д.

Литература:

- [1] Bhattacharyya A., Kocal J.A., Walenga J.T., Adonin N.Y., Kuznetsova N.I., Balzhinimaev B.S. Process for producing terephthalic acid, US 9266809 B2, 2016.
 [2] Bhattacharyya A., Kuznetsova N.I., Balzhinimaev B.S. Process for oxidizing impurities in crude terephthalic acid, US9079846 B2, 2015.

Новый эффективный метод для получения синтез-газа из биогаза через переработку биомассы на катализаторах Ni-Ru / Al₂O₃

Манецки Т.¹, Закшевски М.¹, Давид Б.¹, Чешельски Р.¹, Мосиньска М.¹,
Кедзьора А.¹, Дубков С.², Мерчински П.¹

1 - Лодзинский технический университет, Институт общей и экологической химии,
Лодзь, Польша

2 - Национальный исследовательский университет Московский институт
электронной техники, Москва
tmanieck@p.lodz.pl

Метод синтез-газа является одним из наиболее привлекательных и экономичных способов производства химических веществ. Синтез-газ обычно осуществляется посредством парового риформинга метана:



Этот процесс сильно эндотермический и требует большого количества энергии, однако основным преимуществом данного процесса является хорошо отработанная технология. В связи с сокращением ресурсов природного газа человечество вынуждено искать новые источники метана. Интересной альтернативой для природного газа можно считать биогаз, который возможно получить в результате ферментации растительных отходов пищевой промышленности. Биогаз, полученный в ходе процесса ферментации растительных отходов состоит из метана (35-70%), диоксида углерода (20-60%). В специальных условиях получения биогаз также может содержать водород (до 10%). С другой стороны при использовании биомассы, не содержащей белок, возможно получить газ, который не содержит серы, что крайне важно с каталитической точки зрения.

В данной работе представлена трансформация биогаза, полученного на сахарном заводе в синтез-газ с соотношением CO/H₂=1:2, который особенно пригоден для химического синтеза (синтез метанола, синтеза Фишера-Тропша и т.д.). В качестве исходного материала использовали смесь CH₄ (65%), CO₂ (25%), H₂ (10%), что эквивалентно биогазу из сахарного завода. Такое сырье насыщали водным паром, который использовали в небольшом избытке, химический процесс проводили согласно со следующими уравнениями:

1. CO₂ + CH₄ → 2CO + 2H₂
2. CH₄ + H₂O → CO + 3H₂

Небольшой избыток воды был необходим для ограничения формирования нагара. Катализаторы, используемые для этого процесса были получены методом мокрой пропитки. В качестве активной фазы использовали никель (20% по весу), промотированный рутением (1% по весу). В качестве носителя использовали γ-Al₂O₃ допированный MgO (5% по весу) или CaO (5% по весу). Конверсию смеси проводили при атмосферном давлении в диапазоне температур 700-950С. Степень конверсии метана и CO₂ превышает 95% при температуре 900°С в случае с катализатором, который был промотирован рутением. Содержание нагара после 48h процесса составляло менее 1% мас (для катализатора допированного оксидом магния и промотированного рутением). Было доказано, что дезактивация каталитической системы была связана с податливостью к окислению никеля в реакционной смеси, а также осаждением углерода.

работа была выполнена за счет гранта: BIOSTRATEG2/297310/13/NCBR/2016

Исследование роли взаимодействия Ag-CeO₂ в Ag/CeO₂ и Ag/CeO₂/SiO₂ катализаторах в реакции окислительного дегидрирования этанола

Грабченко М.В.¹, Мамонтов Г.В.¹, Зайковский В.И.², Водянкина О.В.¹

1 – Томский государственный университет, Томск

2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

marygra@mail.ru

Ацетальдегид – один из важнейших многотоннажных продуктов химического производства. По масштабам потребления ацетальдегид стоит на первом месте среди альдегидов, что обусловлено его большой ценностью в качестве промежуточного продукта органического синтеза. Процесс получения ацетальдегида дегидрированием и окислительным дегидрированием этилового спирта является весьма перспективным в связи с быстрыми темпами развития технологии получения этанола из биомассы. Металлы IV группы (Ag, Au и Cu) являются традиционными катализаторами окислительного дегидрирования спиртов в соответствующие карбонильные соединения. Нанесенные золотые катализаторы имеют высокую каталитическую активность в данной реакции [1,2], однако образование уксусной кислоты, наряду с ацетальдегидом, требует дополнительной стадии очистки образующегося продукта. Медные катализаторы характеризуются низкой селективностью по ацетальдегиду из-за протекания реакции глубокого окисления [3]. Серебросодержащие катализаторы являются наиболее перспективными в виду их высокой активности, селективности и относительно низкой стоимости. Ранее, было показано, что модифицирование Ag/SiO₂ катализатора оксидом церия приводит к увеличению активности в дегидрировании и окислительном дегидрировании этанола в ацетальдегид [4].

Целью настоящей работы стало исследование влияние взаимодействия Ag-CeO₂ на каталитические свойства в окислительном дегидрировании этанола в ацетальдегид Ag/CeO₂ и Ag/CeO₂/SiO₂ катализаторов с контролируемым интерфейсом Ag-CeO₂.

Были синтезированы две серии образцов: серебро, нанесённое на оксид церия (Ag/CeO₂), и серебро, нанесённое на силикагель, модифицированный оксидом церия (Ag/CeO₂/SiO₂). Катализатор Ag/CeO₂ получали двумя способами: методом пропитки и соосаждения. Катализаторы на основе мезопористого силикагеля были синтезированы путем совместной, последовательной пропитки и пропитки предварительно восстановленного носителя CeO₂/SiO₂ водными растворами соответствующих нитратов. Содержание серебра во всех катализаторах составило 10 % мас. Полученные системы были исследованы физико-химическими методами анализа: низкотемпературной адсорбцией азота, РФА, ПЭМ ВР, ТПВ-Н₂, Рамановской спектроскопией, а также протестированы в реакции окислительного дегидрирования этанола (смесь 2 об. % C₂H₅ОН и 18 об.% O₂ в He пропускали через слой катализатора объемом 0,5 см³ со скоростью 60 мл/мин).

Показано, что использование метода соосаждения для получения Ag/CeO₂ катализаторов приводит к более сильному взаимодействию серебра с носителем, в том числе наблюдается эпитаксия серебра гранью (111) ($d_{111}=2.35\text{Å}$) на грани (111) CeO₂ с межплоскостным расстоянием $d_{111}=3.1\text{Å}$ (рис. 1а). На основании результатов ТПВ-Н₂ для образцов, полученных различными способами, показано наличие сильного межфазное взаимодействие между наночастицами Ag и CeO₂ для образца, полученного соосаждением, что согласуется с увеличением каталитической активности при относительно низких температурах (15%-ная конверсия этанола достигается уже при 85 °С при 100 %-ной селективности по ацетальдегиду). Однако, при

температуре > 130 °С селективность по ацетальдегиду существенно уменьшается из-за протекания реакции глубокого окисления.

Для нанесенных на силикагель Ag катализаторов, модифицированных CeO_2 , показано, что порядок введения серебра и оксида церия влияет на каталитическую активность. Методом ТПВ- H_2 по анализу совместного восстановления серебряносодержащих центров и CeO_2 в области температур 50-350 °С показано увеличение межфазного взаимодействия в ряду: $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2$ (последовательная пропитка) $<$ $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2$ (совместная пропитка) $<$ $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2$ (восстановительная пропитка). Таким образом, порядок ввода компонентов определяет их распределение и взаимодействие на поверхности силикагеля. Усиление взаимодействия Ag- CeO_2 приводит к увеличению каталитической активности при сохранении высокой селективности (рис. 1б). Для всех серебряносодержащих катализаторов образование уксусной кислоты, диэтилового эфира и других жидких побочных продуктов не наблюдалось, CO_2 был основным побочным продуктом.

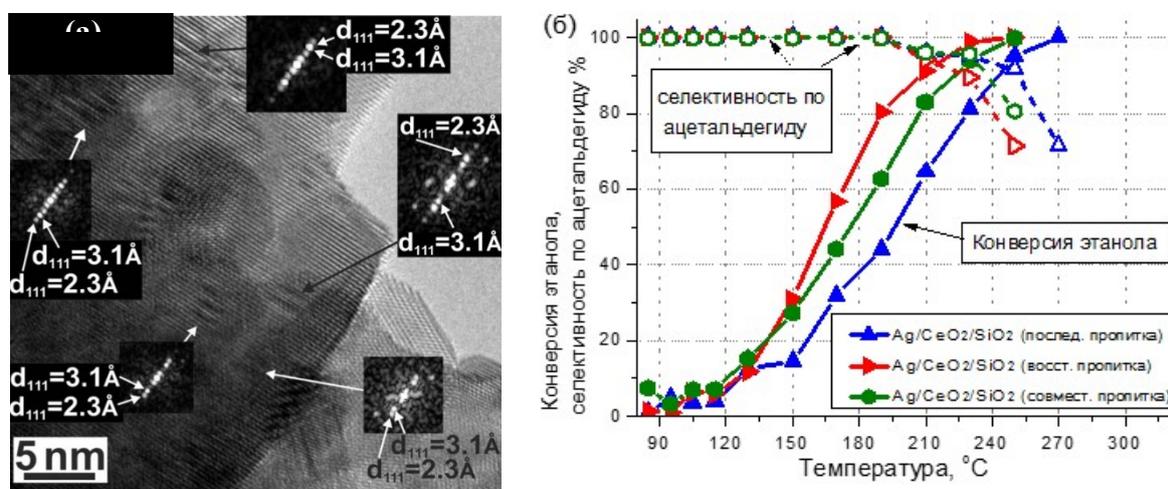


Рисунок 1. ПЭМ ВР изображение для образца Ag/CeO_2 (соосаждение) с эпитаксией серебра на поверхности CeO_2 (а) и температурные зависимости конверсии этанола и селективности по ацетальдегиду для $\text{Ag/CeO}_2/\text{SiO}_2$ катализаторов (б)

Таким образом, управление межфазным взаимодействием Ag- CeO_2 является ключевым моментом при создании высокоэффективных серебряносодержащих катализаторов для окислительного дегидрирования этанола (биоэтанола) с целью получения ацетальдегида высокой чистоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета».

Литература:

- [1] Guan Y., Hensen E.J.M. //Appl. Catal., A. 2009. №361. P. 49.
- [2] Sobolev V.I., Koltunov Yu K., Simakova O.A., Leino A.R., Murzinc Yu D. //Appl. Catal., A. 2012. V. 433-434. P. 88.
- [3] Chang F.W., Yang H., Kuo W.Y. //Appl. Catal., A. 2006. V. 304. P. 30.
- [4] Mamontov G.V., Grabchenko M.V., Sobolev V.I., Zaikovskii V.I., Vodyankina O.V. // Appl. Catal., A. 2016. V. 528. P.161.

Синтез С10 спиртов изостроения конденсацией *n*-пентанола по реакции Гербе-Марковникова на металлах VIII группы

Симакова И.Л.^{1,2}, Демидова Ю.С.^{1,2}, М.Н. Симонов^{1,2}, Мурзин Д.Ю.³

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Университет Або Академи, Турку, Финляндия

simakova@catalysis.ru

Каталитическая конденсация первичных алифатических спиртов с образованием разветвленных в β -положении спиртов протекает по, так называемой, реакции Гербе-Марковникова, имеющей большой потенциал для направленного синтеза разветвленных спиртов заданной структуры. Спирты в свою очередь могут быть получены гидрированием COOH группы органических кислот лигноцеллюлозного происхождения (левулиновая, валериановая) [1]. Последовательная многократная конденсация соответствующего спирта может привести к синтезу различных моноатомных спиртов разветвленного строения, которые являются ценными интермедиатами для получения промышленных продуктов. Последующее каталитическое восстановление -ОН группы спиртов позволяет целенаправленно получать разветвленные углеводороды, идентичные компонентам авиационного топлива [2]. В большинстве работ, посвященных исследованию механизма реакции Гербе-Марковникова, предполагается, что реакция включает четыре разных типа последовательных превращений: дегидрирование, альдольную конденсацию, дегидратацию и гидрирование [3, 4] (Рис. 1). Было показано, что скорость превращений, протекающих в рамках реакции Гербе-Марковникова, существенно зависит от природы металла и кислотно-основных свойств каталитической системы [4].

Цель настоящей работы – выяснение влияния природы металла (Ir, Rh, Pd, Pt и Ru) и носителя на селективность образования спирта Гербе в процессе жидкофазной конденсации *n*-пентанола в отсутствие H_2 на металлах VIII группы.

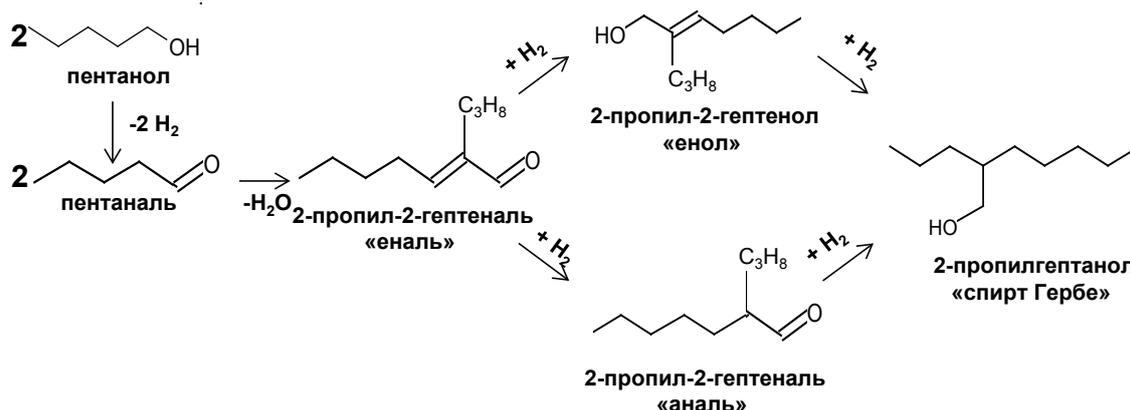


Рис.1. Схема реакции синтеза разветвленных спиртов по реакции Гербе-Марковникова.

Катализаторы 4% Ir/CeO₂, 5% Rh/Al₂O₃, 4% Pd/ZrO₂, 3% Pt/Al₂O₃, 3% Ir/C, 3% Ru/C, 3% Pt/C, 6% Pd/C синтезированы нанесением раствора предшественника соответствующего металла на оксид металла или углеродный носитель с последующей сушкой и восстановлением в условиях ТПВ. Жидкофазную конденсацию пентанола (3 мл) в декане (12 мл) и без растворителя проводили в автоклаве из нержавеющей стали в присутствии NaOH при P_{N_2} 125 атм и температуре 140–200°C. Идентификацию конден-

СЗ УД-18

сированных продуктов проводили методом ГХМС ZB-Wax 30 м x 0.25 мм x 0.25 мкм (VG-7070 GC/MS) и VF-5ms 30 x 0,25 мм (Agilent 5973N EI/PCI). Количественный анализ выполняли методом ГЖХ на хроматографе «Хромос ГХ-1000» с ПИД и кварцевой капиллярной колонкой BP20 60 м/0,25 мм/0,25 мкм.

В результате установлено, что в ходе конденсации пентанола образуется разветвленный 2-пропилгептанол (спирт Гербе), который является целевым продуктом реакции, а также пропаналь, 2-пропил-2-гептеналь, 2-пропил-1-гептаналь, 2-пропил-1-гептенол.

Табл. 1. Влияние условий реакции на выход продуктов конденсации пентанола

№	Катализатор	Время реакции, ч	Конверсия пентанола, %	Селективность образования 2-пропилгептанола, %	Выход 2-пропилгептанола, %
1	Ir/CeO ₂	4	2.4	0	0
2	Rh/Al ₂ O ₃	4	2.5	76.0	1.9
3	Pt/Al ₂ O ₃	3.6	11.9	89.9	10.7
4	Pd/ZrO ₂	3.5	4.7	89.4	4.2
5	Ir/C	4.0	8.4	23.8	2.0
6	Ru/C	4.0	5.5	30.9	1.7
8	Pd/C	1.0	6.6	77.3	5.1
7	Pt/C	0.5	4.1	75.6	3.1
		4.0	10.7	79.4	8.5

Исследовано влияние природы металла и условий реакции на конверсию пентанола и селективность образования продуктов реакции (Табл. 1). Установлено, что увеличение температуры приводит к увеличению скорости реакции и существенному росту селективности по 2-пропилгептанолу. Показано, что конверсия пентанола увеличивается в ряду катализаторов Ir/CeO₂ << Rh/Al₂O₃ < Pd/ZrO₂ < Ru/C < Ir/C < Pd/C < Pt/C < Pt/Al₂O₃. Селективность по 2-пропилгептанолу растет в ряду Ir/CeO₂ << Ir/C < Ru/C < Rh/Al₂O₃ ~ Pd/C ~ Pt/C ~ Pd/ZrO₂ ~ Pt/Al₂O₃ и значительно увеличивается с ростом температуры.

В присутствии одного из наиболее эффективных катализаторов Pd/C изучены размерный эффект и кинетические закономерности реакции.

Авторы признательны Российскому Фонду Фундаментальных Исследований грант № 15-03-09329 за финансовую поддержку работы.

Литература:

- [1] Симакова И.Л., Демидова Ю.С., Приходько С.А., Симонов М.Н., Шабалин А.Ю. //Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия 2015. Vol. 3, С. 439-449.
- [2] Alonso D.M., Bond J.Q., Serrano-Ruiz J.C., Dumesic J.A. //Green Chem. 2010. Vol. 12, P. 992-999.
- [3] Gabriels D., Hernandez W.Y., Sels B., Van der Voort P., Verberckmoes A. //Catal. Sci. Technol. 2015. Vol. 5, P. 3876-3902.
- [4] Kozłowski J.T., Davis R.J. //ACS Catal. 2013. Vol. 3 (7), P. 1588–1600.
- [5] Симакова И.Л., Демидова Ю.С., Приходько С.А., Симонов М.Н., Шабалин А.Ю. Изучение жидкофазной конденсации пентанола по реакции Гербе-Марковникова на металлах VIII группы. //Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия 2016 (принята в печать).

Низкопроцентные Pd-Pt-катализаторы для камер сгорания ГТУ малой мощности

Яшник С.А.¹, Винокуров З.С.¹, Ищенко А.В.¹, Каичев В.В.¹, Исмагилов З.Р.^{1,2}

1 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 – *Институт углекислого и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово*
yashnik@catalysis.ru

В рамках развития малой энергетики и создания автономных систем энергоснабжения особое внимание уделяется разработке газотурбинных установок малой мощности (ГТУ), оснащенных каталитическими камерами сгорания (ККС). Практический интерес для использования в ККС представляют катализаторы с пониженным содержанием благородных металлов, инициирующие процесс горения углеводородных топлив при низких температурах, стабильно работающие при повышенных температурах в течение длительного времени и обеспечивающие экологическую чистоту газового выброса на уровне высокопроцентных катализаторов, [1].

Нами для использования в ККС были рекомендованы две Pd-содержащие каталитические системы на основе Al_2O_3 , модифицированного добавками Mn-La или Ce [2]. Катализаторы были испытаны на натурном стенде (ЦИАМ, г.Москва) и показано, что каталитический пакет обеспечивает высокую эффективность сжигания метана (не менее 99,97% при температурах на входе и выходе со слоя катализатора 600 и 930°C, соответственно) и экологическую чистоту газового выброса: $NO_x < 4$ ppm, $CO < 10$ ppm, $HC < 10$ ppm [3,4]. Однако, реакционная способность в окислении метана и стабильность большинства Pd-катализаторов [5], предназначенных для эксплуатации в ККС, снижается в присутствии паров воды и SO_2 .

В докладе будут обсуждаться возможности повышения термической стабильности и окислительной активности в присутствии паров воды и диоксида серы Pd-нанесенного катализатора на основе гексаалюмината марганца путем введения добавок Pt, а также причины наблюдаемого повышения водо- и сероустойчивости катализатора.

Показано, что концентрация Pt, вводимой в состав Pd-нанесенного катализатора на основе гексаалюмината марганца, оказывает существенное влияние на фазовый состав частиц Pt и Pd, а также на окислительно-восстановительные свойства и каталитические характеристики в глубоком окислении метана высокотемпературного катализатора PtPd/MnLaAl₁₁O₁₉. По данным O_2 -ТПР, при модифицировании катализатора Pd/MnLaAl₁₁O₁₉ добавками платины эффект гистерезиса, характерный Pd-содержащим катализаторам [6], наблюдается при соотношении Pt/Pd до 0.25 (рис. 1). По данным ПЭМВР (рис.2), катализатор с Pt/Pd около 0.25 содержит металлические частицы Pd, покрытые слоем PdO. Разложение наночастиц PdO до металлического Pd при температурах выше 800°C и реокисление Pd до PdO в ходе охлаждения образцов объясняют эффект гистерезиса [6]. При соотношении Pt/Pd выше 0.25 биметаллический катализатор содержит преимущественно частицы PtPd сплава.

Изучено влияние добавок Pt на термическую стабильность и активность Pd-содержащего катализатора в присутствии паров воды и SO_2 в составе реакционной метано-воздушной смеси. Показано, что при соотношении Pt/Pd близком к 0.25, стабильность Pd-содержащего катализатора в присутствии H_2O/SO_2 возрастает без заметного понижения его активности в окислении метана. Применение методов ПЭМВР, РФЭС, H_2 -ТПВ, O_2 -ТПР, ДТА к отработанным катализаторам и *in situ* РФА для свежего катализатора позволило показать, что увеличение активности при высоких температурах (670°C) связано с формированием в реакционных условиях наноразмерных частиц PdO, локализованных на поверхности частиц PtPd-сплава.

Положительный эффект на высокотемпературную активность оказывают также катионы Mn^{3+} , расположенные в шпинельных блоках структуры Mn-гексаалюмината. В то время как, устойчивость к парам воды и SO_2 в реакционной смеси определяется формированием металлических частиц, состоящих из PtPd сплава. Однако PtPd сплав обладает низкой активностью в окислении метана.

Согласно данным FTIR, РФЭС, ДТА и H_2 -ТПВ показано, что катализатор на основе $MnLaAl_{11}O_{19}$, в том числе и модифицированный Pd, дезактивируется в присутствии паров воды и SO_2 в результате формирования на его поверхности сульфатов Mn и/или Al. Добавки Pt к Pd-модифицированному Mn-гексаалюминату способствуют удалению сульфат-ионов с поверхности дезактивированного катализатора, обеспечивая его регенерацию как в окислительных, так и в восстановительных условиях при температурах около 630-700°C и 540-600 °C, соответственно. Низкая температура регенерации биметаллического катализатора PtPd/ $MnLaAl_{11}O_{19}$ по сравнению с $MnLaAl_{11}O_{19}$ объясняет его высокую сероустойчивость в реакционных условиях.

На основании полученных данных был сделан вывод, что эффективный и стабильный Pt,Pd-содержащий катализатор должен содержать как каталитически активные наночастицы PdO, так и водо- и сероустойчивые частицы PtPd-сплава. Их содержание контролируется соотношением Pt/Pd и способом приготовления катализатора.

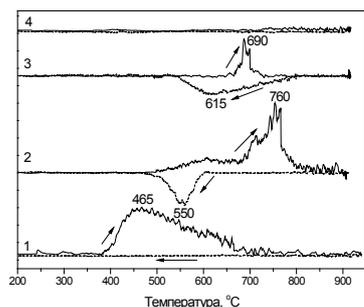


Рис.1. Выделение и поглощение кислорода в циклах нагрева и охлаждения катализаторов $MnLa-Al_2O_3$ (1), $Pd/MnLa-Al_2O_3$ (2), $PtPd(0.27)/MnLa-Al_2O_3$ (3); $PtPd(1.1)/MnLa-Al_2O_3$ (4) в O_2 -ТПР экспериментах

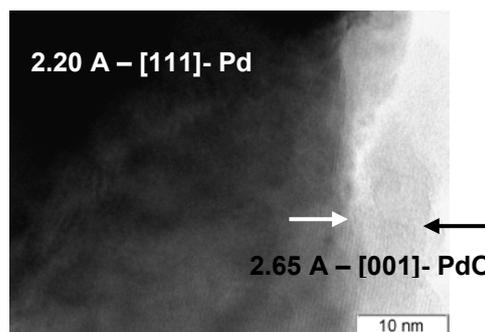


Рис.2. Снимок ПЭМВР металлической частицы Pd, покрытой пленкой PdO. Катализатор $PtPd(0.27)/MnLa-Al_2O_3$, прокаленный 1000°C

Работы по изучению окислительно-восстановительных свойств катализатора выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-03-05459-а).

Литература:

- [1] Пармон В.Н., Исмагилов З.Р., Фаворский О.Н., Белоконь А.А., Захаров В.М. // Вестник РАН 2007. Т. 77. № 9. С. 819
- [2] Пат. РФ № 2372556 (2009). Исмагилов З.Р., Шикина Н.В., Яшник С.А., Пармон В.Н., Фаворский О.Н., Захаров В.М., Бранин Б.И.
- [3] Yashnik S.A., Shikina N.V., Ismagilov Z.R., et. al. // Catal.Today. 2009. V.147. P. 237.
- [4] Ismagilov R.Z., Shikina N.V., Yashnik S.A., et. al. // Catal. Today. 2010. V. 155. P. 35.
- [5] Gandhi H.S., Shelef M. // Appl. Catal. 1991. V. 77. P. 175.
- [6] Farrauto R.J., Hobson M.C., Kennelly T., Waterman E.M. // Appl. Catal. A 1992. V. 81. P. 227.

Перспективы использования растворов Мо-V-фосфорных гетерополикислот в качестве бифункциональных катализаторов процессов получения антрахинона и его замещенных производных

Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П.

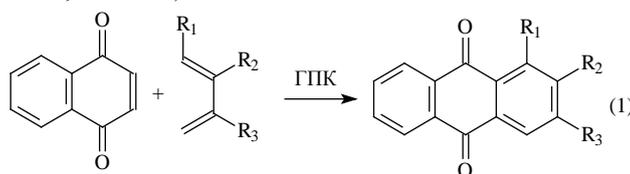
Институт катализа СО РАН, Новосибирск

gogin@catalysis.ru

9,10-Антрахинон (АХ) и его производные являются важными продуктами органического синтеза. Они применяются в производстве красителей, пероксида водорода, лекарственных препаратов, как катализаторы делигнификации джевесины [1].

Мы разработали one-pot процессы для получения антрахинона и его производных через диеновый синтез в присутствии водного раствора гетерополикислоты $H_{17}P_3Mo_{16}V_{10}O_{89}$ (ГПК-10) в качестве бифункционального катализатора, т.е. кислотного катализатора диенового синтеза и катализатора окисления получаемых аддуктов.

Реакция между 1,4-нафтохиноном (НХ) и замещенными 1,3-бутадиенами в присутствии раствора ГПК-10 позволяет получать антрахиноны с выходами до 90% и чистотой до 99% (схема 1, табл. 1).



Здесь $R_1 = H, CH_3$; $R_2 = H, CH_3, Cl$; $R_3 = H, CH_3$.

Таблица 1. Синтез антрахинонов из НХ и 1,3-диенов [2].

№	Заместители	Выход замещенного АХ, %	Содержание основного вещества, %
1	$R_1=R_2=R_3=R_5=R_6=H$	67	97
2	$R_1=R_3=R_5=R_6=H, R_2=CH_3$	72	98
3	$R_2=R_3=R_5=R_6=H, R_1=CH_3$	91	99
4	$R_1=R_5=R_6=H, R_2=R_3=CH_3$	78	98
5	$R_1=R_3=R_5=R_6=H, R_2=Cl$	30	95
6	$R_2=R_3=R_5=R_6=CH_3, R_1=H$	70	94

Условия: 0.2 М водный раствор ГПК-10, объемное соотношение ГПК-10 : 1,4-диоксан 1:1, время реакции 7 ч, 80 °С. Конверсия нафтохинонов во всех случаях $\geq 99\%$.

В работе [3] была исследована возможность многоциклового использования катализатора на примере реакции НХ с изопреном и 2,3-диметилбутадиеном. В дополнение к уже традиционной методике регенерации раствора катализатора ГПК-10 при 160-170°С кислородом при $P_{O_2} = 3-4$ атм [4] мы использовали также регенерацию с помощью азотной кислоты. В ходе экспериментов оба способа регенерации попеременно чередовались. Полноту этого процесса контролировали путем измерения редокс-потенциала E раствора ГПК-10. Результаты для реакции НХ с изопреном представлены в табл. 2.

СЗ УД-20

Таблица 2. Результаты многоциклового опыта получения 2-метилантрахинона (2-МАХ) по реакции изопрена с НХ в присутствии раствора ГПК-10

№ цикла	Значение E раствора ГПК-10 перед реакцией (1), В (НВЭ)	Выход 2-МАХ, %	Содержание основного вещества (2-МАХ), %	Способ регенерации раствора катализатора
1	1.098	74	97	160°C, $P_{O_2} = 0.4$ МПа, 15 мин
2	1.066	70	97	150°C, $P_{O_2} = 0.4$ МПа, 20 мин
3	1.064	69	97	Кипячение на воздухе с добавкой 0.15 мл HNO_3 конц, 30 мин
4	1.102	73	97	Кипячение на воздухе с добавкой 0.15 мл HNO_3 конц, 30 мин
5	1.099	72.5	97	160°C, $P_{O_2} = 0.4$ МПа, 15 мин
6	1.068	68	97	Кипячение на воздухе с добавкой 0.2 мл HNO_3 конц, 30 мин
7	1.100	74	97	160°C, $P_{O_2} = 0.4$ МПа, 15 мин

Условия: температура 80 °С, 4 мл 0.2 М раствора ГПК-10, мольное соотношение ГПК-10:НХ 0.5:1, объемное соотношение раствор ГПК-10:1,4-диоксан 1:1, время реакции 7 ч, конверсия НХ во всех опытах была $\geq 99\%$.
Значение E дано относительно нормального водородного электрода.

Из данных таблицы 2 видно, что регенерированный раствор ГПК-10 стабильно работает в качестве бифункционального катализатора в процессе получения 2-МАХ в 7 циклах.

Полученные в работе результаты открывают перспективу разработки малоотходных одностадийных процессов производства замещенных АХ из замещенных 1,3-бутадиенов и 1,4-нафтохинона.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО (проект V.44.5.8).

Литература:

- [1] Anthraquinone Dyes and Intermediates, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2007. Vol. A.
- [2] Gogin L., Zhizhina E. // Modern Research in Catalysis. 2014. № 3. С. 57.
- [3] Гогин Л.Л., Жижина Е.Г., Пай З.П. // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 3. С. 24.
- [4] Zhizhina E.G., Odyakov V.F. // Appl. Catal. A: General. 2009. Vol. 358. P. 254.

Роль начальных стадий синтеза катализаторов в формировании свойств нанесенного металла Pt(Pd) на носителях различной природы

Бельская О.Б.^{1,2}, Лихолобов В.А.^{1,2,3}

1 - *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

2 - *Омский государственный технический университет, Омск*

3 - *Омский научный центр СО РАН, Омск*

obelska@ihcp.ru

Свойства нанесенных Pt(Pd) катализаторов определяются размерами и электронным состоянием частиц металла, химическими свойствами носителя, морфологией поверхности. Формирование данных характеристик зависит от природы исходных веществ, метода синтеза и условий предобработки катализатора. При описании каталитических реакций детали синтеза катализаторов, как правило, не указываются, а основным направлением достижения необходимых значений активности и селективности является оптимизация реакционных условий. В то же время для многих каталитических систем свойства готовых катализаторов определяются процессами, происходящими на ранних стадиях приготовления: условиями формирования предшественника активного компонента, природой и прочностью его взаимодействия с носителем, последовательной трансформацией на поверхности на различных этапах синтеза. Важность данного аспекта в получении высокоселективных катализаторов для широкого спектра каталитических реакций отражена в ряде современных обзорных работ [1-3].

В настоящей работе роль природы предшественника активного металла и взаимодействия металлокомплекс-носитель продемонстрирована на примерах формирования платиновых и палладиевых катализаторов с использованием носителей различной природы: оксида алюминия, смешанных оксидов, полученных из слоистых двойных гидроксидов, а также мезопористого углеродного материала.

Для охарактеризования катализаторов были использованы методы рентгенофазового (D8 Advance, Bruker) и термического анализа (STA-449C Jupiter, Netzsch), измерения изотерм адсорбции-десорбции азота (ASAP-2020, Micromeritics). Химический состав и молекулярная структура нанесенных предшественников, а также размер и электронное состояние нанесенных металлов исследованы методами ВМУ ЯМР ¹⁹⁵Pt (Avance-400, Bruker), ТПВ, хемосорбции H₂ и CO (AutoChem-2920, Micromeritics), EXAFS, РФЭС (SPECS), ПЭМВР (JEM-2010, JEOL). Влияние исследованных параметров синтеза на каталитические свойства нанесенных металлов оценивали в следующих модельных реакциях: газофазных реакциях превращения легких и высших алканов, жидкофазном гидрировании полифункциональных ароматических соединений. Показано влияние начальных стадий синтеза катализаторов на состояние нанесенного металла, его гидрирующую-дегидрирующую активность и направление превращений.

В работе было использовано оборудование Омского регионального ЦКП СО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00601).

Литература:

- [1] Mondloch J.E., Bayram E., Finke R.G. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2012. V. 355. P 1– 38
- [2] Maki-Arvela P., Murzin D.Yu. // *Applied Catalysis A: General* 2013. V. 451. P. 251– 281
- [3] Cuenya B.R. // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. P. 3127–3150
- [4] An K., Somorjai G.A. // *ChemCatChem* 2012. V. 4. P. 1512 – 1524

Риформер дизельного топлива для энергоустановок на основе ТОТЭ

Снытников П.В.^{1,2,3}, Потемкин Д.И.^{1,3}, Беляев В.Д.^{1,3}, Шигаров А.Б.^{1,2},
Кириллов В.А.^{1,2,3}, Собянин В.А.¹, Сивак А. В.⁴, Кашин А.М.⁴

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - ООО «УНИКАТ», Новосибирск

3 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск

4 – ООО «ИнЭнерджи», Москва

pvsnyt@catalysis.ru

Высокая потребность в автономных надежных источниках электрической энергии длительного срока эксплуатации на сегодняшний день обусловлена развитием промышленности, созданием специальных объектов и объектов народного хозяйства в отдаленных регионах страны, активным освоением Арктики, строительством крупных газопроводов для транспортировки газа в страны Европы и Азии, ростом инфраструктуры городов, появлением большого количества коттеджных поселков, фермерских хозяйств. Имеющиеся в настоящее время энергоустановки киловаттного класса – это термоэлектрические генераторы (ТЭГ), бензиновые и дизель-генераторы. ТЭГи имеют очень низкий КПД (2-4%), большие размеры и массу. КПД бензиновых и дизель-генераторов составляет 12-25 %, они очень шумные и требуют частого обслуживания.

В этой связи разработка технологий водородной энергетики с применением новых и возобновляемых источников энергии и в частности их реализация в виде мобильных энергоустановок на основе топливных элементов (ТЭ) малой мощности остается одним из приоритетных направлений энергосбережения. Достоинством электрохимических генераторов (ЭХГ) на основе топливных элементов является отсутствие движущихся частей, высокий КПД (от 35% до 65%, что в несколько раз превышает КПД дизельных или бензогенераторов малой мощности), экологическая чистота, бесшумность.

Из известных разновидностей топливных элементов для электроэнергетики большой интерес представляют твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ).

По сравнению с другими типами ТЭ, ЭХГ на основе ТОТЭ обладают следующими достоинствами:

- высоким КПД;
- высокими рабочими температурами (800...950⁰С) и благодаря этому достаточно высокой стойкостью к содержанию примесных компонентов (в основном соединений серы) в топливе.
- полное использование монооксида углерода в топливной смеси;
- возможностью проведения внутренней конверсии природного газа;
- низкой деградацией характеристик при длительной работе;
- высокопотенциальным теплом уходящих газов.

Одними из основных проблем, сдерживающих внедрение энергоустановок на основе ТЭ в повседневную жизнь, пока остается их стоимость и доступность используемого топлива. Зачастую отмечается, что себестоимость энергоустановок может быть снижена более чем на порядок при условиях начала серийного производства. Другой сдерживающий фактор – отсутствие или недостаточная разветвленность необходимой инфраструктуры снабжения топливом (водородом, природным газом или пропаном) для существующих разработок и образцов ЭХГ на топливных элементах. В этой связи представляется крайне важным для начального, «переходного» периода и реализации наиболее востребованных задач по обеспечению электроэнергией автономных или удаленных объектов в России иметь коммерчески

СЗ УД-22

доступный продукт, позволяющий работать на топливе, логистика которого уже отлажена, и оно широко распространено. Эта задача может быть решена путем включения в состав энергоустановки дополнительного устройства – топливного процессора (риформера), позволяющего конвертировать дизельное топливо в пригодный для питания ЭХГ синтез-газ.

Более того, успешное решение данной технической задачи в дальнейшем позволит перейти к решению проблемы использования биодизеля - возобновляемого природного сырья для питания энергоустановок на ТОТЭ и тем самым значительно расширить область применения и круг их потенциальных потребителей.

В работе проанализирована применимость различных вариантов конверсии дизельного топлива в синтез-газ (паровой, паро-воздушной, пароуглекислотной конверсии) и возможность осуществления «водонезависимого» режима работы энергоустановки, в ходе которого анодные газы ТОТЭ являются источником воды, необходимой для осуществления паровой конверсии дизельного топлива. Предложена технологическая схема процесса получения синтез-газа из дизельного топлива, включая блоки водоподготовки, испарения воды и перегрева пара, испарения дизельного топлива, реактора конверсии, нагревательного устройства (горелки). Проведено математическое моделирование основных блоков технологической схемы риформера дизельного топлива.

Проведены испытания катализаторов предриформинга дизельного топлива, позволяющие при низких соотношениях пар/углерод получать смесь метана и синтез-газа, в том числе и при повышенном давлении. Результаты экспериментов показали, что наиболее активные катализаторы обеспечивают состав продуктов реакции, близкий к равновесному. Разработана математическая модель предриформинга дизельного топлива в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора. Оценены параметры модели, начиная от кинетики процесса до расчета коэффициентов тепло- и массо-переноса. Проведено сравнение результатов моделирования с литературными экспериментальными данными. Возможности математической модели продемонстрированы на примере расчетов адиабатических реакторов различной производительности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации, уникальный идентификационный номер RFMEFI60716X0149

Каталитические технологии для повышения эффективности нефтеотдачи пластов

Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
dbn@catalysis.ru

В данной работе рассматриваются возможности и современные тенденции применения каталитических систем для повышения эффективности нефтеотдачи пластов (ЭНП). Особое внимание уделяется изучению каталитических свойств неорганических матриц нефтеносных горных пород в реакциях разложения нитрата аммония и гидрокрекинга асфальтенов. Настоящее исследование было проведено для оценки возможности использования собственных каталитических свойств нефтеносных горных пород для разработки эффективных катализаторов превращения тяжелых нефтей *in situ* и создания передовых технологий для повышения ЭНП.

Возможным направлением существенного роста величины нефтеотдачи является проведение процессов превращения тяжелой нефти и нетрадиционного углеводородного сырья с использованием катализаторов непосредственно в нефтяных пластах [1-4]. Этот экономически и экологически привлекательный подход, направленный на повышение нефтеотдачи пластов, подразумевает одновременное повышение температуры и введение наноразмерных катализаторов. Нами предложено использовать уникальные собственные каталитические свойства неорганической матрицы нефтеносных пород с целью:

- получения *in situ* активных каталитических систем;
- синтеза наноразмерных кластеров активных компонентов на природных неорганических матрицах путем введения в пласт предшественников активных компонентов;
- каталитического превращения тяжелых нефтяных углеводородных компонентов.

Каталитические и физико-химические свойства природных неорганических матриц (базальты, глины, песчаники), которые содержат тяжелые углеводородные соединения, были изучены в настоящей работе. Минеральные матрицы как в первоначальном виде, так и в свободном от тяжелых углеводородов после термической обработки и кальцинации в атмосфере соответствующих газов (Ar , H_2), изучались с помощью РФА и рентгено-флуоресцентного анализа, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, ИК-спектроскопии, методов адсорбции и десорбции азота и аммиака. Были определены элементный и фазовый состав матриц, состав поверхности и морфология частиц матриц, текстурные и кислотные свойства. Характерной особенностью базальтовых и глинистых матриц является значительное содержание оксидов переходных и щелочноземельных элементов (2,75 - 3,3 мас. % Fe; 0,3 - 0,4 мас. % Ti, 7,2 - 1,4 мас. % Mg) и относительно большие величины удельных поверхностей (15 - 25 м²/г), являющиеся достаточными для проведения каталитических реакций на твердой поверхности. Матрицы песчаника характеризуются малыми величинами поверхности, низким содержанием магния и железа, а также отсутствием марганца и соединений церия, которые проявляют свойства промоторов каталитической активности в различных каталитических системах. Различия в химическом составе и текстуре являются причиной различной каталитической активности матриц в реакциях превращения углеводородных компонентов нефти (окисления метана и бутана, гидрокрекинга тяжелых нефтяных компонентов – асфальтенов). Применение природных матриц в качестве носителей катализаторов (каталитические системы Fe/базальт, Ni/базальт и Fe/глина) показало перспективность их использования для

превращения углеводородных компонентов нефти. Было показано для реакции каталитического разложения NH_4NO_3 , что зависимость степени превращения от соотношения азотной и муравьиной кислот представляет собой кривую с максимумом в точке, соответствующей молярному соотношению $\text{HNO}_3:\text{HCOOH} = 2,7$. Найденное значение максимума является общим для различных соотношений азотной кислоты и нитрата аммония. Каталитическая активность матриц нефтеносных горных пород различной природы в реакции разложения нитрата аммония обнаружена впервые. Наблюдаемые закономерности объясняются на основе предложенного механизма реакции.

Полученные экспериментальные данные подтверждают гипотезу о целесообразности применения природных материалов - нефтеносных пород (песчаники, глины, базальты) в качестве катализаторов каталитических реакций в нефтяных пластах, и возможности их использования для разработки передовых технологий повышения нефтеотдачи.

Благодарность

Авторы выражают благодарность Научному фонду РФ за финансовую поддержку (грант №15-13-00057).

Литература:

- [1] Shah A., Fishwick R., Wood J., Leeke G., Rigby S., Greaves M. // Energy & Environmental Sci. 2010.V.3. №.6. P. 700
- [2] Weissman, J.G., Kessler, R.V., Sawicki, R.A., Belgrave, J.D.M., Lareshen, C.J., Metha, S.A., Moore, R.G., Ursenbach, M.G. // Energy & Fuels. 1996. №10. P. 883
- [3] Pereira Al. P. // The Canadian J. Chem. Eng. 2012. V.90. №2. P.320
- [4] Hart A., Leeke G., Greaves M., Wood J. // Energy & Fuels. 2014.V.28. №3.P.1811

***In situ* исследование динамики процессов агрегации асфальтенов в тяжелых нефтях методом малоуглового рентгеновского рассеяния**

Ларичев Ю.В., Мартьянов О.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
ylarichev@gmail.com, larichev@catalysis.ru

В настоящее время наблюдается заметное увеличение доли тяжелых нефтей, добываемых в мире, что связано в первую очередь с исчерпанием более легких сортов ископаемых жидких углеводородов. Одной из наиболее серьезных проблем при добыче, транспортировке и переработке тяжелых нефтей является их более высокая вязкость и склонность к образованию асфальтен-содержащих отложений [1]. Добавление легких фракций или растворителей может существенно уменьшить вязкость нефтяной смеси, но, с другой стороны, может привести, например, к неконтролируемой агрегации асфальтенов и их последующему осаждению. Особенно часто образование отложений происходит при смешении так называемых “несовместимых” нефтей [2,3]. Вопрос оперативного контроля стабильности сложных многокомпонентных смесей, который имел бы предсказательную силу, приобретает особую важность в случае совместной транспортировки различных типов нефтей и/или подготовки многокомпонентного углеводородного сырья для процессов каталитической переработке [4-6]. Таким образом, вопросы стабильности нефтяных смесей имеют высокую актуальность и значимость для нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей отраслей.

В работе представлены результаты исследования динамики агрегации асфальтенов в различных нефтях методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) в режиме *in situ* в присутствии флокулянта, в качестве которого выступал н-гептан. Обнаружено, что добавление флокулянта приводит к агрегации асфальтенов и однозначному росту их размеров только на начальном этапе – в течение первых ~ 1-2 минут. В дальнейшем в ходе перехода многокомпонентной системы в энергетически более выгодное состояние размеры агрегатов асфальтенов в зависимости от типа и состава нефти могут, как увеличиваться, так и уменьшаться.

Показано, что размеры агрегатов асфальтенов, образующихся на начальном этапе, зависят от содержания смол в нефти, а также от содержания ароматических и алифатических соединений. В зависимости от состава нефти (содержания ароматических соединений и смол) могут наблюдаться и различные механизмы вторичной агрегации асфальтенов вплоть до нескольких суток после ее разбавления н-гептаном. В зависимости от состава нефтей в смеси нефть-гептан могут стабилизироваться вторичные асфальтеновые агрегаты различной формы от разветвленной до более компактной. В случае большого содержания смол в нефтях добавление гептана приводит к стабилизации анизотропных (более вытянутых) структур вторичных асфальтеновых агрегатов. В случае меньшего содержания смол стабильными оказываются более компактные агрегаты асфальтенов, с меньшей анизотропией формы. Содержание ароматических соединений в нефтях слабо влияет на форму и стабилизацию вторичных асфальтеновых агрегатах после разбавления их гептаном.

Работа выполнена при поддержке РНФ (номер проекта 15-19-00119).

СЗ УД-24

Литература:

- [1] Akbarzadeh K., et al // "Asphaltenes, Problematic but Rich in Potential," Oilfield Review 19, no. 2 (Summer 2007): 22-43.
- [2] Евдокимов И.Н. // Нефтегазовые нанотехнологии для разработки и эксплуатации месторождений. Часть 4. Проблемы несовместимости нефтей при их смешении, Москва, РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2008. – 93 с.
- [3] Gabrienko A.A., et al. // Energy & Fuels **29**, 2015, 7114–7123.
- [4] Larichev Yu.V., et.al. Adsorption Science & Technology **34**, 2016, 244–257
- [5] Gabrienko A.A., et al. // J. Phys. Chem. C, **119**, 2015, 2646–2660.
- [6] Gabrienko A.A., et al. // Adsorption Science & Technology **32**, 2014, 243-255

Высокоактивные сульфидные катализаторы для гидрогенизационных процессов нефтепереработки

Пимерзин А.А., Никульшин П.А., Томина Н.Н.

Самарский государственный технический университет, Самара
pimerzin@sstu.smr.ru

В ближайшие годы самыми крупнотоннажными процессами нефтепереработки продолжают оставаться гидрогенизационные технологии (гидроочистка, гидрокрекинг) и роль этих процессов будет возрастать в связи ужесточением норм на содержание серы в моторных топливах, а также с постоянным ростом глубины переработки нефти и вовлечением нетрадиционных углеводородных ресурсов в переработку. Данные технологии являются каталитическими, и в их основе лежат катализаторы на основе сульфидов металлов переменной валентности.

В докладе представлены результаты исследований и разработок сульфидных катализаторов и процессов гидроочистки различного углеводородного сырья, проводимых в лаборатории «Перспективные технологии переработки возобновляемого органического сырья и аккумуляирования водорода» Самарского государственного технического университета.

Развиваемые научные подходы к направленному синтезу наноразмерной сульфидной активной фазы, понимание природы полифункциональности работы активных центров и изучение способов управления селективностью сульфидных катализаторов, а также систематические исследования механизмов формирования активной фазы (генезиса) $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}(\text{W})\text{S}$ позволили разработать:

- катализаторы и технологии глубокой гидроочистки прямогонных и смесевых дизельных фракций, включая компоненты растительного происхождения, для получения дизельных топлив с ультранизким содержанием серы, отвечающих требованиям классов 4 и 5 Технического регламента РФ;
- катализаторы и технологии селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга, обеспечивающие сохранение октанового числа при получении компонента товарного бензина с ультранизким содержанием серы;
- катализаторы и технологии глубокой гидроочистки вакуумного газойля и масляных фракций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220, грант 14.Z50.31.0038.

Применение псевдобемита и гидраргиллита в качестве компонентов цеолитсодержащих катализаторов облагораживания прямогонных бензиновых фракций нефти

Величкина Л.М., Канашевич Д.А., Восмерилов А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти СО РАН, Томск

pika@ipc.tsc.ru

Псевдобемит, как предшественник оксида алюминия, находит широкое применение в качестве связующего вещества в катализаторах нефтепереработки [1]. Гидраргиллит используют, в основном, при синтезе алюмооксидных носителей для катализаторов процессов дегидрирования парафинов [2] и гидрообессеривания [3].

Целью настоящей работы являлось исследование влияния псевдобемита и гидраргиллита в качестве связующих веществ на активность никельсодержащего цеолита типа пентасил в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции нефти.

Сухим механическим смешением высококремнеземного цеолита (ВКЦ) с наноразмерным порошком никеля из расчета 0,5 масс. % приготовлены образцы Ni-ВКЦ. На их основе получены цеолитсодержащие катализаторы с добавкой псевдобемита и гидраргиллита. Суммарное содержание связующих веществ в катализаторе в пересчете на оксид алюминия составляло 20 и 40 масс. %, а соотношение псевдобемит/гидраргиллит = 1/1.

Каталитическая активность никельсодержащего цеолита и образцов со связующим веществом изучена в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти состава (масс. %): n-алканы – 24,6; изоалканы – 31,6; циклоалканы – 35,8; арены – 8,0; октановое число по исследовательскому методу составляло 70 пунктов. Испытания катализаторов проводили на установке проточного типа в интервале температур 300-360 °С, при объемной скорости подачи исходного сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении.

В таблице приведены данные по влиянию температуры процесса на состав жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на образцах никельсодержащего цеолита с добавкой псевдобемита и гидраргиллита.

На образце Ni-ВКЦ при температуре реакции 300 °С образуется катализат, в котором содержится близкое количество цикло- и изоалканов, сопоставимое с их концентрацией в исходном сырье. При данной температуре проявляется молекулярно-ситовой эффект катализатора, заключающийся в преобразовании, преимущественно, наиболее низкооктановых компонентов бензиновой фракции – n-алканов, в катализате их количество составило 18,1 % по сравнению с 24,6 % в исходном прямогонном бензине. С ростом температуры процесса до 320 °С увеличивается образование алканов изостроения и ароматических углеводородов, а при 340 и 360 °С – только ароматических углеводородов. Содержание алкенов в катализатах незначительно и, как правило, не превышает 1 %, что свидетельствует о стабильности полученных бензинов. Октановое число катализатов увеличивается с 84 при 300°С до 94 пунктов при 360 °С, а их выход при этих температурах составляет соответственно 76 и 52 %.

При добавлении к образцу Ni-ВКЦ псевдобемита и гидраргиллита его активность снижается с ростом содержания оксида алюминия в катализаторе. Во всем температурном интервале увеличивается выход катализатов с одновременным незначительным снижением их октановых чисел за счет уменьшения доли ароматических углеводородов. Так, по сравнению с Ni-ВКЦ для катализаторов с 20 и

СЗ УД-26

40 масс. % оксида алюминия при 300 °С выход катализата увеличивается на 11 и 21 % соответственно, их октановые числа снижаются на 6 и 5 пунктов, доля алканов изостроения возрастает на 2,8 %, а аренов – уменьшается на 4,2 %. Дальнейшее повышение температуры процесса до 360 °С способствует увеличению выхода бензинов по сравнению с Ni-ВКЦ на 8 и 30 % для Ni-ВКЦ/20 % Al₂O₃ и Ni-ВКЦ/40 % Al₂O₃, концентрации изоалканов – на 5,1 и 8,8 %, а также снижению октановых чисел на 3 и 10 пунктов, уменьшению содержания аренов – на 11,2 и 26,1 %, соответственно.

Таблица. Влияние температуры процесса на состав жидких продуктов превращения прямогонной бензиновой фракции нефти на цеолитсодержащих катализаторах

Продукты, масс. %	Температура процесса, °С			
	300	320	340	360
Ni-ВКЦ				
Н-алканы	18,1	14,3	9,3	6,4
Изоалканы	33,9	34,9	32,6	27,7
Арены	12,6	18,4	27,2	39,9
Циклоалканы	34,3	31,6	30,1	25,4
Алкены	1,1	0,8	0,8	0,6
Выход катализата, %	76	74	62	52
Октановое число	84	87	89	94
Ni-ВКЦ/20 % Al₂O₃				
Н-алканы	16,9	16,1	12,4	6,7
Изоалканы	36,7	36,8	35,8	32,8
Арены	8,4	9,2	16,9	28,7
Циклоалканы	37,2	36,9	34,2	31,4
Алкены	0,8	1,0	0,7	0,4
Выход катализата, %	87	82	75	60
Октановое число	78	81	86	91
Ni-ВКЦ/40 % Al₂O₃				
Н-алканы	17,0	16,8	15,1	14,0
Изоалканы	36,7	37,0	35,8	36,5
Арены	8,5	10,0	13,3	13,8
Циклоалканы	37,0	35,5	34,9	35,0
Алкены	0,8	0,7	0,9	0,7
Выход катализата, %	97	96	88	82
Октановое число	79	81	82	84

Таким образом, использование в качестве связующих веществ смеси псевдобемита и гидраргиллита приводит к снижению ароматизирующей активности никельсодержащего цеолита типа пентасил и повышению выхода целевого продукта. Важной особенностью при этом является то, что уменьшения в катализате концентрации высокооктановых компонентов – изоалканов, не происходит, что позволяет получать бензин с высоким октановым числом.

Литература:

- [1] Величина Л.М., Восмеригова Л.Н., Коробицына Л.Л., Канашевич Д.А., Восмеригов А.В., Абдиусупов Г.Г. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2016. № 1. С. 13.
- [2] Катаев А.Н., Бекмухамедов Г.Э., Егорова С.Р., Ламберов А.А., Нестеров О.Н. // Вестник Казанского технологического университета. 2009. № 4. С. 62.
- [3] Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. - М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. 288 с.

Получение моторных топлив из попутного нефтяного газа

Яковенко Р.Е.¹, Савостьянов А.П.¹, Нарочный Г.Б.¹, Митченко С.А.^{1,2}

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

2 - Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, Украина
jakovenko@lenta.ru

В настоящее время крайне актуальна проблема утилизации попутного нефтяного газа (ПНГ), так как его сжигаемые объемы в Российской Федерации, по разным оценкам, достигают 20-50 млрд. м³/год. Решение этой проблемы возможно путем переработки ПНГ в жидкие углеводороды по технологии Gas-to-liquids (GTL) [1,2].

В докладе будут представлены результаты испытаний полноциклового пилотного комплекса конверсии ПНГ в синтетические моторные топлива.

Комплекс включает стадии: очистку газа от сернистых соединений, предриформинг ПНГ, основной риформинг, охлаждение и осушку синтез-газа, синтез Фишера-Тропша (ФТ), разделение газообразных и жидких продуктов.

Для удаления углеводородов C₂₊ из ПНГ реализована низкотемпературная паровая конверсия при температуре 300-500 °С (стадия предриформинга) на никелевом катализаторе производства НИАП-Катализатор. Степень превращения углеводородов C₂₊ достигает 99 -100 %.

Получение синтез-газа с соотношением H₂:CO ≈ 2 осуществляли пароуглекислотной конверсией на катализаторе НИАП-03-01Ш при температуре 850-900 °С и давлении 2,0 МПа.

Полученный синтез-газ использовали для синтеза моторных топлив по методу Фишера-Тропша на бифункциональном катализаторе [3]. Синтез проводили в кожухотрубчатом реакторе, в котором тепло реакции отводится за счет фазового перехода воды в пар в межтрубном пространстве. Для интенсификации теплообмена и увеличения производительности бифункционального катализатора ФТ использовали циркуляцию газа, что позволило вести процесс при объемной скорости газа 1500 ч⁻¹. При температуре синтеза 240 °С и давлении 2,0 МПа степень превращения СО составила 88 %, а производительность по углеводородам C₅₊ - 180 кг/м³_{кат}·ч.

Полученная синтетическая нефть состоит на 60 % из бензиновой фракции и на 37 % - из дизельной фракции. Октановое число бензиновой и цетановое число дизельной фракций моторного топлива, определенные исследовательским методом, равны 92 и 48, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00078) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Литература:

- [1] Синева Л.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З.// Успехи химии. 2015. Т. 11. № 84. С. 1176–1189.
- [2] David A. Wood A., Chikezie N. // Journal of Natural Gas Science and Engineering. 2012. V. 9. P. 196-208.
- [3] Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б. и др.// Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: технические науки. 2016. №3. С. 92-99.

Элементоалюмосиликаты – перспективные катализаторы для процесса ароматизации низших алканов

Восмерикова Л.Н.¹, Зайковский В.И.², Восмерилов А.В.¹

1 - Институт химии нефти СО РАН, Томск 2

- Институт катализа СО РАН, Новосибирск

lkplu@ipc.tsc.ru

Совершенствование существующих технологических процессов переработки природных углеводородных газов, повышения их эффективности и создание новых технологий невозможно без разработки и внедрения в практику катализаторов, обладающих высокой активностью и селективностью. Одними из таких катализаторов являются элементоалюмосиликаты – типичные представители высококремнеземных цеолитов семейства пентасил со структурой типа MFI, которые благодаря своим уникальным свойствам находят широкое применение в процессах нефтепереработки и нефтехимии. Модифицирование катализаторов, приготовленных на основе цеолитов, или замена в их составе одного типа цеолита на другой, а также изоморфное замещение кремния или алюминия на другие элементы в решетке цеолита, может приводить к изменению кислотных и текстурных характеристик катализаторов. В результате становится возможным получение катализаторов с требуемыми каталитическими свойствами. В данной работе представлены результаты исследований по синтезу элементоалюмосиликатов, содержащих, наряду с атомами алюминия и кремния, атомы галлия и цинка, а также данные по их физико-химическим и каталитическим свойствам в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды.

Элементоалюмосиликаты (Э-АС) получали методом гидротермального синтеза с использованием гексаметилендиамина в качестве структурообразующей добавки и жидкого стекла в качестве источника кремния. Источниками Al, Ga и Zn служили водные растворы их азотнокислых солей.

Процесс превращения пропана в ароматические углеводороды проводили в стендовой установке проточного типа при атмосферном давлении, температуре реакции 450-600 °С и объемной скорости подачи исходного сырья 500 ч⁻¹.

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронных микроскопах JEM-2010 и JEM-2200FS (JEOL Ltd.) с разрешением по решетке 0,14 и 0,1 нм, соответственно. Энергодисперсионные рентгеновские (EDX) спектры и элементные карты получали в сканирующей моде на приборе JEM-2200FS.

Исследования каталитических свойств Ga-и Zn-алюмосиликатов показали, что по общей (оцениваемой по степени превращения пропана) и ароматизирующей активности катализаторы отличаются друг от друга. На Ga-алюмосиликате образование целевого продукта – смеси ароматических углеводородов, происходит при температуре реакции 500 °С и выше. Побочные продукты представлены газообразными углеводородами – метаном и этаном, в незначительном количестве присутствуют водород и олефины C₂-C₄, а также непревращенный пропан. С ростом температуры процесса происходит увеличение степени превращения пропана и селективности образования ароматических углеводородов. При температуре реакции 550 °С конверсия и селективность образования ароматических углеводородов на образце 1,24 % Ga-АС достигают соответственно 95 и 53,3 %. Увеличение концентрации оксида галлия в катализаторе приводит к снижению его активности и селективности в процессе ароматизации пропана, а на образце 4,27 % Ga-АС при 550 °С селективность ароматических углеводородов составляет 45,7 % при конверсии пропана 87 %.

Образцы Zn-АС проявляют более низкую ароматизирующую активность по сравнению с галлоалюмосиликатами. Заметное образование ароматических углеводородов наблюдается при температуре реакции 550 °С и выше. Увеличение концентрации оксида цинка в катализаторе приводит к небольшому снижению конверсии пропана и росту селективности образования ароматических углеводородов. Так, на образце 2,16 % Zn-АС при 600 °С селективность образования ароматических углеводородов составляет 51,0 % при конверсии пропана 78 %, тогда как на катализаторе 0,81 % Zn-АС селективность образования целевого продукта не превышает 38 % при конверсии исходного сырья 91 %.

Исследования кислотных свойств полученных Э-АС показали, что природа вводимого металла оказывает влияние на распределение кислотных центров по силе и их концентрацию. Наиболее существенные различия для образцов наблюдаются в количестве слабых и сильных кислотных центров.

По данным электронной микроскопии частицы Ga-алюмосиликата имеют морфологию блочных кристаллов с размерами около 1 мкм, которые из-за своих размеров плохо просвечиваются электронным пучком. Вследствие этого снимки получали от краев крупных кристаллов, либо мелких частиц цеолита с размерами в несколько десятков нанометров (рис. 1а). Снимки ПЭМВР показали, что полосы решетки образца Ga-АС соответствуют структуре цеолита типа MFI и имеют однородный характер внутренней структуры цеолита и полное отсутствие инородных частиц.

По данным ТЕМ и EDX для катализатора Zn-АС обнаружены 2 вида частиц: 1 – кристаллы цеолита с размерами 1-3 мкм (преобладающая фракция) (рис. 1б); 2 – поликристаллические частицы в форме вытянутых эллипсоидов с размерами 100×500 нм (рис. 1в), по краям которых наблюдается их расщепление на тонкие фрагменты с толщиной около 20 нм, что указывает на внутреннее микроблочное строение «эллипсоидов» с упорядочением в одномерную текстуру, т.е. структура цеолита второго вида более дефектна. Несмотря на обнаруженные морфологические различия частиц образца Zn-АС, внутри частиц каждой из форм распределение элементов однородно.

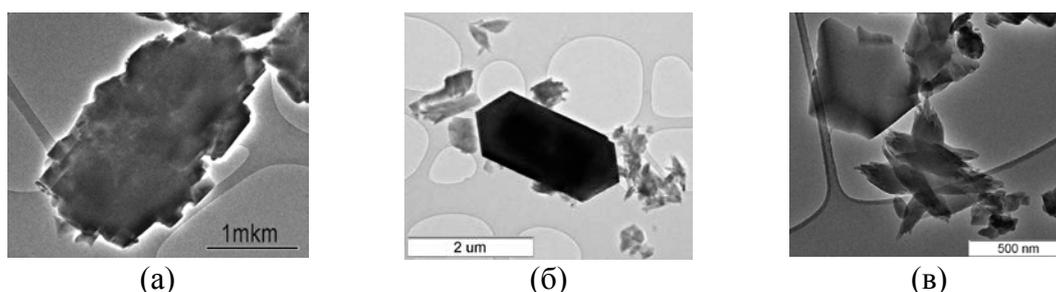


Рисунок 1. Микроснимки катализаторов: а – морфология частицы Ga-АС; б – кристалл цеолита и агрегаты мелких частиц Zn-АС; в – агрегированные частицы Zn-АС в форме эллипсоидов.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о высокой активности элементоалюмосиликатов в процессе превращения пропана в ароматические углеводороды, которая обусловлена своеобразием их физико-химических свойств и локализацией атомов промоторов в различных элементах цеолитной структуры.

Работа финансировалась в рамках проекта РФФИ № 15-33-51297.

Процессы каталитической полимеризации *in situ* для получения наполненных композиционных материалов на основе полиолефинов

Новокшенова Л.А., Кудинова О.И., Бревнов П.Н.

ФГБУН Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва
lnov@chph.ras.ru

Полимерные композиционные материалы на основе полиолефинов, совмещающие в себе свойства полимерных матриц и функциональных наполнителей, находят широкое применение во многих современных промышленных областях. Снижение размера частиц наполнителей до наноуровня позволяет уже при низких степенях наполнения получать композиты с уникальными комплексами новых функциональных свойств. Преодоление агрегации частиц наполнителей (микронных и наноразмерных), обеспечение их диспергирования с равномерным распределением в полимерной матрице композита имеет первостепенное значение для максимальной реализации возможного уровня механических и функциональных свойств получаемых композитов.

Эффективным методом решения этих проблем является метод полимеризационного наполнения (полимеризации *in situ*), который был впервые предложен в ИХФ РАН для получения полиолефиновых композитов.

Согласно этому методу, синтез полиолефиновой матрицы осуществляется непосредственно на поверхности частиц наполнителя, активированной нанесенным катализатором полимеризации. К настоящему времени металлоорганические катализаторы практически всех типов использованы в процессах синтеза наполненных полиолефинов. Процесс состоит из двух основных стадий – каталитической активации поверхности наполнителя и последующей полимеризации мономера на поверхности частиц наполнителя. В результате матричный полимер образуется на частицах наполнителя в виде покрытия регулируемой толщины.

Рассмотрены особенности и возможности полимеризационного метода встраивания частиц дисперсных наполнителей (микронных и наноразмерных) в полиолефиновые матрицы с низким и сверхвысоким содержанием наполнителей.

Одним из наиболее эффективных направлений применения полимеризационной технологии является введение наполнителей в сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ).

Сверхвысокая молекулярная масса этого инженерного термопласта определяет комплекс уникальных физико-механических свойств, резко отличающихся от свойств других марок полиэтилена. Благодаря сочетанию таких свойств, как износостойкость, стойкость к растрескиванию и ударным нагрузкам, морозостойкость, низкий коэффициент трения, а также способности сохранять эти свойства в широком интервале температур, СВМПЭ может применяться в экстремальных условиях эксплуатации в различных областях.

Введение неорганических наполнителей позволяет повысить ряд важных эксплуатационных характеристик СВМПЭ (жесткость, деформационную теплостойкость, износостойкость, барьерные свойства) при сохранении на высоком уровне остальных уникальных свойств этого полимера. Использование традиционного метода получения полимерных наполненных композитов – смешение компонентов в расплаве полимера практически затруднено в случае СВМПЭ из-за его высокой вязкости расплава.

Полимеризационная технология позволяет получать композиты на основе СВМПЭ как с низким, так и со сверхвысоким содержанием микронных и наноразмерных

наполнителей с равномерным распределением частиц в матрице, что заложено в самой технологии синтеза композитов.

На примере композитов со слоистыми наполнителями (слоистый силикат монтмориллонит, графитовые нанопластины) рассмотрены эффективность полимеризационного метода для эксфолиации на нанопластины и диспергирования на наноуровне частиц таких наполнителей в матрице, а также достигаемый уровень комплекса свойств (механических, динамических, барьерных, электрофизических, горючести и др.) получаемых конструкционных композиционных материалов с содержанием наполнителя всего несколько процентов.

Возможности полимеризационной технологии для получения сверхвысоконаполненных композитов исследованы на примере композитов на основе СВМПЭ и функциональных наполнителей разного типа, в том числе теплопроводящих, радиационнозащитных и др. (степень наполнения до 70-80 % об.). Сочетание матрицы из СВМПЭ и полимеризационной технологии введения в нее наполнителей обеспечивает при таких высоких наполнениях высокие функциональные свойства и необходимый уровень механических характеристик.

Как известно, природа переходного слоя на границе раздела фаз наполнитель/полимерная матрица влияет на механические свойства получаемых композитов. Применение для синтеза наполненных полиолефинов процесса двухстадийной последовательной полимеризации на поверхности каталитически активированных частиц наполнителя позволяет встраивать между поверхностью частиц наполнителя и полимерной матрицей промежуточный слой заданной природы и свойств. Например, создание таким полимеризационным методом промежуточного слоя определенной толщины из СВМПЭ между поверхностью частиц наполнителя и матрицей из полиэтилена средней молекулярной массы позволило существенно повысить пластическую деформацию и прочность при растяжении получаемых композитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (Соглашение № 14.607.21.0139 о предоставлении субсидии, уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI60715X0139).

Модель каталитического синтеза многослойных углеродных нанотрубок в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора

Кузнецов В.Л.^{1,2}, Рабинович О.С.³, Циценко (Блинова) А.Н.³,
Красников Д.В.^{1,2}, Мосеенков С.И.¹, Шмаков А.Н.^{1,2}, Просвирин И.П.¹, Калинин А.В.¹,

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 – Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь
kuznet@catalysis.ru

Уникальный набор механических, электрофизических и структурных характеристик позволяет рассматривать УНТ как один из наиболее перспективных материалов для использования в следующем поколении композиционных материалов, топливных элементов, суперконденсаторов, проводящих пленок и т.д. В течение первых 15-20 лет с момента начала активного исследования основным препятствием на пути широкого применения нанотрубок была их высокая себестоимость. Развитие методов синтеза УНТ в реакторах с псевдооживленным слоем позволило снизить цену многослойных нанотрубок (МУНТ) на несколько порядков до рубежа в несколько десятков долларов США за килограмм продукта. Однако переход от лабораторных установок к промышленным процессам оказался затруднен, в связи с ограниченными возможностями контроля свойств получаемого материала, что в свою очередь, было вызвано недостатком фундаментального понимания процесса роста нанотрубок. Синтез углеродных нанотрубок методом каталитического химического осаждения углерода из газовой фазы на поверхности металла (CCVD) является уникальным каталитическим процессом. Его особенностями являются:

- драматическое (до 400 раз) изменение объема каталитической системы, что приводит к существенным технологическим проблемам при организации синтеза и исследовании процесса
- образование на одной частице катализатора двух интерфейсов химических реакций. Первый отвечает за разложение углеродсодержащего субстрата второй – за встраивание углерода по связям «металл-углерод» и рост МУНТ
- обеспечение активной частицей транспорта углеродных атомов от первого интерфейса ко второму за счет концентрационного градиента.

В настоящем докладе представляются результаты работы исследователей из нескольких научных организаций, полученные в последние 5 лет, целью которой являлось создание физико-химической модели роста многослойных углеродных нанотрубок CCVD методом в реакторе с псевдооживленным слоем. Построение модели проводилось на основании данных о кинетике и эволюции катализатора в ходе реакции. С помощью комплекса физико-химических методов (*in situ* РФА на синхротронном излучении, КР-спектроскопия, *in situ* и *ex situ* ПЭМ, ЯМР в собственном поле ядер ⁵⁹Со, *in situ* РФЭС, ГХМС) было исследовано влияние состава катализатора, реакционных параметров на состав и динамику каталитической системы, а также на свойства получаемых нанотрубок. По итогам работы удалось выделить и охарактеризовать процессы, составляющие активацию катализатора. Установлено, что активным компонентом Fe-Co катализаторов является сплавная частица. Впервые показано последовательное восстановление сплавных частиц. Установлено, что именно скорость спекания металлических частиц контролирует рост нанотрубок. Проведено сравнение с однокомпонентными катализаторами, в результате которого показаны причины эффективности выбранного сплавного состава. Показано, что замена носителя влияет

как на протекание процессов активации, так и на свойства конечного продукта. Предложены механизмы наблюдаемых химических процессов. Выделено и систематически исследовано взаимодействие поверхности нанотрубок с этиленом, которое приводит к формированию латеральных отложений углерода на их поверхности. Исследовано влияние латеральных отложений углерода на свойства нанотрубок. Показано влияние состава активного компонента и его размера на дефектную структуру МУНТ.

На основании полученных данных построена феноменологическая нестационарная модель роста МУНТ в реакторе с псевдооживленным слоем, которая позволяет описать циклические режимы работы реактора с многократной его перезагрузкой и определить оптимальные условия (рис. 1) проведения процесса в зависимости от параметров реактора, природы катализатора и условий проведения процесса. В модели помимо процессов активации, стационарной работы и дезактивации катализаторов, учтены тепловой эффект образования МУНТ, приводящий к неизотермичности реактора, и образование латеральных углеродных отложений в результате пиролиза углеродсодержащего газа. Рассмотрены различные способы организации циклического синтеза МУНТ в реакторе с псевдооживленным слоем. Показано хорошее совпадение экспериментальных результатов, полученных на опытном полупромышленном реакторе синтеза МУНТ с псевдооживленным слоем, с модельными данными.

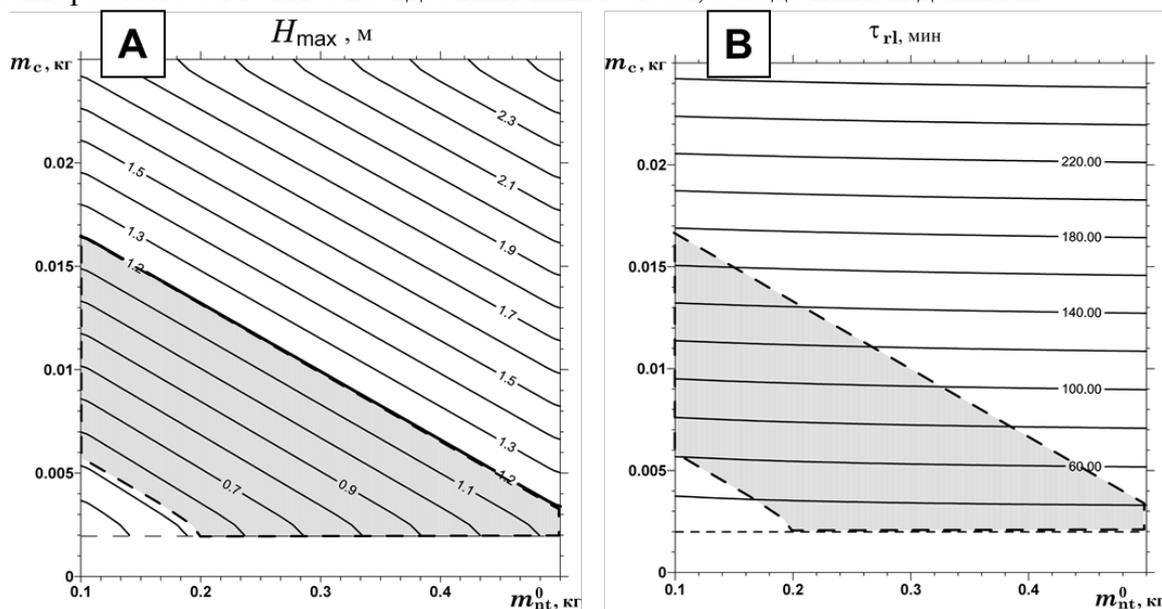


Рис. 1. Диаграммы «масса загрузки катализатора – масса исходных МУНТ», на которых отображены изолинии высоты слоя «нанотрубки-катализатор» в конце цикла (А) и его длительности (В). Критерием перегрузки являлось снижение конверсии этилена на выходе из реактора до 70 %. Области, удовлетворяющие оптимальным параметрам работы реактора (с массовой долей катализатора в продукте < 5%), выделены темным цветом

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ Бел_а 16-53-00146 и гранта БРФФИ Т16Р-088, программы повышения конкурентоспособности ТГУ, гранта СММ ИК СО РАН. Авторы благодарят Н.А. Рудину и А.В. Ищенко за проведение исследований методами СЭМ и ПЭМ.

Удаление закиси азота в производстве азотной кислоты

Исупова Л.А., Пинаева Л.Г., Сутормина Е.Ф., Иванова Ю.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

isupova@catalysis.ru

Производство азотной кислоты является одним из основных источников выбросов N_2O в атмосферу в химической промышленности. Так, при работе только одного агрегата УКЛ-7 в атмосферу выбрасывается около 450 т N_2O /год. Высокое озонразрушающее воздействие N_2O на атмосферу (в 300 раз превышающее действие CO_2) и наличие международных соглашений об ограничении выбросов этого газа ставят задачу разработки эффективных способов удаления закиси азота в производстве азотной кислоты.

Формирование закиси азота, как побочного продукта, происходит на каталитической стадии окисления аммиака до оксида азота (II), протекающей на платиноидных сетках. Анализ технологической схемы производства азотной кислоты, основными узлами которой являются реактор окисления аммиака, теплообменники, адсорбционная колонна и реактор селективного каталитического восстановления (СКВ) оксида азота (II), показывает, что имеется две возможности для организации процесса удаления закиси азота в существующей технологической схеме без добавления в нее дополнительного реактора. Это установка вторичного катализатора после пакета платиноидных сеток в реакторе окисления аммиака и установка вторичного катализатора после катализатора СКВ в реакторе СКВ [1-2]. Эти подходы требуют разработки двух типов катализаторов (высокотемпературного и низкотемпературного), требования к которым определяются существенно различными условиями их работы (составом газов и температурой).

Так, вторичный высокотемпературный катализатор должен быть стабильным, не разлагать NO , не создавать высокий перепад давления и обеспечивать степень разложения закиси азота не менее 85% при температурах 860-920 °С, времени контакта $\tau=10^{-3}$ с и составе входящего газа ~ 2000 ppm N_2O , ~ 10% NO , ~6%, O_2 , ~ 15%, H_2O (состав газа после платиноидного пакета). Вторичный низкотемпературный катализатор должен обеспечивать степень разложения не менее 95% при температурах 250-300 °С и составе входящего газа ~ 1500-2000 ppm N_2O , ~ 200 ppm NO_x , ~ 2,5% O_2 ~0.5% H_2O (температура и состав газа после СКВ NO аммиаком на ванадийоксидном катализаторе, используемом в России).

2 типа катализаторов (высоко- и низкотемпературного) для разложения закиси азота в производстве азотной кислоты были разработаны в ИК СО РАН [3, 4].

Для разработки высокотемпературного катализатора в качестве активных каталитических систем были выбраны оксидные системы, со структурами перовскита, корунда и шпинели, содержащие 3 d катионы, характеризующиеся высокой стабильностью в реакционных условиях.

На примере оксидов со структурой перовскита, активных при высоких температурах, установлено, что скорость определяющая стадия реакции разложения закиси азота – стадия десорбции кислорода - может лимитироваться как собственно десорбцией (энергией связи кислорода), так и образованием на поверхности O_{2ads} . Так для манганитов лантана была выявлена зависимость активности катализаторов от наличия и количества в оксидах вакансий по кислороду, увеличивающих подвод кислорода к активному центру с образованием O_{2ads} и, соответственно, активность. [5,6]. Напротив, для замещенных ферритов лантана (характеризующихся высокой подвижностью кислорода), лимитирующей стадией является стадия десорбции

кислорода. В этом случае увеличению активности способствует формирование поверхностного композита (например, оксида со структурой слоистого перовскита) с меньшей энергией связи кислорода [7].

С учетом полученных результатов, были приготовлены массивные и нанесенные блочные высокотемпературные катализаторы разложения закиси азота на основе композитов, характеризующиеся высокой активностью [7-9].

Разработанные высокотемпературные массивный (на основе композита Ln-Fe-O) и нанесенный (на основе Fe₂O₃) блочные катализаторы с однонаправленными каналами и плотностью ~ 200 spci обеспечивают необходимую степень разложения закиси в условиях пилотной установки окисления аммиака, соответствующих условиям промышленного агрегата АК-72 [3].

Для разработки низкотемпературного катализатора разложения закиси азота в качестве базового использовали оксид кобальта со структурой шпинели. Введением замещающих и модифицирующих поверхность катионов обеспечено повышение активности за счет снижения температуры десорбции кислорода, свидетельствующее о понижении энергии связи кислорода. Полученные катализаторы в модельных смесях (закись азота + аргон) обеспечивали 100% степень превращения уже при 250 °С, а в реальных смесях (закись азота+ кислород+вода) – при 300 °С. В соответствии с расчетами, катализатор с размером гранул 3-5 мм и высотой слоя ~ 40 см, помещенный после катализатора СКВ, может обеспечить 95% степень разложения закиси азота в условиях процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО России.

Литература:

- [1] Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Schöffel K., Moulijn J.A. // Appl. Catal. B: Environ, 44 (2003) 117-151.
- [2] M.C.E. Groves, A. Sasonow //Journal of Integrative Environmental Sciences №S1, 7 (2010) 211-222.
- [3] Л.А.Исупова//Катализ в промышленности № 6 (2012) 52-59
- [4] Yu.A.Ivanova, D.V. Ivanov, V. A. Chumachenko, L.A. Isupova, A.S. Noskov.// Chemreactor, London, 2016.
- [5] D.V. Ivanov, L.G. Pinaeva, L.A. Isupova, I.P. Prosvirin, L.S. Dovlitova.//Cat. Letters. 2011. V. 141. №2. P.322-331.
- [6] D.V. Ivanov, L.G. Pinaeva, E.M. Sadovskaya, L.A. Isupova.//Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2016. – V.412. – P.34-38.
- [7] D.V. Ivanov, L.G. Pinaeva., L.A. Isupova., E.M. Sadovskaya, I.P. Prosvirin, E.Yu Gerasimov, I.S. Yakovleva.//Applied Catalysis A: General. 2013. V. 457. P. 42-51
- [8] L.G. Pinaeva, L.A.Isupova, I.P.Prosvirin, E.M.Sadovskaya, D.V. Ivanov, E.Yu.Gerasimov.//Catal Lett. 2013.V. 143. Issue 12. P 1294-1303.
- [9] L. Pinaeva, I. Prosvirin; L. Dovlitova; I. Danilova; E. Sadovskaya; L. Isupova //Catalysis Science and Technology, 2016, V. 6, 2150 – 2161;

Исследование каталитических свойств сложных оксидов $GdMn_xFe_{1-x}O_3$ в углекислотной конверсии природного газа

Шешко Т.Ф.¹, Серов Ю.М.¹, Крючкова Т.А.¹, Зимина В.Д.¹, Яфарова Л.В.², Зверева И.А.²

1 - Российский университет дружбы народов, Москва

2 - Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

tatyanakruchkova@mail.ru

Природный газ, содержащий высокие концентрации CO_2 и CH_4 , может быть использован для получения водорода и синтез-газа с помощью процесса углекислотной конверсии метана (УКМ). А перовскитоподобные структуры, благодаря своей высокой активности и стабильности, нашли применение как катализаторы высокотемпературных процессов.

Целью данной работы являлось исследование и сравнение каталитических свойств наноструктурированных перовскитоподобных ферритов и манганитов гадолиния, полученных по различным методикам, в условиях углекислотной конверсии метана.

Образцы сложных оксидов $GdFeO_3$, $GdMnO_3$, $GdMn_xFe_{1-x}O_3$ ($x=0,01, 0,05, 0,5$), были получены золь-гель и твердофазным синтезами. Комплекс физико-химических методов показал, что все образцы имеют структуру перовскита; оксиды, полученные золь-гель методом находятся в нанокристаллическом состоянии и представляют из себя пористые агломераты кристаллитов; «керамические» образцы - в микрокристаллическом состоянии. Сравнение свойств перовскитоподобных оксидов в условиях углекислотной конверсии метана показало, что образцы сложных оксидов (как ферритов, так и манганитов), синтезированные с помощью золь-гель технологии, обладают более высокими каталитическими характеристиками и менее подвержены зауглероживанию по сравнению с «керамическими» образцами, что, вероятно, обусловлено различиями в морфологии частиц. Частичная или полная замена железа на марганец в анионной подрешетке несколько подавляла каталитическую активность сложных оксидов: и если на образцах $GdFeO_3$, $GdMn_{0,05}Fe_{0,95}O_3$ конверсии метана и диоксида углерода были соответственно сравнимы, то на $GdMnO_3$ наблюдались их минимальные значения. В тоже время, введение 5% марганца в феррит гадолиния приводило к изменению соотношения количеств образующихся CO и H_2 в пользу последнего. Определение селективностей процесса по водороду показало их возрастание в зависимости от доли марганца в следующей последовательности: $GdMnO_3 < GdMn_{0,5}Fe_{0,5}O_3 < GdMn_{0,01}Fe_{0,99}O_3 < GdFeO_3 < GdMn_{0,05}Fe_{0,95}O_3$. Значения E_a скоростей образования CO и H_2 на манганитах оказались ниже, чем на $GdFeO_3$, что может быть связано с уменьшением энергий связи $Me-CO$ и $Me-H_2$ при введении марганца в состав оксидов [1]. Вероятно, также как и в случае ферритов, образование поверхностных карбонатов идет на атомах Gd^{3+} , а формирование атомарного водорода и CH_x -радикалов протекает на атомах Mn^{3+} , которые менее активны, чем Fe^{3+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 14-03-00940 А, № 16-33-0097 мол_а) и Фонда содействия малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «У.М.Н.И.К.» (договор № 7048ГУ/2015 от 03.08.2015).

Литература:

[1] Keith P.C. Oil Gas J., 1946, v. 45, p. 102.

Новые аспекты низкотемпературного каталитического гидрирования, диспропорционирования и восстановления хлорсиланов для производства поликремния

Воротынцев А.В., Петухов А.Н., Коперсак И.Ю., Воротынцев В.М.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева", Нижний Новгород
an.vorotyntsev@gmail.com

В настоящее время в связи с развитием солнечной энергетики растет производство высокочистого поли и монокристаллического кремния, и существует очевидная потребность снижения его себестоимости, а также увеличения промышленной и экологической безопасности его производства.

Основным технологическим процессом получения поликристаллического кремния является гидрохлорирование технического кремния до трихлорсилана, его выделение из парогазовой смеси с последующим водородным восстановлением трихлорсилана до поликристаллического кремния. Примерно 80% мирового производства кремния выпускают по этой технологии. В то же время при осуществлении процесса образуется довольно значительное количество побочного продукта - тетрахлорида кремния. Суммарно на 1 т поликристаллического кремния в качестве побочного продукта образуется до 16 т тетрахлорида кремния, который в настоящее время не находит широкого применения в промышленности и складывается на производственных площадях предприятий производителей. Таким образом, сегодня достаточно остро стоит вопрос об утилизации попутно получаемого тетрахлорида кремния и возврата его в технологический процесс. Основным методом конверсии тетрахлорида кремния является термическое восстановление, которое характеризуется повышенным энергопотреблением. В связи с этим, уменьшение температуры процесса и увеличение степени конверсии, которое может решаться с помощью применения каталитических процессов, является базовым инновационным путем совершенствования традиционного производства поликристаллического кремния с целью уменьшения его себестоимости. Снижение стоимости кремния и повышение экологичности его производства способствует не только развитию микро- и нанoeлектроники, но и дает импульс развитию фотовольтаики (солнечной энергетики), поскольку основным сдерживающим фактором ее развития является стоимость солнечных элементов, которые изготавливаются из кремния.

В работе рассмотрены прикладные и фундаментальные аспекты, связанные с синтезом и физико-химическим изучением катализаторов в реакциях диспропорционирования, гидрирования и восстановления хлорсиланов современными методами инструментального анализа, выявление кинетических зависимостей основных реакций, а также возможность прогнозирования и быстрого скрининга каталитических систем. Рассмотрены новые инженеринговые решения реализации всего процесса получения моно- и поликристаллического кремния, начиная со стадии гидрохлорирования технического кремния до трихлорсилана, до получения целевого продукта.

Применение методики прогнозирования каталитической активности, на основе мультиплетной теории гетерогенного катализа и DFT расчетов позволило реализовать процесс каталитического восстановления тетрахлорида кремния водородом и получать высокочистые кремниевые нанопорошки (рис. 1).

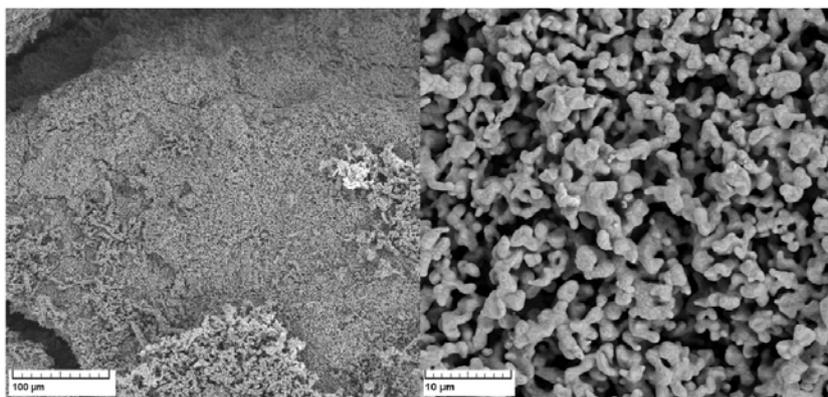


Рис. 1. Микрофотография полученного нанопорошка кремния

В качестве катализатора был использован модифицированный хлорида никеля с высокоразвитой пористой поверхностью (табл. 1) [2].

Таблица 1. Поверхностные характеристики модифицированного хлорида никеля

Catalyst	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$V_p, \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$	$d_{\text{ВЖН}}^{\text{Ads}}, \text{nm}$	$d_{\text{ВЖН}}^{\text{Des}}, \text{nm}$
m-NiCl ₂	312.4	0.62	14.3	9.7

Введение катализатора в реакцию позволило снизить температуру реакции с 1200 °С до 350 °С и достичь высокой конверсии по тетрахлоиду кремния (~ 99,97 %), по сравнению с аналогами (конверсия не более 35 %). Результаты показывают, что модифицированная поверхность хлорида никеля играет важную роль в снижении энергии активации путем генерации молекул дихлорсилиленов.

Для модернизации процесса диспропорционирования трихлорсилана был проведен скрининг различных типов анионообменных смол модифицированных ионными жидкостями для их применения в качестве катализаторов. Показано что импегрирование ионной жидкости в матрицу анионообменных смол повышает их термостабильность и сильно влияет на селективность реакции.

Для прямого синтеза моносилана было проведено экспериментальное исследование процессов, протекающих в неравновесной плазме газового разряда в смеси тетрахлоида кремния с водородом и создание плазмохимической технологии получения материалов электронной техники в виде летучих соединений таких как силан, моно-, ди-, трихлорсилан, гексахлордисилан и октахлортрисилан. В качестве катализаторов были использованы различные материалы из которых были изготовлены электроды [2]. Показано, что материал электрода существенно влияет на состав хлорсиланов в газовой фазе на выходе из реактора, который может быть связан с высокой и в то же время различной каталитической активностью Cu, Ni, Nb, Zr и W в неравновесной плазме.

В работе предложена инновационная схема модернизации производства поли- и монокристаллического кремния с целью уменьшения его себестоимости и повышения экологической безопасности путем внедрения каталитических процессов и реализации рециклинга на всех стадиях производства.

Литература:

- [1] Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V., Sazanova T.S., Trubyanov M.M., Kopersak I.Y., Razov E.N., Vorotyntsev V.M.// Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 198. P. 334-346
 [2] Vorotyntsev A.V., Kornev R.A., Petukhov A.N., Razov E.N., Mochalov L.A., Trubyanov M.M., Vorotyntsev V.M.// RSC Advances. 2016. Accepted Manuscript. DOI: 10.1039/C6RA21023F

Новые наноразмерные металл-полимерные катализаторы трехфазного синтеза Фишера-Тропша

Хаджиев С.Н., Куликова М.В., Дементьева О.С., Иванцов М.И.

Институт нефтехимического синтеза им А.В. Топчиева РАН, Москва
m_krylova@ips.ac.ru

Синтез Фишера–Тропша (синтез углеводородов из СО и Н₂) – процесс, протекающий с выделением большого количества тепла. Проведение реакции в условия трехфазной системы позволяет сбалансировать тепловые эффекты и уменьшить диффузные ограничения. Уменьшение размера частиц твердой фазы суспензии заметно снижает склонность системы к расслоению и приводит к существенному увеличению удельной активности катализатора синтеза Фишера–Тропша. Оптимальное содержание металлического компонента в классических трехфазных системах, применяемых в синтезе Фишера–Тропша, не превышает 20%. Ультрадисперсные суспензии с такой концентрацией твердых частиц легко агломерируют. Проблема слипания активных металлсодержащих частиц, распределенных в дисперсионных средах, может быть решена введением поверхностно-активных веществ, ионогенных жидкостей и пр. Однако, эти способы оказываются неприемлемыми для приготовления суспензий катализаторов синтеза Фишера–Тропша, т.к. многие стабилизаторы имеют в своем составе компоненты, являющиеся каталитическими ядами. Возможное решение описанной проблемы – применение в качестве стабилизирующего компонента полимерных систем.

В данной работе систематически изучены наноразмерные металл-полимерные катализаторы трехфазного синтеза Фишера-Тропша двух типов.

1 тип каталитических систем. Катализаторы формируют непосредственно в дисперсионной среде сларри-реактора с добавлением синтетических полимеров разного состава. Установлено, что железосодержащие каталитические системы описанного состава проявили активность в синтеза жидких углеводородов из СО и Н₂. При этом наибольшей активностью в синтезе Фишера–Тропша отличался образец, содержащий в своем составе ПАН. Выход углеводородов С₅₊ в присутствии этого образца достигал 94 г/м³, что существенно выше выхода аналогичных продуктов, полученных на «чистом» образце, не содержащем полимерного компонента. Установлено, что введение в состав ультрадисперсных суспензий Fe–парафин полимерного компонента приводит к увеличению селективности в отношении образования целевого продукта синтеза – углеводородов С₅₊ – во всем изученном интервале температур.

Описанные системы были изучены комплексом физико-химических методов: ИК-Фурье спектроскопией, электронной микроскопией, динамическим рассеянием света и др. Установлено, что введение синтетических полимеров в состав железосодержащих ультрадисперсных каталитических систем синтеза Фишера–Тропша, применяемых в трехфазных сларри-реакторах, приводит к формированию более мелких частиц, размер которых зависит от используемого полимера. Введение полимера в состав катализатора приводило к изменению характера распределения дисперсной фазы: зарегистрированы упорядоченные структуры, представляющие собой частицы металла, образующие при взаимодействии с полимером подобие цепочек, полимер играет роль стабилизирующего агента и, иммобилизуя частицы металла, способствует их равномерному и упорядоченному распределению в дисперсионной среде.

2 тип каталитических систем. Разработан инновационный способ получения композиционных материалов, в которых наноразмерные частицы металлов (железа,

СЗ УД-34

кобальта) распределены в полисопряженных системах. Метод ИК-пиролиза полимерной матрицы позволяет получить системы с высокой дисперсностью металлических частиц. Катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов (магнитометрией *in situ*, электронной микроскопией, ИК-Фурье спектроскопией и др.) и установлено, что таким способом могут быть получены частицы размером 2-20 нм, устойчивые к окислению

Наноразмерные Fe и Co содержащие катализаторы этого типа проявили исключительно высокую активность в синтезе Фишера-Тропша: при конверсии CO, близкой к 90%, удельная активность образцов была на порядок выше, чем у традиционных катализаторов. Следует отметить, что катализаторы демонстрировали активность без предварительного восстановления, что делает эти системы весьма перспективными для промышленной реализации.

Изучение роли носителя (Co)MoS₂-катализаторов на селективность и активность в ГДО олеиновой кислоты

Варакин А.Н., Лыжова А.О., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», Самара
andrewvarakin@gmail.com

Альтернативой производству биодизеля, состоящего из метиловых эфиров жирных кислот, является процесс совместного гидрооблагораживания на уже существующих нефтеперерабатывающих предприятиях возобновляемого сырья (растительные масла, животные жиры, продуктов пиролиза отходов деревообрабатывающей промышленности) и нефтяных фракций [1].

ГДО кислородсодержащих соединений в возобновляемом сырье протекает сначала по пути гидрирования ненасыщенных двойных связей C=C, а затем происходит гидрогенолиз по трем возможным маршрутам: гидрирование с выделением воды, декарбосилированию или декарбонилированию (с выделением CO или CO₂). Селективность по каждому из маршрутов зависит от условий и состава катализатора. N- и O-содержащие соединения конкурируют в процессе сорбции на активных центрах с основными реагентами ГДС в процессе ГДО, т.е. проявляют ингибирующее влияние (Рис.1) [2].

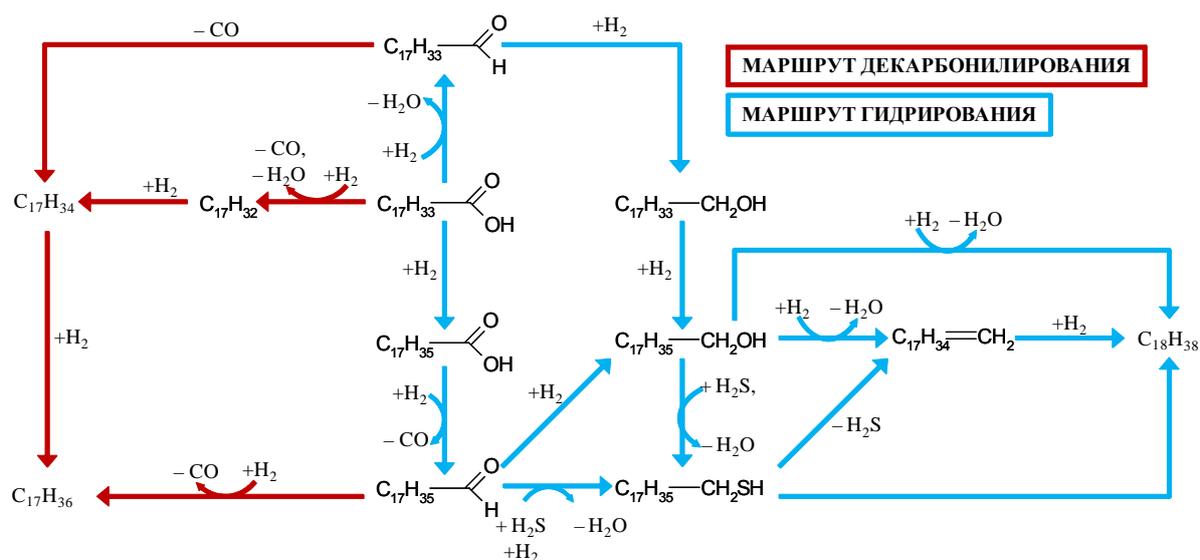


Рис.1 Схема реакции гидродеоксигенации олеиновой кислоты

Катализаторы на основе нанесенных сульфидов переходных металлов в ходе реакции ГДО растительного сырья быстро дезактивируются [3] за счет образования кокса на поверхности катализатора и отравления активных центров катализатора N- и P-содержащими компонентами биомассы. Все же основной причиной дезактивации считают именно образование отложений кокса, формирующегося на кислотных центрах и блокирующего поры носителя. Кокс образуется в результате реакций полимеризации и поликонденсации, скорость которых зависит как от природы соединений, условий процесса и от состава катализатора.

Целью данной работы являлся синтез катализатора, обладающего пониженным потреблением H_2 , высокой сопротивляемостью к образованию кокса, увеличенной селективностью к прямому гидрированию и пониженному образованию CO и CO_2 , т.е. подходящего для совместной гидропереработки нефтяных фракций и возобновляемого сырья

Для изучения влияния типа катализатора на активность и селективность в ГДО олеиновой кислоты (ОК), используемой в качестве модельного соединения триглицеридного возобновляемого сырья, в данной работе была синтезирована серия катализаторов: нанесенный промотированный $CoMoS_2/Al_2O_3$ и непромотированный MoS_2/Al_2O_3 катализаторы, катализатор MoS_2 , полученный путем удаления Al_2O_3 с помощью NF из катализатора MoS_2/Al_2O_3 . Катализаторы исследованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, ДТА-ТГА-ДТГ, РФЭС, ПЭМ ВР. Реакцию проводили в автоклаве при $300^\circ C$ и $P_{H_2} = 6.0$ МПа. В качестве сырья использовали 5% раствор олеиновой кислоты в толуоле.

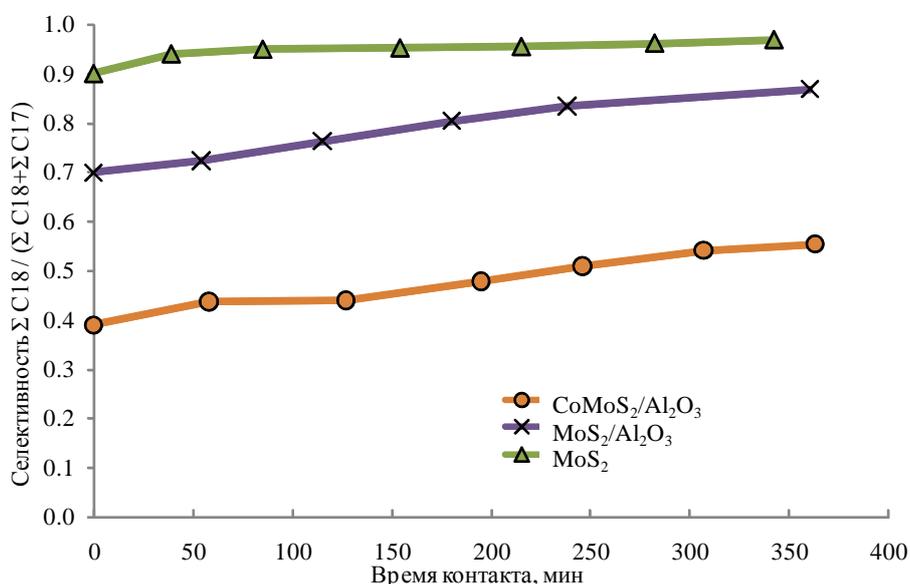


Рис.2 Зависимость селективности синтезированных катализаторов от времени контакта

Активность катализаторов уменьшается в ряду $CoMoS_2/Al_2O_3 > MoS_2/Al_2O_3 > MoS_2$. Показано, что нанесенный промотированный катализатор $CoMoS_2/Al_2O_3$ обладает наименьшей селективностью по маршруту гидрирования ОК (**Рис.2**). Непромотированный MoS_2/Al_2O_3 катализатор обладает селективностью равной 0,7-0,8. Катализатор MoS_2 полученный путем выщелачивания носителя, показал наивысшую селективность, близкую к 1,0, т.е. нацело гидрирует ОК без образования ингибиторов CO и CO_2 . Такой катализатор представляется перспективным для совместной гидропереработки триглицеридов и нефтяного углеводородного сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, Решение № 220, соглашение № 14.Z50.31.0038.

Литература:

- [1] J. Holgren, C. Glosling, G. Marinangell, T. // *Neftegaz. Tekhnol.* 2008. V.1. P.78.
- [2] A.A. Lappas, S. Bezergianni, I.A. Vasalos. // *Catalysis Today.* 2009. V. 145. P.55-62.
- [3] E. Furimsky, F.E. Massoth. // *Catal. Today.* 1999. V.52. P. 381-495.

Паровой крекинг тяжелой нефти в присутствии никель- и молибденсодержащих дисперсных катализаторов

Соснин Г.А.^{1,2}, Елецкий П.М.¹, Мироненко О.О.¹, Яковлев В.А.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

sosningleb@catalysis.ru

В связи с увеличением мировой потребности в моторных топливах существенно возрастает необходимость использования в нефтепереработке тяжелого нефтяного сырья (ТНС), включая тяжелые высокосернистые нефти, природные битумы, тяжелые остаточные нефтяные фракции (например, гудрон, мазут и т.д.). По мнению экспертов, более целесообразным (экономически выигрышным) способом предобработки тяжелых нефтей является их переработка в более легкую полусинтетическую нефть или в нефтепродукты вблизи места добычи, что снижает затраты на транспортировку; это подразумевает использование химических методов переработки, приводящих к снижению вязкости тяжелого нефтяного сырья.

Процессы, основанные на снижении содержания углерода в сырье (термический/термокаталитический крекинг), характеризуются меньшей ресурсоемкостью по сравнению с гидрогенизационными процессами, но приводят к снижению выхода ценных светлых фракций углеводородов. Тем не менее, водородные технологии требуют значительных капиталовложений, что стимулирует поиск иных технологических подходов к переработке ТНС без использования газообразного водорода. Возможной альтернативой использованию труднодоступного и дорогостоящего водорода является применение воды в качестве агента-ингибитора конденсации углеводородных радикалов в ходе термических процессов обработки сырья [1]. Одним из перспективных процессов в данном направлении является каталитический паровой крекинг – обработка тяжелого нефтяного сырья парами воды при температурах свыше 350 °С. Целью данной работы является сравнение Ni, Mo и модифицированных молибденсодержащих дисперсных катализаторов в процессе каталитического парового крекинга тяжелой нефти.

В качестве сырья для каталитического парового крекинга была использована тяжелая нефть (Респ. Татарстан) с высоким содержанием серы (4.3 %), плотностью 0,96 г/см³ и вязкостью (при 25°С) 2825 мм²/с. В исходной нефти отсутствуют фракции с $T_{кип} < 200$ °С, содержатся 21 вес. % фракций с $T_{кип} = 200–350$ °С, 31 % с $T_{кип} = 350–500$ °С и 48% высококипящих фракций с $T_{кип} > 500$ °С.

Исследование процесса парового крекинга ТН проводили с использованием автоклавной установки производства фирмы Parker (США) при 425 °С при соотношении воды к сырью 0,3 : 1 и перемешивании с частотой вращения 1000 об/мин в реакторе объемом 1 л. Сравнение эффективности катализаторов проводили по совокупности показателей: выходу жидких, твердых и газообразных продуктов, фракционному составу, вязкости и плотности жидких продуктов и соотношению Н : С, содержанию серы в последних.

Основные результаты представлены в таблице 1, из которых видно, что при увеличении содержания дисперсного Ni - катализатора выход жидких продуктов постепенно снижается с увеличением выхода кокса и небольшим увеличением выхода газообразных продуктов. При этом, в случае экспериментов, где содержание Ni не превышает 1,0 %, выход светлых продуктов остается постоянным и составляет 50 мас. %. Таким образом, использование дисперсного катализатора на основе Ni приводит к увеличению соотношения Н : С в жидких продуктах парового крекинга ТН.

СЗ УД-36

При этом, использование избыточного количества катализатора способствует увеличению выхода кокса и газообразных продуктов без значительного роста соотношения Н : С.

Таблица 1 - Выход продуктов парового крекинга ТН в присутствии Ni-, Mo-

1 – Исходная тяжелая нефть

2 – Паровой крекинг без катализатора

3 – Выход кокса с учетом зольности

Показатель	Выход мас. %							
	ТН ¹	ПК ²	Ni, мас. %			Mo, мас. %		2% Mo 0,66% Ni
			0,3	1,0	2,0	1,0	2,0	
Светлые фракции ($T_{кип} < 350\text{ }^{\circ}\text{C}$)	21	50	50	50	46	51	51	50
Синтетическая нефть ($T_{кип} < 500\text{ }^{\circ}\text{C}$)	52	64	63	61	59	64	66	63
Полусинтетическая нефть (жидкие продукты суммарно)	100	82	81	77	76	81	82	81
Кокс ³	–	7	8	11	13	8	8	10
Газ	–	2	2	3	4	3	3	3
Баланс	100	91	93	91	93	92	93	94
Соотношение Н : С в жидких продуктах	1,74	1,64	1,68	1,67	1,69	1,64	1,70	1,70
Содержание S в жидких продуктах, мас. %	4,3	3,3	3,2	3,0	2,9	3,1	2,8	3,1

При увеличении содержания дисперсного молибденсодержащего катализатора в процессе каталитического парового крекинга приводит к увеличению отношения Н : С в жидких продуктах, без увеличения выхода продуктов уплотнения. Использование 1 и 2% молибденсодержащего катализатора приводит к получению выхода светлых продуктов на уровне 51% с выходом синтетической нефти на уровне 65%, что больше, чем в случае никельсодержащих катализаторов, при меньшем выходе кокса и с меньшим содержанием серы в жидких продуктах.

В случае проведения процесса каталитического парового крекинга в присутствии Mo-Ni-содержащего дисперсного катализатора (последовательный ввод в ТН предшественников активного компонента) по сравнению с процессом КПК в присутствии 2% молибдена не наблюдается улучшения свойств продуктов, при этом выход кокса увеличивается до 10 мас. %.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект №15-13-00106).

Литература:

[1] Pat. Appl. US. 20130015100. Оpubл. 2013.

Гетерогенные катализаторы Фентона на основе Fe-силикалита-1 для выделения радиокобальта из хелатов с ЭДТА

Сашкина К.А.^{1,2}, Полухин А.В.¹, Лабко В.С.³, Аюпов А.Б.¹, Лысиков А.И.^{1,2},
Рудина Н.А.¹, Пархомчук Е.В.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»,
НАН Беларусь, Минск, Республика Беларусь

sashkina_kseniya@mail.ru

Ключевой экологической и экономической задачей обращения с жидкими радиоактивными отходами (ЖРО) на атомных электростанциях (АЭС) является их превращение в твердые радиоактивные отходы минимального объема для последующей передачи на долговременное хранение. Стоимость долговременного хранения твердых радиоактивных отходов (ТРО) составляет более 75000 руб/м³ [1].

Для дезактивации оборудования на атомных электростанциях используют этилендиаминтетрауксусную (ЭДТА), оксиэтилидендифосфоновую (ОЭДФ), щавелевую и лимонную кислоты, образующие прочные водорастворимые комплексы с ионами радиоактивных металлов, сорбция и осаждение в виде гидроксидов которых затруднены. Одной из наиболее трудных задач очистки жидких радиоактивных отходов является удаление ⁶⁰Со, который образует с ЭДТА очень прочные хелатные соединения, константы стабильности комплексов ⁶⁰Со(II) и ⁶⁰Со(III) с ЭДТА составляют 10¹⁶ и 10⁴⁰. Концентрирование радионуклидов из жидких радиоактивных отходов значительно упрощается после разрушения металлорганических комплексов.

Известны различные методы разрушения комплексов, основанные на химическом [2] и электрохимическом окислении комплексонатов [3]. Особое внимание привлекают экологически чистые передовые окислительные технологии, основанные на генерировании $\dot{O}H$ -радикалов, которые позволяют проводить полное окисление ЭДТА: фотокаталитическое окисление [4], озонирование [5], окисление в гомогенной системе Фентона и фото-Фентона [6].

Мы предлагаем новый метод удаления радиокобальта из хелатов с ЭДТА [7,8], основанный на каталитическом окислении ЭДТА в гетерогенной системе Фентона Fe-силикалит-1/H₂O₂ при комнатной температуре, с последующим выделением радиокобальта в виде осадка Co(OH)₂ (рисунок 1).

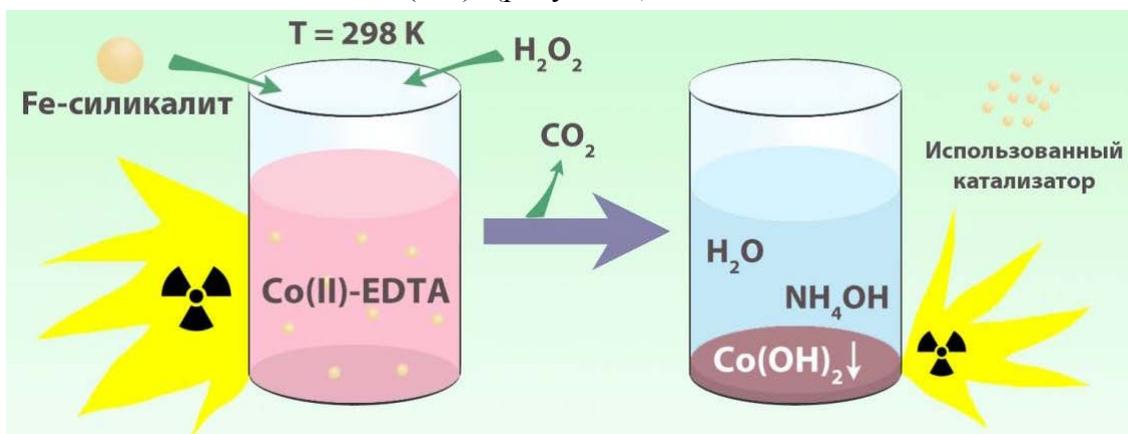


Рисунок 1. Схема выделения радиокобальта из комплексов с ЭДТА.

В рамках исследования были синтезированы гетерогенные катализаторы Фентона на основе кристаллов Fe-силикалита-1 различного размера (нанокристаллы – 180 нм и

микрокристаллы – 5 мкм). Часть катализаторов была активирована с помощью обработки щавелевой кислотой с последующей сушкой и прокаливанием. Материалы были охарактеризованы методами динамического рассеяния света, рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции аргона и азота. Каталитические свойства образцов были изучены в процессах глубокого окисления ЭДТА и выделения ^{60}Co из хелатов с ЭДТА при комнатной температуре. Исследование эффекта кислотной активации на состояние активных центров, активность и стабильность образцов Fe-силикалита-1 с различным размером кристаллов было проведено с применением методов рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, электронной спектроскопии диффузного отражения, термопрограммируемой десорбции аммиака, масс-спектрометрии и гамма-спектрометрии.

Все образцы Fe-силикалита-1 хорошо окристаллизованы, имеют большую удельную площадь поверхности БЭТ (400–520 м²/г). Нанокристаллы Fe-силикалита-1 имеют большую площадь поверхности мезопор (205–235 м²/г) и общий объем пор (0,65–0,70 см³/г) по сравнению с микрокристаллами (105–120 м²/г и 0,19–0,22 см³/г, соответственно).

Результаты первых экспериментов по удалению радиокобальта из хелатов с ЭДТА, проведенные в Объединенном институте энергетических и ядерных исследований – Сосны НАН Беларуси, представлены в Таблице 1. Величины адсорбции $^{60}\text{Co(II)}$ -ЭДТА находятся в пределах ошибки измерения. Эффективность удаления радиокобальта при использовании нано- и микрокристаллов Fe-силикалита составляет 27 и 15 %, соответственно. Двукратное увеличение эффективности удаления радиокобальта при использовании нанокристаллов связано с более эффективным использованием окислителя. Полное удаление радиокобальта может быть достигнуто при помощи постоянного дозированного поступления пероксида водорода в реактор [9].

Таблица 1. Эффективность удаления радиокобальта.

Скат = 20 г/л, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,0 \text{ M}$, $[\text{Co(II)-EDTA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$, $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Fe-силикалит прокаленный	Окислительный эксперимент			Холостой эксперимент		
	Радиоактивность, Бк		Удаление ^{60}Co , %	Радиоактивность, Бк		Удаление кобальта, ^{60}Co , %
	До	После		До	После	
Микрокристаллы	1848±37	1566±136	15±9	1725±82	1794±48	0
Нанокристаллы	1937±88	1421±155	27±12			

Литература:

- [1] Шматко Сергей Иванович. Гидротермальная переработка кубовых остатков АЭС. Автореф. дис. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук: 05.14.03. – Москва. – 2007. – С. 21.
- [2] Chang, H.-S., Korshin, G. V., Ferguson, J. F. Environ. Sci. Technol. – 2006. – V. 40. – I. 16. – P. 5089–5094.
- [3] Balaji, S., Kokovkin, V. V., Chung, S. J., Moon, I. S. Water Res. – 2007. – V. 41. – P. 1423–1432.
- [4] Madden, T. H., Datye, A. K., Fulton, M., Prairie, M. R., Majumdar, S. A., Stange, B. M. Environ. Sci. Technol. – 1997. – V. 31. – I. 12. – P. 3475–3481.
- [5] Sillanpää, M. E. T., Kurniawan, T. A., Lo, W.-h. Chemosphere. – 2011. – V. 83. – P. 1443–1460.
- [6] Pirkanniemi, K., Metsärinne, S., Sillanpää, M. J. Hazard. Mater. – 2007. – V. 147. – P. 556–561.
- [7] Kseniya A. Sashkina, Alexander V. Polukhin, Vera S. Labko, Artem B. Ayupov, Anton I. Lysikov, Ekaterina V. Parkhomchuk. Applied Catalysis B: Environmental. 185 (2016) 353–361.
- [8] Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Овчинников Д.А., Семейкина В.С. Патент РФ 2570510, заявка 30.04.2014, опубликован 10.12.2015.
- [9] Sörensen, M., Zurell, S., Frimmel, F.H. Acta hydrochim. hydrobiol. – 1998. – V. 26. – I. 2. – P. 109–115.

Особенности фазовых превращений Pt-Cu/C катализаторов с различной архитектурой наночастиц в процессе их термической обработки

Беленов С.В.¹, Прядченко В.В.¹, Табачкова Н.Ю.², Волочаев В.А.¹, Меньщиков В.С.¹, Срабионян В.В.¹, Шемет Д.Б.¹, Михейкин А.С.¹, Гутерман В.Е.¹

1 - Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

2 - Научно-исследовательский университет «МИСИС», Москва

serg1986chem@mail.ru

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) являются перспективными и экологически чистыми источниками электрической энергии с высокими КПД. Высокая стоимость и недостаточный срок службы таких устройств мешает их широкому внедрению. Одним из перспективных путей повышения активности платиносодержащих катализаторов для низкотемпературных топливных элементов является создание наночастиц с архитектурой оболочка-ядро, где в ядре содержится менее благородный компонент (Cu, Ni, Co, Cr), а платиновая оболочка обеспечивает высокую стабильность и активность материала [1-2]. Синтез таких материалов является сложной задачей из-за необходимости сформировать сплошную оболочку из платины, способную надежно защищать ядро от воздействия внешней среды. Поиск оптимальных способов синтеза возможен только при условии надежной идентификации архитектуры биметаллических наночастиц. Одним из широко распространенных методов исследования наноструктурных материалов является метод рентгеновской дифрактометрии [3]. Для двухкомпонентных наноструктурных материалов рентгеновская дифракция широко применяется не только для определения их фазового состава, но и в качестве оценочного метода при сравнении средних размеров кристаллитов и их распределения по размерам [4-5]. Известно, что постобработка, в том числе термообработка, платиносодержащих катализаторов может улучшать их функциональные свойства [6]. С другой стороны, в процессе термообработки наблюдается укрупнение наночастиц и уменьшения величины площади активной поверхности, что приводит к снижению функциональных характеристик катализатора. Это обуславливает необходимость выбора оптимальных условий термообработки.

Целью данной работы является поиск методики, позволяющей провести идентификацию архитектуры оболочка-ядро нанесенных на углерод биметаллических наночастиц Pt-Cu анализом дифракционных данных, полученных на лабораторном источнике рентгеновского излучения.

PtCu/C катализаторы были получены методом синтеза в жидкой фазе с использованием боргидрида натрия в качестве восстановителя [7-8]. Температурную обработку проводили с использованием печи ПТК-1,2-40 (НПП «Теплоприбор») в атмосфере аргона в диапазоне температур 250 – 350 °С. Порошковые рентгенограммы материалов регистрировали на дифрактометре ARL X'TRA с использованием $\text{CuK}\alpha$ – излучения ($\langle\lambda\rangle=0.15418$ нм). Измерения проводили в интервале углов 15 - 55 градусов с шагом 0.02 градуса и скоростью регистрации 2 градуса в минуту. Средний размер кристаллитов рассчитывали по формуле Шеррера, как это описано в [5]. Фотографии просвечивающей электронной микроскопии получали с помощью микроскопа JEM-2100 (JEOL, Japan) при напряжении 200 кВ и разрешении 0.2 нм. Для определения соотношения металлов в исследуемых Pt-Cu/C образцах использовался метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РФЛА) на спектрометре ARL OPTIM'X. Характеристика структуры синтезированных PtCu наночастиц проводилась

методом EXAFS на L₃- Pt и Cu K-краях (синхротронный центр BESSY II, станция μ Spot, Берлин) [9].

Установлено, что для Pt-Cu/C катализаторов с различной архитектурой наночастиц после термической обработки наблюдается уменьшение полуширины отражений на дифрактограммах, что свидетельствует об увеличении среднего размера металлических наночастиц, причем при увеличении температуры обработки размер частиц закономерно увеличивается от ≈ 2 до ≈ 11 нм (после обработки при 350 °С), что хорошо согласуется с литературными данными [6,10]. Было показано, что в диапазоне температур 280 – 300 °С происходит резкое уменьшение параметра кристаллической решетки (сдвиг максимумов отражения на порошковых дифрактограммах) для Pt_{0,8}Cu/C катализаторов со структурой оболочка-ядро. В тоже время для PtCu/C материалов со структурой твердого раствора в процессе термической обработки во всем изученном диапазоне сдвига максимумов на рентгенограммах не наблюдается. Результаты просвечивающей электронной микроскопии свидетельствуют о том, что термообработка нанесенных на углерод биметаллических Cu@Pt наночастиц в диапазоне температур 280 – 300 °С приводит к разрушению структуры оболочка-ядро, что может обуславливать уменьшение параметра кристаллической решетки, установленное методом рентгеновской дифрактометрии. Данные анализа EXAFS-спектроскопии также подтверждают трансформацию структуры оболочка-ядро в структуру твердого раствора в результате термической обработки Cu@Pt/C материала в том же диапазоне температур.

Таким образом, методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и EXAFS-спектроскопии показано, что при термической обработке нанесенных на высокодисперсный углеродный носитель биметаллических Pt-Cu наночастиц со структурой Pt-оболочка – Cu-ядро в интервале температур 280 - 300 °С происходит их превращение в наночастицы твердого раствора Pt-Cu. Такой переход сопровождается резким смещением максимума рентгенограмм в сторону больших значений 2 тета, обусловленным уменьшением параметра кристаллической решетки наночастиц. При термообработке близкого по составу материала, содержащего Pt-Cu наночастицы со структурой твердого раствора, подобного изменения положения максимума рентгенограмм и параметра кристаллической решетки не происходит. Работа выполнена при финансовой поддержке ГЗ № 13.3005.2017.ПЧ.

Литература:

- [1] Peng Z., Yang H. // Nano Today. 2009. V. 4. P. 143.
- [2] Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 191.
- [3] Гусев А.И. // Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит. 2005. 416 с.
- [4] Leontyev I.N., Kuriganova A.B., Leontyev N.G., Hennem L., Rakhmatullin A., Smirnova N.V., Dmitriev V. // RSC Advances. 2014. V. 4 P. 35959.
- [5] Langford J.I., Wilson A.J.C. // Journal of Applied Crystallography. 1978. V.11. P.102.
- [6] Cicero W.B. Bezerra, Lei Zhang, Hansan Liu et al.// Journal of Power Sources. 2007. V.173. P. 891.
- [7] Алексеенко А.А., Гутерман В.Е., Волочаев В.А., Беленов С.В. // Неорганические материалы. 2015. Т. 51. № 12. С. 1355.
- [8] Guterman V.E., Belenov S.V., Pakharev A.Yu., Min M., Tabachkova N.Yu., Mikheykina E.B., Vysochina L.L., Lastovina T.A. // International Journal of Hydrogen Energy. 2016. V.41. №3. P.1609.
- [9] Срабионян В.В., Прядченко В.В., Курзин А.А., Беленов С.В., Авакян Л.А., Гутерман В.Е., Бугаев Л.А. // Физика твердого тела. 2016. Т. 58. С. 730.
- [10] Xiong L., Manthiram A. // Journal of the Electrochemical Society. 2005. V. 152. P. A697.

Исследование закономерностей неокислительной активации метана в присутствии нанесённых металлических катализаторов

Виниченко Н.В.^{1,2}, Голинский Д.В.¹, Пашков В.В.¹, Белый А.С.^{1,2}, Кроль О.В.¹,
Затолокина Е.В.¹

1 - *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

2 - *Омский государственный технический университет, Омск*

ostanina_n@mail.ru

Метан (СН₄) является перспективным сырьём для нефтехимии. Однако, активация метана - одна из самых сложных задач химии, т.к. связи С-Н в молекуле СН₄ отличаются высокой прочностью и, как следствие, низкой реакционной способностью [1-3].

В данной работе в неокислительных условиях были изучены хемосорбционные свойства нанесённых монометаллических катализаторов (Me/Al₂O₃ и Me/SiO₂, где Me – Pt, Pd, Re, Ir) относительно метана. Установлено, что для серии образцов, приготовленных на основе оксида алюминия, количество хемосорбированного метана во всем диапазоне исследуемых температур больше, чем для образцов на основе оксида кремния.

Исследованы каталитические свойства данных образцов при умеренной температуре (550 °С) в реакции совместного превращения поверхностных СН_x-частиц с н-пентаном. Установлено, что для всей серии катализаторов Me/SiO₂ выход ароматических углеводородов (бензол, толуол) сравнительно низкий и составляет 0,9 - 5,9 %масс. Наибольший выход ароматических углеводородов наблюдается в присутствии катализаторов Pt/Al₂O₃ – 14,3 % масс.

Большое внимание уделено наиболее перспективному алюмоплатиновому катализатору: рассмотрено влияние разных предобработок образца, парциального давления водорода в системе, парциального давления метана, количества нанесённого металла и кислотности носителя на хемосорбцию и катализ.

Опыты по исследованию реакции совместного превращения поверхностных СН_x-частиц с н-пентаном в присутствии алюмоплатинового катализатора, проведённые с использованием стабильного изотопа метана (¹³СН₄), показали, что 43,1 % ароматических углеводородов содержат изотопный углерод (¹³С). Таким образом, в изучаемых условиях реакции наблюдается образование новых С-С связей при взаимодействии водорододефицитных частиц метана и н-пентана с последующим превращением образующегося промежуточного комплекса в ароматические углеводороды.

Физико-химические исследования образцов выполнены на базе Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН (ОмЦКП СО РАН).

Литература:

- [1] Арутюнов В.С. Окислительное превращение метана. - М.: Наука, 1998.- 361 с.
- [2] Koerts T., Deelen M.J.A.G., van Santen R.A. // J. Catal. 1992. 138. P. 101–114.
- [3] Xu Y., Bao X., Lin L. // J. Catal. 2003. 216. P. 386–395.

Деструкция высокомолекулярных компонентов природных битумов на мезопористом алюмосиликате

Свириденко Н.Н.¹, Кривцов Е.Б.¹, Головкин А.К.¹, Восмерилов А.В.¹, Аглиуллин М.Р.²
Кутепов Б.И.²

1 - Институт химии нефти СО РАН, Томск

2 - Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа
dark_Elf26@mail.ru

В последние годы в мире наблюдается значительное увеличение количества тяжелых нефтей и природных битумов, поступающих на переработку [1]. Проблема переработки тяжелых нефтей не является новой, однако по-прежнему остается актуальной. Сегодня на российских НПЗ нет приемлемых технологий переработки тяжелых нефтей и природных битумов: они смешиваются с легкой нефтью или дистиллятами и далее перерабатываются по стандартным схемам. В связи с этим широко ведутся исследования, направленные на создание новых технологий переработки тяжелого углеводородного сырья, такого как природные битумы [2].

Целью данной работы являлось получение дополнительного количества фракций моторных топлив и масляных дистиллятов за счет деструкции смол и асфальтенов битумов при крекинге в присутствии мезопористого катализатора, модифицированного НРП никеля.

В качестве объекта исследования взяты битумы Ашальчинского и Кармальского месторождений –высокосернистые битумы (4,7 и 3,7 %), с высоким содержанием высокомолекулярных соединений (более 30 % мас.) и отношением Н/С – 1,51 и 1,72 соответственно. По данным фракционного состава стоит отметить низкое содержания фракций, выкипающих до 360 °С, для ашальчинского битума – 32,5 %, для кармальского – 41,3 % мас.

В качестве катализатора был взят мезопористый алюмосиликат (МП) [3], а модификатором катализатора являлся наноразмерный порошок никеля (НРП) (табл. 1). Наличие мезопористой структуры в синтезированном алюмосиликате обеспечивает доступность его активных центров, расположенных в объеме, для крупных молекул смол и асфальтенов, где они подвергаются деструкции. Частицы металла никеля способствует диспропорционированию и перераспределению водорода от высокомолекулярных соединений к компонентам бензиновых и дизельных фракций. Количество модификатора (НРП Ni) катализатора варьировали от 0,5 до 5,0 % мас.

Таблица 1 – Характеристика катализатора и наноразмерного порошка никеля

Катализатор	Размер пор, нм	Удельная поверхность, м ² /г	Силикатный модуль	Средний размер частиц, нм
МП	50	600	20	-
НРП Ni		34,8		20,0

Крекинг битума проводился в автоклавах объемом 12 см³ при температуре 450 °С и продолжительности 100 минут в среде воздуха. Навеска каталитической системы составляла 5 % мас. относительно навески сырья.

Из рисунков 1а и 1б видно, что добавление мезопористого алюмосиликата, модифицированного никелем, значительно увеличивает выход светлых фракций. Так, для ашальчинского битума прирост бензиновых и дизельных фракций составил 29,6 %, а для кармальского битума – 20,2 % мас.

СЗ Удж-04

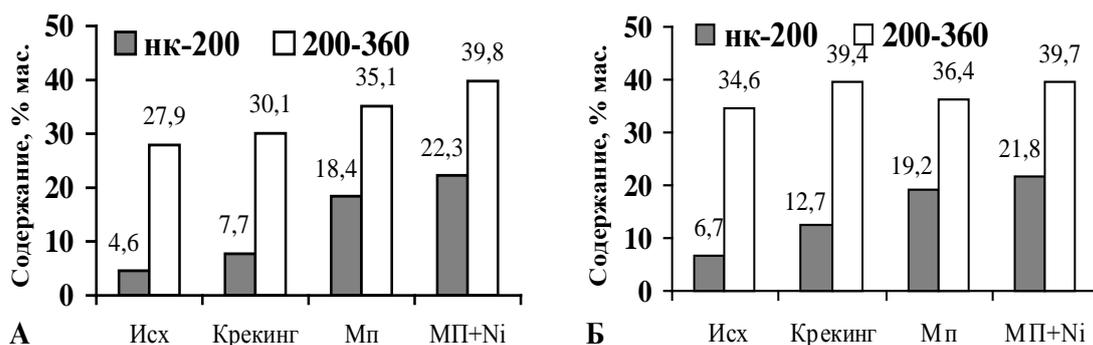


Рисунок 1. Фракционный состав исходных битумов и продуктов крекинга
А – ашальчинский битум, Б – кармальский битум.

Как видно из таблицы 2, при крекинге для обоих битумов отмечается преимущественное разрушение смол (27 % - для кармальского, 25 % - для ашальчинского) с образованием незначительного количества газа (1,0 – 1,8 %) и твердых продуктов «кокса» (1,8 – 2,0 %).

При крекинге битума в присутствии МП алюмосиликатного катализатора, модифицированного 0,5 % НРП Ni, выход газа составил 5,5 и 3,4 %, а выход кокса 1,1 и 2,1 % мас. для ашальчинского и кармальского битумов соответственно. Деструкция смол увеличилась по сравнению с крекингом и составила 51,5 % отн. для ашальчинского и 47,9 для кармальского битумов. При использовании каталитической системы – МП алюмосиликат с 0,5 % НРП Ni наблюдается прирост масляных компонентов более 7 % мас.

Таблица 2 – Компонентный состав продуктов крекинга битумов при термо- и каталитическом крекинге

Образец	Компонентный состав, % мас.				
	газ	масла	смолы	асфальтеныны	кокс
Ашальчинский битум	0	67,6	26,2	6,2	0
крекинг	1,0	70,2	19,7	7,3	1,8
крекинг с МП	5,0	71,4	14,6	5,1	3,9
крекинг с МП+0,5 Ni	5,5	75,5	12,7	5,2	1,1
Кармальский битум	0	70,3	24,5	5,2	0
крекинг	1,8	72,9	17,9	5,4	2,0
крекинг с МП	2,9	75,7	14,4	2,5	4,5
крекинг с МП+0,5 Ni	3,4	77,3	12,9	4,3	2,1

Таким образом, установлено, что присутствие мезопористого алюмосиликата при крекинге природных битумов позволяет получить дополнительные количества моторных топлив и масляных дистиллятов. Показано, что НРП никеля в катализаторе замедляет образование кокса и ускоряет образование газа.

Работа выполнена в рамках госзадания, проекта V.46.2.2

Литература:

- [1] Муслимов Р. Х., Романов Г. В., Каюкова Г. П. // Нефть. Газ. Новации. 2012. №. 2. С. 21–29.
- [2] Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Парунин П.Д., Семейкина В.С., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2015. № 9. С. 987–999.
- [3] Agliullin M.R., Grigor'eva N.G., Danilova I.G., Magaev O.V., Vodyankina O.V. // Kinitics and catalysis. 2015. V. 56. P. 501-508.

**Влияние соотношения Si/Al в исходном цеолите на свойства
получаемого дизельного топлива в процессе
гидроизодепарафинизации на Pd-ZSM-23/Al₂O₃**

Уваркина Д.Д., Пирютко Л.В., Климов О.В., Харитонов А.С., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
dina8908@gmail.com

Процесс изомеризации нашел широкое распространение в нефтепереработке: изомеризация легких углеводородов используется для увеличения октанового числа товарного бензина; изомеризация нефтяных дизельных фракций и биодизеля способствует снижению температуры помутнения и предельной температуры фильтруемости; изомеризация масляных фракций повышает их индекс вязкости и улучшает смазывающие свойства.

Изомеризация дизельных топлив проводится с использованием умеренного по кислотности носителя и активного металла. В зависимости от используемого металла различают депарафинизацию и гидроизодепарафинизацию. В гидроизодепарафинизации используется металл платиновой группы, в связи с этим отмечается основной недостаток процесса – необходимость предварительной глубокой гидроочистки сырья, но большое преимущество процесса по сравнению с депарафинизацией в высоких выходах стабильного продукта с улучшенными характеристиками и небольшими потерями цетанового индекса и цетанового числа.

В ходе работы нами были исследованы свойства дизельных фракций, получаемых в процессе гидроизодепарафинизации на Pd-ZSM-23/Al₂O₃.

Известно, что на кислотные характеристики катализатора оказывает влияние соотношение кремния к алюминию в исходном цеолите. В связи с этим интерес в данной работе проявлен к изучению влияния соотношения Si/Al в исходном цеолите на особенности поведения образцов гранулированного катализатора в гидроизодепарафинизации дизельного топлива.

Носители были приготовлены из двух порошков цеолита (с соотношением Si/Al равным 40 и 60 соответственно) и порошка гидроксида алюминия производства Ишимбайского завода катализаторов КНТ-групп, пептизированных раствором азотной кислоты. Сечение носителей – 4-х листник. Образцы катализаторов были приготовлены методом пропитки по влагоемкости цеолитсодержащих носителей раствором аммиачного комплекса нитрата палладия. Содержание палладия в образцах составляет 0,5 мас. %.

Образцы катализаторов и носителей были исследованы физико-химическими методами: химическим анализом для определения содержания палладия, просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения, температурно-программируемой десорбцией аммиака, низкотемпературной адсорбцией азота.

Увеличение соотношения Si/Al в исходном цеолите приводит к уменьшению количеству поглощаемого образцом катализатора аммиака, что свидетельствует об уменьшении концентрации кислотных центров на его поверхности. Из данных низкотемпературной адсорбции азота видно, что увеличение соотношения Si/Al в исходном цеолите приводит к уменьшению общей удельной поверхности, поверхности и объема микропор катализатора, при этом увеличивается средний диаметр пор.

Все образцы катализаторов были протестированы в процессе гидроизодепарафинизации в реакторе проточного типа. Внутренний диаметр реактора составляет 18 мм, загрузка гранул катализатора составляла 7 грамм. Катализатор разбавляли карбидом кремния.

Испытания проводились при следующих условиях: температура от 280 до 360 °С с шаговым переходом в 10°С, давление – 3,6 МПа, расход сырья – 2ч⁻¹, объемное соотношение водород: сырье – 500. Проводилась предварительная активация палладия в токе водорода при рабочем давлении и температуре 400°С.

Газовые и жидкие пробы анализировали на ГХ Хромос для определения фракционного состава и содержания алканов нормального строения (н-А). На АТФ-1 проводили определение предельной температуры фильтруемости (ПТФ), на ЛАЗ-М измеряли температуры помутнения и застывания. Вискозиметр Штабингера использовали для определения кинематической вязкости и плотности, а на ВЭЖХ определяли содержание ароматических углеводородов (АУ).

Анализ продуктов гидроизодепарафинизации показал, что в процессе получается дизельное топливо с улучшенными низкотемпературными свойствами. Температура процесса, при которой получается продукт с ПТФ=-34°С, для образца с Si/Al=40 составляет 310°, а для образца с Si/Al=60 - 340°С. При этом содержанием АУ (рис. 1) для образца с Si/Al=60 примерно в 2 раза меньше. Увеличение температуры процесса приводит к увеличению содержания АУ в продукте для двух исследуемых катализаторов. Выход легких углеводородов для образца с Si/Al=60 меньше, по сравнению с Si/Al=40. Плотность продукта (рис. 2), получаемого при использовании носителя с Si/Al=40, выше, чем при использовании носителя с Si/Al=60. Это объясняется наличием большего количества АУ на фоне небольшой концентрации н-А. Значения вязкости при этом близки (рис. 2).

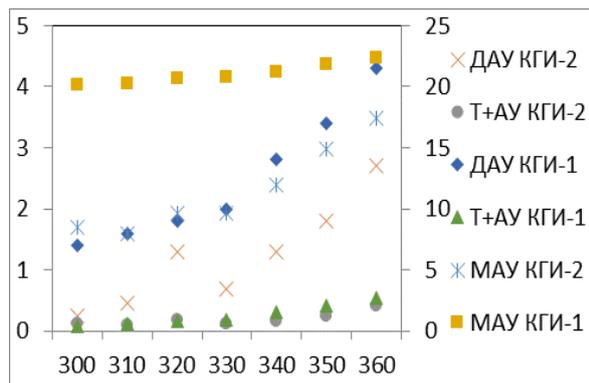


Рисунок 1 – Содержание моноароматических (МАУ), диароматических (ДАУ) и полиароматических (Т+АУ) углеводородов в продуктах гидроизодепарафинизации на катализаторах КГИ-1 (Si/Al=40) и КГИ-2 (Si/Al=60)

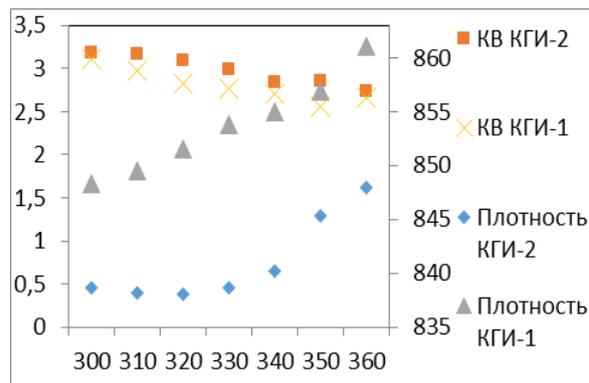


Рисунок 2 – Кинематическая вязкость (КВ) при 40°С и плотность при 15°С продуктов гидроизодепарафинизации на катализаторах КГИ-1 (Si/Al=40) и КГИ-2 (Si/Al=60)

Из полученных результатов можно сделать следующий вывод, что использование в приготовлении носителя и катализатора цеолита с соотношением Si/Al=40 приводит к снижению низкотемпературных характеристик исходного сырья при более низкой температуре процесса, однако предварительная стабилизация катализатора требует большего количества времени и гидрирование ароматических углеводородов на данном образце протекает слабо. В тоже время образец с соотношением Si/Al=60 в исходном цеолите позволяет получать стабильный продукт с высоким выходом и с небольшим содержанием ароматических углеводородов.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФГУБН ИК СО РАН на 2017-2020 гг. (проект базового бюджетного финансирования № V.46 «Разработка катализаторов для конверсии сложных смесей жидких углеводородов природного происхождения в высококачественные моторные топлива», приоритетное направление V.46 Программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 гг.)

Использование триметаллических NiCoMoS катализаторов в совместной гидроочистке растительного и нефтяного сырья

Коклюхин А.С., Можаяев А.В., Сальников В.А., Никульшин П.А.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», Самара
koklyuhin@yandex.ru

Сегодня активно ведутся исследования по разработке технологий получения моторных топлив из возобновляемого углеводородного сырья. Промышленное получение биодизеля осуществляется путем переработки триглицеридов жирных кислот переэтерификацией с получением метиловых (этиловых) эфиров жирных кислот, либо гидродеоксигенацией (ГДО) с получением биодизеля углеводородного состава. Данные способы производства требует введения новых производственных мощностей, что повышает себестоимость получаемого биотоплива. Альтернативным решением поставленной задачи является процесс совместного гидрооблагораживания возобновляемого сырья и нефтяных фракций с его осуществлением на действующих нефтеперерабатывающих заводах [1-2].

Вовлечение растительного сырья в гидропереработку может существенно ингибировать целевые реакции процесса гидроочистки. Разработка сульфидных катализаторов, обладающих высокой активностью в реакциях гидродесульфуризации (ГДС) и ГДО, а также стабильностью в процессе совместной гидропереработки растительного и нефтяного сырья, является актуальной задачей. Целью работы являлось исследование каталитических свойств триметаллического NiCoMoS катализатора в совместной гидроочистке растительного и нефтяного сырья.

Триметаллические катализаторы были синтезированы на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$, гидроксокарбоната никеля и лимонной кислоты [3] с использованием разных типов носителей (Al_2O_3 , SiO_2 и SBA-15). В качестве образцов сравнения использовались биметаллические NiMoS/ Al_2O_3 и CoMoS/ Al_2O_3 катализаторы, синтезированные на основе Ni(Co)Mo₆ГПС структуры Андерсона, а также цитрата Ni (Co) и $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

Полученные образцы исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Каталитические свойства исследовали в гидроочистке модельных смесей, состоящих из дибензотиофена, нафталина и ингибитора (гваякол и додекановая кислота) и в процессе гидропереработки прямогонной дизельной фракции (ПДФ) и смесевое сырье (ПДФ + растительное масло) на лабораторной проточной установке при следующих условиях: $T = 340\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 4.0\text{ МПа}$, ОСПС = 1.0 - 4.0 ч⁻¹, $\text{H}_2/\text{сырье}$ 500 нл/л. Содержание растительного масла 15 % мас.

Было установлено, что триметаллический NiCoMoS/ Al_2O_3 катализатор проявляет большую активность в реакциях ГДС ДБТ и ГДО кислородсодержащих соединений и в меньшей степени подвержен эффекту ингибирования целевых реакций ГДС ДБТ и ГИД нафталина в присутствии ингибиторов, по сравнению с биметаллическими NiMoS/ Al_2O_3 и CoMoS/ Al_2O_3 аналогами (рис).

СЗ Удж-06

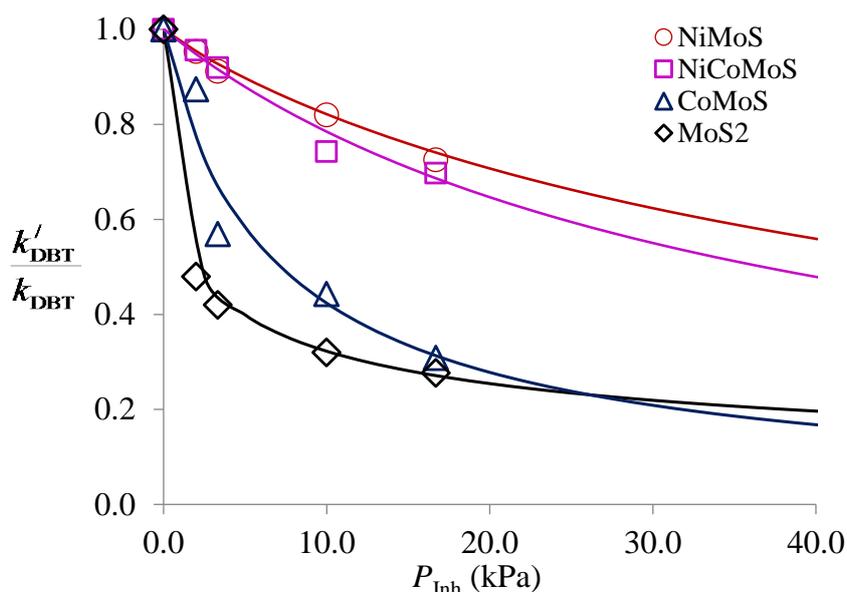


Рис. Зависимость константы ГДС ДБТ от концентрации додекановой кислоты для синтезированных катализаторов

Использование при синтезе катализатора в качестве носителя SBA-15 приводит к увеличению активности в реакции ГИД, при неизменной ГДС, по сравнению с образцами, синтезированными на Al_2O_3 . Катализаторы, синтезированные на SiO_2 , проявляют самую низкую активность в исследуемых реакциях. В гидроочистке прямогонной дизельной и в совместной гидроочистке растительного и нефтяного сырья NiCoMoS/ Al_2O_3 катализатор проявляет более высокую активность, по сравнению с образцами сравнения (NiMoS/ Al_2O_3 и CoMoS/ Al_2O_3 катализаторами).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 15-33-20511).

Литература:

- [1] J. Holgren and co-author // *Neftegaz. Tekhnol.* 2008. V.1. P.78.
- [2] Z. Helwani, M.R. and co-author // *Fuel Processing Technology.* 2009. V.90. P.1502-1514.
- [3] Mozhaev A.V., Nikulshin P.A. and co-author // *Catalysis Today.* 2016. V. 271. P. 80-90.

Гидролитическое гидрирование целлюлозы в присутствии бифункциональных Ru/CsГПК катализаторов для получения сорбитола

Медведева Т.Б.¹, Громов Н.В.^{1,2}, Тимофеева М.Н.^{1,2}, Таран О.П.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск
tanmedvedeva@catalysis.ru

Сорбитол относится к классу многоатомных спиртов и является перспективным химическим сырьем для промышленного производства широкого ряда ценных химических веществ (изосорбит, сорбитан, пропилен- и этиленгликоли, глицерол, молочная кислота). Все это позволяет включить сорбитол к числу молекул-платформ для промышленности ("platform molecule"). В настоящее время многоатомные спирты получают из пищевого сырья (крахмала и др.).

Перспективным направлением исследований в области производства многоатомных спиртов считается поиск путей их прямого одностадийного получения ("one-pot") из полисахаридов растительной биомассы (целлюлозы и гемицеллюлоз) [1, 2]. Применение бифункциональных каталитических систем, содержащих в составе одной гранулы катализатора кислотные и окислительно-восстановительные активные центры, для переработки полисахаридов является наиболее экономически эффективным.

Целью данного исследования явилась разработка бифункциональных катализаторов на основе цезиевых солей гетерополиоксидов $Cs_{2.1}H_{0.9}PW_{12}O_{40}$ (Cs-PW) и $Cs_3HSiW_{12}O_{40}$ (Cs-SiW) с нанесенными на них наночастицами Ru для переработки целлюлозы путем гидролитического гидрирования в гидротермальных условиях.

В качестве субстрата в работе использовалась микрокристаллическая целлюлоза, механически активированная в планетарной мельнице 40 минут («Fristch», Германия) [3]. Синтез цезиевых солей гетерополиоксидов (CsГПК) и нанесение на них наночастиц Ru (1 и 3%) проводили по методикам, описанным в [3, 4].

Полученные катализаторы Ru/CsГПК были исследованы комплексом физико-химических методов (ИК, РФА, ПЭМ, адсорбция азота). Показано, что Ru, нанесенный на CsГПК, находится в высокодисперсном состоянии (0,9-1,4 нм), в составе катализатора имеются брэнстедовские и льюисовские кислотные центры, а также кристаллическая структура CsГПК сохраняется после нанесения Ru.

Каталитические свойства катализаторов Ru/CsГПК исследованы в процессе гидролитического гидрирования механически активированной целлюлозы в автоклаве высокого давления при 180 ° в атмосфере H_2 . Анализ продуктов реакции методом ВЭЖХ показал, что основным продуктом реакции является сорбитол (табл. 1). Бифункциональные катализаторы Ru/CsГПК оказались значительно более активны и селективны (выход по сорбитолу 37-63%) по сравнению с механической смесью катализаторов Ru/C и CsГПК (выход по сорбитолу 8%). Таким образом, обнаружен синергетический эффект, приводящий к значительному росту выходов целевого продукта при использовании именно бифункционального катализатора Ru/CsГПК. Синергетический эффект, по-видимому, вызван близким расположением активных кислотных и восстановительных каталитических центров, что значительно увеличивает скорость и селективность одностадийного процесса за счет снятия диффузионных ограничений при переносе интермедиатов от кислотных центров гидролиза на металлические центры восстановления. В присутствии Ru/CsГПК повышалась селективность образования сорбитола с 90% до 94% по сравнению с экспериментами в

присутствии смеси Ru/C и CsГПК. Катализаторы 1% Ru оказались более активны по сравнению с 3% Ru катализаторами, а при одинаковом содержании металла катализаторы, нанесенные на Cs-SiW, проявили большую активность, чем системы на основе Cs-PW. Таким образом, среди исследованных катализаторов наиболее перспективным оказался катализатор 1%Ru/Cs₃HSiW₁₂O₄₀ (1%Ru/Cs-SiW), в присутствии которого сорбитол получен с выходом 63% за 5 ч реакции при селективности его образования 94%.

В присутствии катализатора 1%Ru/Cs-SiW были проведены кинетические исследования гидролитического гидрирования целлюлозы и основных интермедиатов (глюкозы, целлобиозы) при 110-200 °С. Определенная наблюдаемая энергия активации E_a составила 120 кДж/моль. Продемонстрировано, что реакции восстановления глюкозы и целлобиозы высокоселективны и протекают с высокой скоростью, следовательно, общая наблюдаемая скорость процесса лимитируется гидролитическим растворением целлюлозы в воде. На основании полученных методом ВЭЖХ экспериментальных данных о концентрациях целлобиозы, глюкозы, сорбитола и маннитола, разработана кинетическая модель процесса, которая достаточно хорошо описывает экспериментальные кинетические кривые для всех интермедиатов и продуктов процесса гидролитического гидрирования целлюлозы.

Таблица 1. Выходы продуктов гидролиза-гидрирования целлюлозы в присутствии Ru/CsГПК и механической смеси Ru/C и Cs/ГПК.

Целлюлоза 450 мг, катализатор 450 мг, V 45 мл, T 180 °С, P_{H₂} 50 атм, t - время реакции 7 часов. Y - выходы продуктов реакции, S - селективность образования продукта

Катализатор	Y _Σ , %	Сорбитол		Маннитол		Глюкоза		5-ГМФ	
		S,%	Y,%	S,%	Y,%	S,%	Y,%	S,%	Y,%
Cs-SiW	20.3	0	0	0	0	71.4	14.5	20.6	4.2
Cs-PW	26.0	0	0	0	0	60	15.6	10	2.6
3%Ru/C	9.1	8.8	0.8	38.5	3.5	5.5	0.5	39.6	3.6
3%Ru/C-Cs-SiW	8.8	90	7.9	10	0.9	0	0	0	0
1%Ru/Cs-SiW	62.1	94	58.6	6	3.5	0	0	0	0
3%Ru/Cs-SiW	37.9	94	35.6	6	2.3	0	0	0	0
1%Ru/Cs-PW	51.7	94	48.6	6	3.1	0	0	0	0
3%Ru/Cs-PW	46.5	94	44.5	4.2	2.0	0	0.9	0	0

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ и программ базового бюджетного финансирования (V.46.4.4 и 003-2016-0012).

Литература:

- [1] Van de Vyver S., Geboers J., Jacobs P. A. et al. // Chem. Cat. Chem. 2011. V. 3. N P. 82-94.
- [2] Van Putten R.-J., Van der Waal J. C., De Jong E., et al. // Chemical Reviews. 2013. V. 113. N 3. P. 1499-1597.
- [3] Медведева Т.Б., Таран О.П., Тимофеева М.Н., Громов Н.В., Пестунов А.В. // VI Всероссийская научно-техническая конференция молодых ученых "Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов". 2016. С. 60-68.
- [4] Grosh, A.K., et.al. //J. Catal. 1986.V.101.P. 238– 242.

**Получение из угля синтетических реактивных топлив,
взаимозаменяемых с нефтяными топливами типа Джет А-1 и Т-8В**

Куликов А.Б.¹, Самойлов В.О.¹, Рамазанов Д.Н.¹, Яновский Л.С.², Фёдоров Е.П.²,
Варламова Н.И.², Попов И.М.², Максимов А.Л.^{1,3}

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

*2 - Центральный институт авиационного моторостроения
имени П.И. Баранова, Москва*

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

akulikov@ips.ac.ru

Получение синтетических реактивных топлив, обладающих повышенной плотностью, низкими температурами начала кристаллизации и высокой термоокислительной стабильностью, является актуальной задачей. Сырьем для получения таких топлив может служить уголь, который в сравнении с нефтью, имеет высокое значение отношения подтвержденных промышленных запасов к уровню их годовой добычи.

В настоящей работе был исследован процесс получения синтетических реактивных топлив из угля. Первоначально проводили стадию получения каменноугольной смолы и остатка коксования методом замедленного коксования шихты каменного угля. Фракция каменноугольной смолы с температурой кипения до 400°C подвергалась гидропревращению (одновременно протекают процессы гидродеоксигенации, гидрообессеривания, гидродеазотирования, гидрирования и частичного гидрокрекинга) с получением нафтено-ароматического концентрата, а остаток фракционирования каменноугольной смолы и остаток коксования направляли на газификацию с получением синтез-газа. Синтез-газ использовался для получения н-парафинов по методу Фишера-Тропша. После гидрирования олефинов, присутствующих в продукте синтеза Фишера-Тропша, керосиново-дизельная фракция н-алканов подвергалась гидроизомеризации-гидрокрекингу с получением преимущественно алканов изо-строения. Компаундированием керосиновых фракций нафтено-ароматического концентрата и гидроизомеризата продукта синтеза Фишера-Тропша получены опытные образцы синтетических реактивных топлив, которые полностью соответствуют требованиям ГОСТ 32595-2013 к топливу Джет А-1 и ГОСТ 12308-2013 для топлива Т-8В (таблица 1).

Преимущественно в керосиновой фракции нафтено-ароматического концентрата содержались цис- и транс-изомеры декалина (40-60%), тетралин (10-35%) и дициклогексан (5-10%). Соотношение изо-/н- алканов в керосиновой фракции гидроизомеризата продукта синтеза Фишера-Тропша составляло от 3 до 5. Гидропревращение каменноугольной смолы осуществляли в присутствии никель-вольфрамового катализатора, который предварительно подвергали стадии оссернения. Для процесса гидроизомеризации в качестве катализатора использовали нанесенную на мезопористый алюмосиликат платину.

Основываясь на полученных данных по физико-химическим и эксплуатационным показателям опытных образцов синтетических реактивных топлив, можно с большой долей вероятности предположить, что применение полученных из угля синтетических реактивных топлив на авиационной технике возможно как в смеси с товарными образцами реактивного топлива из нефтяного сырья, так и индивидуально с введёнными противоизносной и антиокислительной присадками.

СЗ Удж-08

Таблица 1. Некоторые показатели и их значения для топлив Джет А-1 (ГОСТ 32595-2013), Т-8В (ГОСТ 12308-2013) и полученных опытных образцов

№	Наименование показателя	Джет А-1	Т-8В	Опытный образец	
				№1	№2
1.	Плотность при 20 °С, кг/м ³ , не менее	775-840	800	788	812
2.	Фракционный состав: - температура начала перегонки, °С, не ниже - 10% отгоняется при температуре, °С, не выше - 50% отгоняется при температуре, °С, не выше - 90% отгоняется при температуре, °С, не выше - 98% отгоняется при температуре, °С, не выше	не норм. 205 не норм. 300 не норм.	165 185 не норм. не норм. 280	142 162 192 222 241	165 175 206 251 262
3.	Кинематическая вязкость, мм/с, при температуре: 20 °С минус 20 °С, не более минус 40 °С, не более	- 8 -	≥ 1,5 - 16	1,89 4,85 9,94	2,10 4,90 10,2
4.	Низшая теплота сгорания, кДж/кг, не менее	42800	42900	43400	43190
5.	Высота некопящего пламени, мм, не менее	25	20	25	24
6.	Кислотность, мг КОН на/100см ³ топлива:	0,1 мг КОН/г	0,7	0,27	0,31
7.	Йодное число, г йода на 100 г топлива, не более	-	0,9	0,13	0,32
8.	Температура вспышки в закрытом тигле, °С, не ниже	38	45	44	45
9.	Температура начала кристаллизации, °С, не выше	-50	- 60	-60	-60
10.	Термоокислительная стабильность в статических условиях: а) массовая концентрация осадка, мг/100см ³ топлива, не более б) массовая концентрация растворимых смол, мг/100 см ³ топлива, не более в) массовая концентрация нерастворимых смол, мг/100 см ³ топлива, не более	- - -	6 не норм. не норм.	2,9 5,0 2,4	1,2 9,5 1,6
11.	Объемная (массовая доля) ароматических углеводородов, %, не более	25	20 (22)	(9)	(16)
12.	Содержание фактических смол, мг/100 см ³ топлива, не более	7	4	2	3
13.	Массовая доля общей серы, %, не более	0,25	0,10	отс.	отс.
14.	Массовая доля меркаптановой серы, %, не более	0,003	0,001	отс.	отс.
15.	Содержание водорастворимых кислот и щелочей	-	отс.	отс.	отс.
16.	Зольность, %, не более	-	0,003	0,0018	0,0019
17.	Содержание механических примесей и воды	-	отс.	отс.	отс.
18.	Массовая доля сероводорода	-	отс.	отс.	отс.
19.	Массовая доля нафталиновых углеводородов, %, не более	-	2,0	0,3	0,9
20.	Термоокислительная стабильность при контрольной температуре не ниже 275 °С: а) перепад давления на фильтре, кПа, не более б) цвет отложений на трубке, баллы по цветовой шкале, не более	При 260°С 3,3 3	- - -	0 0 <1	0 0 <1

Работа выполнена в рамках государственного контракта с Минпромторгом России (идентификатор государственного контракта 1770559633916000105/0).

Влияние условий синтеза на свойства микро-мезопористых носителей типа ZSM-5/MCM-41 для сульфидных катализаторов гидрирования

Наранов Е.Р.^{1,3}, Садовников А.А.², Максимов А.Л.^{1,3}, Караханов Э.А.¹

1 - Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва

2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

3 – Институт нефтехимического синтеза им. А.С. Топчиева РАН, Москва
naranov@petrol.chem.msu.ru

Углеводородные фракции, образующиеся в ряде таких вторичных процессов, как каталитический крекинг, термический крекинг, замедленное коксование, висбрекинг и др., характеризуются высоким содержанием сернистых и ароматических соединений и низким цетановым числом. С учетом жестких требований, предъявляемых к моторным топливам, необходимо облагораживание таких вторичных фракций с целью улучшения их физико-химических и эксплуатационных характеристик [1,2]. В ходе исследования было установлено, что высокая глубина гидродеароматизации дизельных фракций достигается на никель-вольфрамовых сульфидных катализаторах, содержащих микро-мезопористые композиции, полученные битемплатным методом [3,4].

В настоящей работе получены образцы ZSM-5/MCM-41(X) (X – время термостатирования геля MCM-41 в часах) с применением предварительной стабилизации структуры MCM-41 для получения упорядоченных микро-мезопористых материалов. Данные образцы, согласно данным низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, обладают довольно высокой удельной поверхностью $S_{\text{вст}}$ от 365 до 398 м²/г, и изотермы адсорбции-десорбции азота относятся к промежуточному типу, характерному для микропористых и мезопористых материалов (I и IV тип, соответственно). Кроме того, результаты комплексного физико-химического анализа образцов ZSM-5/MCM-41(6; 16) также подтвердили двухуровневую структуру синтезированных алюмосиликатов (РФА, ИК-спектроскопия, ²⁷Al ЯМР, ПЭМ ВР).

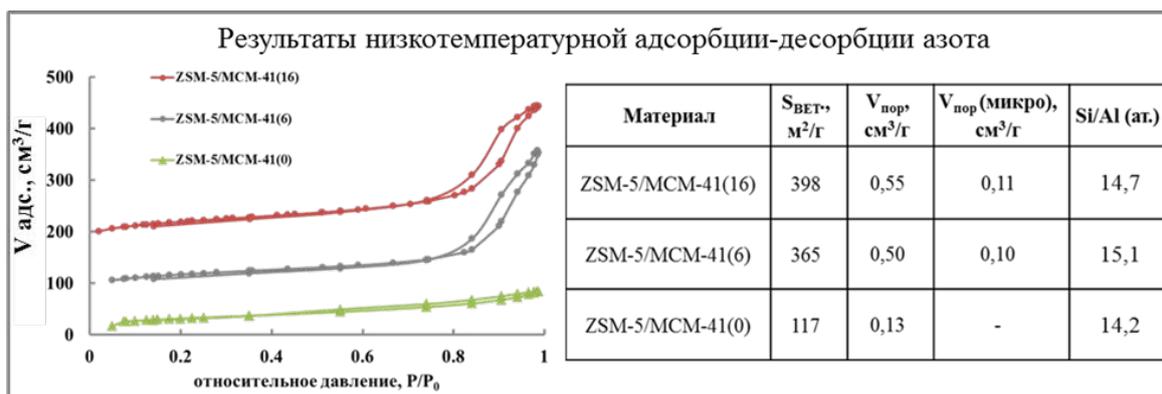


Рисунок 1. Текстуальные характеристики микро мезопористых материалов

Для проведения каталитических экспериментов полученные материалы типа ZSM-5/MCM-41(X) были использованы в синтезе NiW-сульфидных катализаторов. Полученные катализаторы были испытаны в гидрировании углеводородных смесей, моделирующих дизельную фракцию. Результаты каталитических экспериментов показали, что образцы NiW/ZSM-5/MCM-41(6; 16) проявляют высокую активность в реакциях гидродециклизации – селективного раскрытия одного из ароматических колец производных нафталина (табл. 1). Такие углеводороды обладают более высоким цетановым числом по сравнению с исходным ароматическим углеводородом.

СЗ Удж-09

Таблица 1. Сравнение активностей катализаторов в гидрировании модельных соединений

Показатель	NiW ZSM-5/MCM-41(0)	NiW ZSM-5/MCM-41(6)	NiW ZSM-5/MCM-41(16)
Конверсия нафталина, масс. %	80	85	92
Селективность по декалинам, %	8	~0	~0
Селективность по продуктам гидроизомеризации нафталина, %	~0	8,8	4,3
Селективность по алкилбензолам, %	~0	36	32,7
Конверсия толуола, масс. %	~0	1	2

Полученные результаты свидетельствуют о высокой активности синтезированных сульфидных катализаторов, что, в свою очередь, является следствием синергии микро- и мезопористых структур.

Исследования проводились в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2014–2020 годы” при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0074).

Литература:

- [1] Stanislaus A., Marafi A. et al.// Catalysis Today. 2010. V. 153. P. 1
- [2] Cooper B., Donniss B.// Applied Catalysis A. 1996. V. 137. № 2. P. 203
- [3] Наранов Е.Р., Бадеева А.С., и др.// Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 4. С. 367
- [4] Наранов Е.Р., Голубев О.В., и др.// Технологии нефти и газа. 2016. № 5. С. 7

Полимер-металлические прекурсоры для формирования *in situ* катализаторов гидрирования бициклических углеводородов

Топольюк Ю.А.^{1,2}, Максимов А.Л.^{1,3}

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

2 Российский государственный университет нефти и газа (НИУ)

имени И.М. Губкина, Москва

3 Химический факультет, Московский государственный университет

имени М.В.Ломоносова, Москва

topolyuk@ips.ac.ru

Сульфиды переходных металлов, таких как Mo, Co, W, Ni являются одними из самых активных каталитических систем в процессах гидрооблагораживания углеводородного сырья. В гидрировании бициклических ароматических углеводородов наибольшую активность показывают би- (W,Ni; Mo,Co) и триметаллические сульфидные системы (Mo,W,Ni) [1]. Формирование активной каталитической фазы сульфидных полиметаллических систем напрямую зависит от природы прекурсоров и условий синтеза катализаторов, ранее было показано, что введение в зону синтеза соединений Mo и Ni благоприятствует преимущественному образованию NiMoS-фазы [2]. В работе изучались гидрокаталитические превращения ароматических углеводородов на MoWNi-сульфидных катализаторах, которые были получены *in situ* при термическом разложении полимер-металлических комплексов в присутствии элементарной серы. Для создания комплексов-прекурсоров использовались амфифильный и водорастворимый сополимеры малеинового ангидрида с 1-октадеценом и метилвиниловым эфиром и неорганические соли металлов.

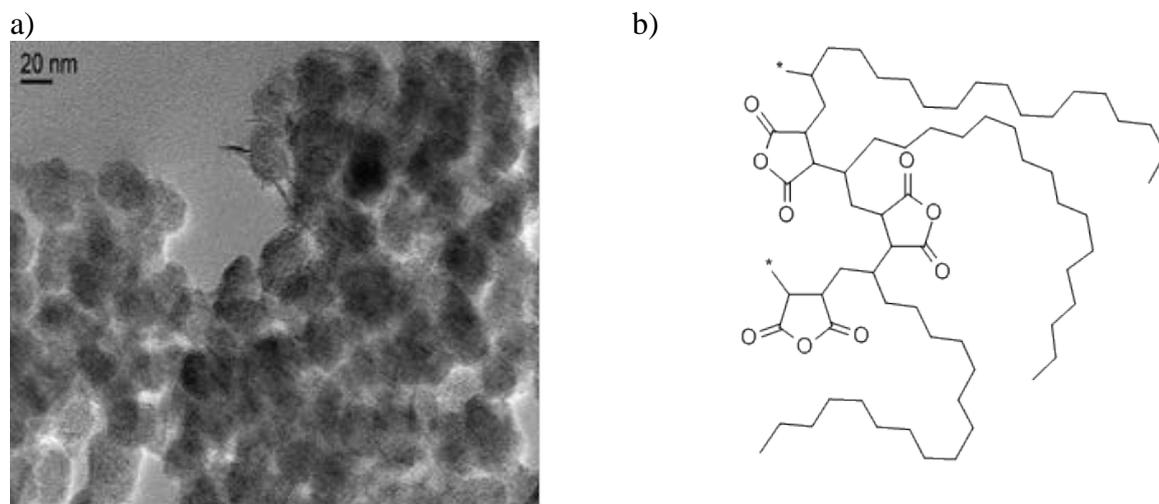


Рис. 1 а) ПЭМ-микрофотографии NiMo(W)S- (прекурсор – триметаллический комплекс на основе сополимера малинового ангидрида и 1-октадецена)

б) Сополимер малеинового ангидрида и 1-октадецена

Каталитическая активность изучалась в реакциях гидрирования модельных смесей - растворов нафталина и алкилнафталинов в гексадекане. Эксперименты проводились в реакторе смешения периодического действия в интервале температур 360-380°C и начальном давлении водорода 5,0 МПа. Наиболее каталитически активной по результатам экспериментов оказалась система, полученная на основе сополимера

СЗ Удж-10

малеинового ангидрида и 1-октадецена и водных растворов хлоридов металлов Mo, W и Ni, в присутствии которой за время реакции $\tau=5$ ч наблюдалась полная конверсия нафталина и 56% селективность по декалинам. Изучение катализаторов методами ПЭМ и РФЭС позволило найти объяснение их высокой активности в реакциях гидрирования ароматических углеводородов благодаря образованию высокодисперсной полиметаллической сульфидной фазы.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (договор № 15-13-00123).

Литература:

- [1] S.Alkhaldi, M.M.Husein// Energy Fuels. 2014. 28 (1). P. 643.
- [2] C.E.Scott, M.J.Perez-Zurita, L.A.Carbognani, H.Molero, G.Vitale, H.J.Guzman// Cat. Today. 2015. 250. P. 21–27.

Влияние добавок ZrO_2 и CeO_2 на состояние активного компонента и активность CrO_x/Al_2O_3 катализаторов в дегидрировании изобутана

Бугрова Т.А., Мамонтов Г.В.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск
bugrova.tatiana@gmail.com

В настоящее время изобутан, другие легкие углеводороды и этилбензол имеют большое значение в нефтехимической промышленности мира. Продукты их дегидрирования (пропилен, н-бутены, изобутилен, стирол и др.) широко используются для производства синтетических каучуков, пластиков, добавок к моторным топливам и других ценных соединений. При этом, одним из основных процессов, направленных на получение олефинов из соответствующих парафиновых углеводородов, является каталитическое дегидрирование.

Существует большое количество подходов к проведению реакций дегидрирования: в стационарном [1], кипящем [2] или движущемся слое катализатора [3], окислительное [4] и неокислительное [5] дегидрирование и т.д. К настоящему моменту, основными типами катализаторов для неокислительного дегидрирования алканов являются катализаторы, содержащие Pt-Sn или CrO_x , нанесенные на Al_2O_3 . Но применение данных систем ограничено ввиду высокой стоимости платины и токсичности оксидов хрома. Помимо Pt- и Cr-содержащих катализаторов для процессов дегидрирования углеводородов исследуются различные виды смешанных оксидов [6-8]. Согласно литературе, хромоксидные катализаторы, нанесенные на ZrO_2 (с низким содержанием CrO_x) находятся в ряду наиболее активных систем для реакций неокислительного дегидрирования [9], а уникальные свойства смешанных оксидов CeO_2-ZrO_2 обуславливают перспективы их использования, как в реакциях неокислительного, так и окислительного дегидрирования. Однако низкая удельная поверхность и низкая стабильность оксидов циркония и церия при высоких температурах ограничивают возможности их применения. Поэтому актуальной темой исследований является разработка новых хромоксидных катализаторов дегидрирования алканов на основе Al_2O_3 , модифицированных ZrO_2 и CeO_2 и содержащих малое количество CrO_x .

Целью настоящей работы являлось исследование систем на основе смешанных оксидных носителей и изучение влияния добавок ZrO_2 и/или CeO_2 на состояние активного компонента (CrO_x), нанесенного на оксид алюминия, и его активность в реакции дегидрирования изобутана.

Методом пропитки по влагеёмкости с использованием водного раствора H_2CrO_4 были синтезированы Cr-содержащие катализаторы с содержанием хрома соответствующим 1 теоретическому монослою (5 атомов Cr/нм²). Катализаторы сушили при 95°C в течение 12 ч, а затем прокаливали при 600 °C в атмосфере воздуха в течение 4 ч. В качестве носителей были использованы ZrO_2 , CeO_2 , $Ce_xZr_{(1-x)}O_2$, полученные методом осаждения (соосаждения) или термического разложения соответствующих нитратов, а также Al_2O_3 и ZrO_2/Al_2O_3 , CeO_2/Al_2O_3 и $Ce_xZr_{(1-x)}O_2/Al_2O_3$ (с содержанием 0.5 теорет. монослоя циркония и церия, 5 атомов Zr(Ce)/нм²). Смешанные носители ZrO_2/Al_2O_3 , CeO_2/Al_2O_3 и $Ce_xZr_{(1-x)}O_2/Al_2O_3$ были получены методом пропитки по влагеёмкости водным раствором $Zr(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и/или $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ с последующей сушкой при 95°C в течение 12 ч и прокаливанием при 600 °C в атмосфере воздуха в течение 4 ч. Катализаторы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, РФА, ТПВ, УФ-вид. спектроскопии. Каталитические свойства образцов были изучены в реакции дегидрирования изобутана со стационарным слоем катализатора в кинетических условиях.

Исходя из проведенных исследований, методом РФА показано, что во всех катализаторах, за исключением образца $\text{CrO}_x/\text{CeO}_2$, активный компонент находится в высокодисперсном рентгеноаморфном состоянии. Оксид церия и циркония также влияют на характер взаимодействия активного компонента с носителем и долю обратимо окисляемого/восстанавливаемого хрома (данные ТПО/ТПВ).

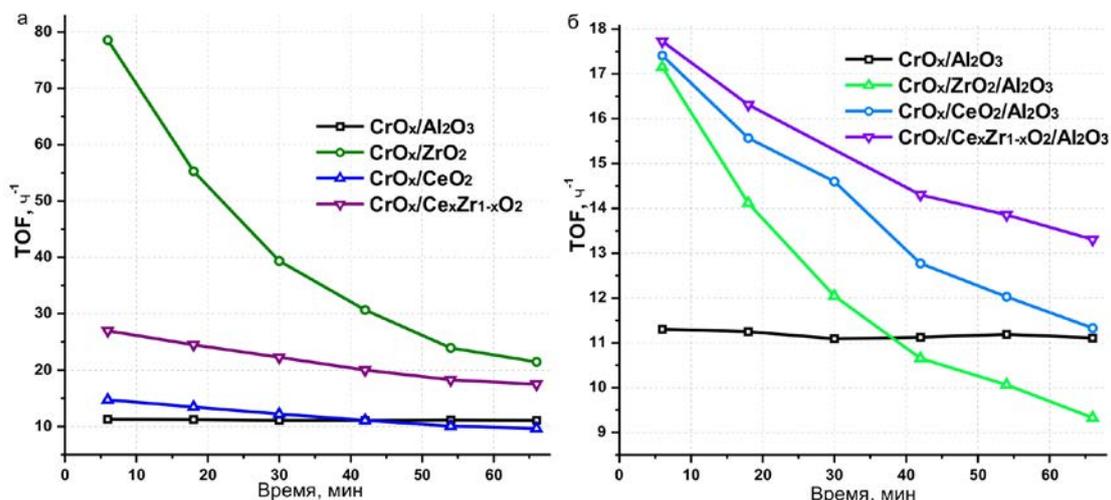


Рисунок 1 – Число оборотов реакции на одном активном центре для катализаторов на основе оксидных носителей (а) и оксида алюминия, модифицированного или не модифицированного оксидами Се и/или Zr (б)

Катализатор $\text{CrO}_x/\text{ZrO}_2$ проявил наибольшую каталитическую активность среди систем, полученных, как на основе индивидуальных, так и модифицированных носителей. Модифицирование оксида алюминия ZrO_2 и/или CeO_2 привело к значительному увеличению активности Cr-содержащих катализаторов по сравнению с исходным $\text{CrO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$. Образец $\text{CrO}_x/\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ проявил наибольшую активность среди катализаторов, нанесенных на модифицированные носители, так как содержит наибольшее количество хрома в активном состоянии Cr(VI), способном к обратимому окислению-восстановлению. Таким образом, комбинирование свойств носителей позволяет управлять состоянием нанесенного хрома и повышать активность хромсодержащих катализаторов в реакции дегидрирования изобутана.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (контракт № 14.578.21.0028, RFMEFI57814X0028).

Литература:

- [1] Pakhomov N.A., Kashkin V.N., Nemykina E.I., Molchanov V.V., Nadtochiy V.I., Noskov A.S. // Chem. Engin. J. 2009. V. 154. P. 185–188
- [2] Liu S., Fang D., Ren W., Zhang L., Xu W., Qin Y. // Petrochem. Techn. 2015. V. 44. P. 695–700
- [3] Sahebdehfar S., Bijani P., Saeezid M., Zangeneh F.T., Ganji K. // Appl. Catal. A. General. 2011. V. 395. P. 107-113
- [4] Botavina M., Martra G., Agafonov Yu., Gaidai N., Nekrasov N., Trushin D., Coluccia S., Lapidus A. // Appl. Catal. A. General. 2008. V. 347. P. 126–132
- [5] Tian Y.-P., Bai P., Liu S.-M., Liu X.-M., Yan Z.-F. // Fuel Proc. Techn. 2016. V.151. P. 31–39
- [6] Rischard, J., Antinori, C., Maier, L., Deutschmann, O. // Appl. Catal. A. General. 2016. V. 511. P. 23–30
- [7] Chakraborty, S., Nayak, S.C., Deo, G. // Catal.Tod. 2015. V. 254. P. 62–71
- [8] Tan S., Gil L.B., Subramanian N., Sholl D.S., Nair S., Jones C.W., Moore J.S., Liu Y., Dixit R.S., Pendergast J.G. // Appl. Catal. A. General, 2015. V. 498. P. 167–175
- [9] De Rossi S., Casaletto M. P., Ferraris G. // Appl. Catal. A. General. 1998. V. 167. P. 257–270

Катализаторы как средство повышения эксплуатационных характеристик авиационных топлив

Яновский Л.С.^{1,2}, Варламова Н.И.^{1,2}, Казаков А.И.²

1 - *Центральный институт авиационного моторостроения им. П.И. Баранова, Москва*

2 - *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*
Yanovskiy@ciam.ru, yls@icp.ac.ru

Современные тенденции развития авиационных двигателей неизбежно связаны с увеличением параметров термодинамического цикла и применением топлив с повышенными энергоемкостью и хладоресурсом. Использование таких топлив позволит существенно улучшить энергоэкономические показатели двигателей.

В настоящее время в ряде стран проводятся работы по созданию жидких синтетических углеводородов, обладающих повышенной энергоемкостью, которые можно было бы использовать в качестве компонентов топлив. Одним из путей увеличения энергоемкости углеводородов является образование ненасыщенных соединений (двойных или тройных связей) или увеличение напряженности углеродной структуры. Напряжение в углеводородных соединениях возникает тогда, когда атомы углерода связываются в кольца, содержащие менее 6 атомов. В насыщенных углеводородах шестизвенные кольца являются энергетически наиболее благоприятными структурами, содержащими все С-С связи в пределах тетраэдрной геометрии. В целях уменьшения размерности колец для того, чтобы связать молекулы углерода, необходимо затратить дополнительную энергию.

В качестве сырья для синтетических энергоемких углеводородов рассматривается циклопентадиен (ЦПД) - первичный продукт нефтепереработки, ресурсы которого практически не ограничены, а стоимость невысока. Методом циклопропанирования ЦПД синтезированы полициклические углеводороды C₁₀ – C₁₆, пригодные для создания различных топлив.

Данных по хладоресурсу синтетических топлив в литературе нет. В докладе представлены результаты экспериментальных исследований по определению потенциального хладоресурса циклопропанированных углеводородов в условиях высокотемпературного нагрева в присутствии каталитически активных материалов.

Нагрев топлива осуществлялся в проточном реакторе, выполненном из трубки Ø20x2 мм, футерованной изнутри медной трубкой Ø12 мм. Реактор обогревался снаружи электрической спиралью через слои электро-и теплоизоляции, а на оси реактора размещалась подвижная термopара для контроля профиля температур по длине рабочей зоны. По мере увеличения мощности реактора повышалась температура топлива, и, далее, происходило его разложение с образованием продуктов, поступавших в потоке азота в сепаратор, где жидкие (при нормальных условиях) компоненты отделялись от газовых. Далее газовый поток проходил через расходомер, а для химического анализа состава производился отбор пробы газа в промежуточной точке. Состав газов и жидких продуктов анализировался хроматографическим методом. Степень коксования реактора определялась по показаниям манометра на входе в реактор. Длительность каждого опыта составляла 1-1,5 час.

Для изучения каталитического воздействия различных материалов на процесс термодеструкции синтетических углеводородов измерялась кинетика газовой выделения в процессе их термического разложения с использованием манометрической установки, позволяющей проводить измерения прироста давления от 0 до 50 атм. в интервале 50÷460°C. Реакцию проводили в стеклянных реакционных сосудах, в которых

размещали различные по каталитической реактивности материалы в виде засыпки. Заряженный сосуд помещали в разъемную стальную капсулу, соединенную с вакуумной системой. Давление в сосуде измеряли компенсационным методом с помощью кранов оригинальной конструкции. Схема установки представлена на рис.1.

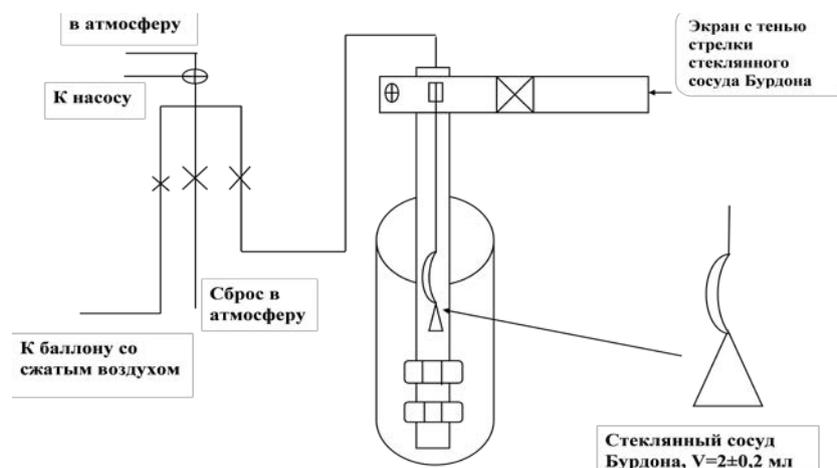


Рис.1. Схема установки.

Эксперименты показали, что величина физического хладоресурса синтетических топлив при нагреве до $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ составила $1400 - 1600$ кДж/кг. При температурах выше $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит деструкция топлива с образованием газовых и жидких продуктов. С ростом температуры в реакторе выход продуктов увеличивается, и уже при температурах $650 - 810\text{ }^{\circ}\text{C}$ степень конверсии топлива достигает заметных величин ($87 - 99\%$ масс.).

Величина химического хладоресурса, определенная по разности теплот образования топлив и продуктов их деструкции, в диапазоне температур $650 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $P=0,1$ МПа оказалась отрицательной: от -40 до -200 кДж/кг. Отрицательные значения свидетельствуют о том, что при деструкции циклопропанованных углеводородов происходит не поглощение тепла, как это имеет место при деструкции парафиновых углеводородов [1], а его выделение (!).

Таким образом, потенциальный хладоресурс синтетических углеводородов при их нагреве до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, оказался меньше их физического хладоресурса на величину химической составляющей, в то время, когда для обычных углеводородных топлив величины физического и химического хладоресурса суммируются.

Показано, что реакция термического разложения синтетических углеводородов протекает по механизму радикальных цепных неразветвленных реакций, является реакцией первого порядка. Измерены константы скоростей реакции разложения исследованных соединений при различных температурах. Определены энергии активации и предэкспоненциальные множители констант скоростей. Установлено существенное влияние различных конструкционных материалов на кинетику газовой выделенной и величину химического хладоресурса синтетических углеводородов. Показана возможность управления процессом деструкции авиатоплив посредством катализаторов.

Работа поддержана грантом РФ (проект № 15-11-30012).

Литература:

[1] Органическая химия. Том 1. Стереохимия, углеводороды, галогенсодержащие соединения/ Под ред. Дж.Ф. Стоддарта. М.: Химия. 1981. 736с.

Селективное каталитическое гидрирование фурфурола до циклопентанола

Мироненко Р.М.^{1,2}, Бельская О.Б.^{1,3}, Лавренов А.В.¹, Лихолобов В.А.^{1,3,4}

1 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

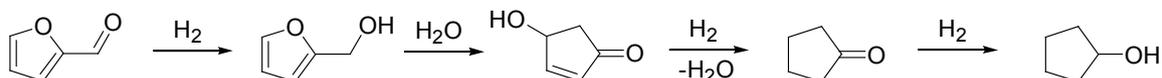
2 - Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, Омск

3 - Омский государственный технический университет, Омск

4 - Омский научный центр СО РАН, Омск

mironenko@ihcp.ru

Каталитическое гидрирование фурфурола (**1**), являющегося крупнотоннажным продуктом переработки растительной биомассы, позволяет получать широкий набор ценных химических продуктов на основе возобновляемого сырья [1]. Ранее [2] было показано, что аквафазное гидрирование **1** в присутствии катализаторов Pt/C, Pd/C и Ru/C при температурах выше 413 К и давлениях более 3 МПа сопровождается перегруппировкой Пианкателли, которая в данном случае протекает при участии воды как нуклеофильного агента:



Последующее гидрирование продукта перегруппировки позволило авторам [2] получить циклопентанон (**2**) с высоким выходом (до 76.5%). Вместе с тем дальнейшее гидрирование **2** в циклопентанол (**3**) оказывается затрудненным, что связано с блокировкой активных центров продуктами поликонденсации фурфурилового спирта. Вместе с тем, спирт **3** – ценный химический продукт, который применяется в качестве растворителя и как исходное соединение в синтезе лекарственных препаратов, душистых веществ, фунгицидов [3]. Традиционно **3** получают при окислении циклопентена или циклизации 1,6-гександиола с последующим восстановлением **2**.

В настоящей работе исследована возможность селективного получения спирта **3** при аквафазном гидрировании **1** в присутствии PdRu катализатора, нанесенного на углеродные нанотрубки (УНТ). Выбор катализатора был обусловлен не только высокой каталитической активностью, проявленной им ранее в гидрировании бензальдегида [4], но и повышенной стабильностью PdRu систем в условиях жидкофазного гидрирования [5].

Катализатор с суммарным содержанием Pd и Ru 1.5 мас.% готовили пропиткой УНТ по влагоемкости водным раствором, содержащим хлоридные комплексы Pd (II) и Ru (IV). Мольное отношение Pd:Ru в катализаторе составляло 1. Гидрирование **1** в водном растворе (3.5 мас.%, 100 мл) в присутствии катализатора PdRu/УНТ (300 мг) проводили в периодическом режиме на автоклавной установке «Limbo Li» («Büchi AG») при температуре 473 К и общем давлении 8 МПа с перемешиванием реакционной массы (1500 мин⁻¹). Продукты гидрирования идентифицировали методами спектроскопии ЯМР ¹H и ¹³C. Количественный состав проб реакционной смеси, которые получены при отборе из реактора каждые 0.5 ч, определяли методом ГЖХ.

Согласно полученным данным основными продуктами аквафазного гидрирования **1** на катализаторе PdRu/УНТ при температуре 473 К и давлении 8 МПа являются тетрагидрофурфуриловый спирт (**4**), 2-метилтетрагидрофуран (**5**) и **3**. Уже через 1 ч после начала реакции происходит полное превращение **1** и среди продуктов преобладает **3** (рис. 1). Дальнейшее гидрирование **2** приводит к возрастанию селективности в образовании **3** до 77%. Важно отметить, что в присутствии

СЗ Удж-13

монометаллических катализаторов Pd/УНТ и Ru/УНТ хотя и наблюдалось полное превращение **1** (473 К, 8 МПа), однако выход **3** не превышал 18% спустя 3 ч после начала реакции. При этом среди продуктов преобладал кетон **2**; его выход достиг 51% при использовании рутениевого образца.

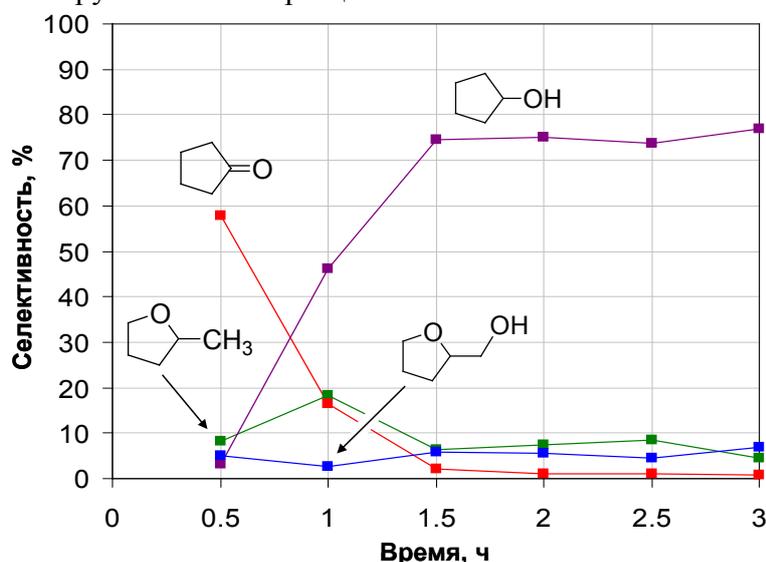


Рис. 1. Селективность образования соединений **2-5** в ходе аквафазного гидрирования **1** в присутствии катализатора PdRu/УНТ при температуре 473 К и давлении 8 МПа.

Повышенную активность биметаллического катализатора PdRu/УНТ в аквафазном гидрировании **1** до **3** можно объяснить на основании результатов изучения данного образца методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, РФЭС, ТПВ и хемосорбции СО. В результате взаимодействия палладия и рутения происходит формирование высокодисперсных PdRu частиц. При этом доля электронно-дефицитных форм палладия, которые могут выступать в роли электрофильных центров адсорбции и активации карбонильных соединений, оказывается повышенной. Тогда с точки зрения электронного фактора высокая активность биметаллического катализатора PdRu/УНТ в аквафазном гидрировании **1** может быть связана с облегчением поляризации связи С=О сначала субстрата, а затем **2**.

Авторы выражают благодарность В.П. Талзи за изучение продуктов реакции методами спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C .

В работе использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Литература:

- [1] Mariscal R., Maireles-Torres P., Ojeda M., Sádaba I., López Granados M. // Energy Environ. Sci. 2016. V. 9. P. 1144
- [2] Hronec M., Fulajtarová K., Liptaj T. // Appl. Catal. A: Gen. 2012, V. 437-438. P. 104
- [3] Zhou M., Zhu H., Niu L., Xiao G., Xiao R. // Catal. Lett. 2014. V. 144. P. 235
- [4] Mironenko R.M., Belskaya O.B., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov V.I., Lavrenov A.V., Likhobolov V.A. // Catal. Today. 2017. V. 279. P. 2
- [5] Tang M., Mao S., Li M., Wei Z., Xu F., Li H., Wang Y. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 3100

Сравнение активности $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Ni-W/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в гидрировании компонентов легкого газойля каталитического крекинга в процессе гидроочистки

Томина Н.Н., Максимов Н.М., Роганов А.А., Моисеев А.В., Пимерзин А.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет», Самара
tominann@yandex.ru

Исследовано гидрирование ненасыщенных углеводородов различных классов в составе легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) в процессе гидроочистки на $\text{Ni-W/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторах. Результаты приведены на рис. 1 - 2.

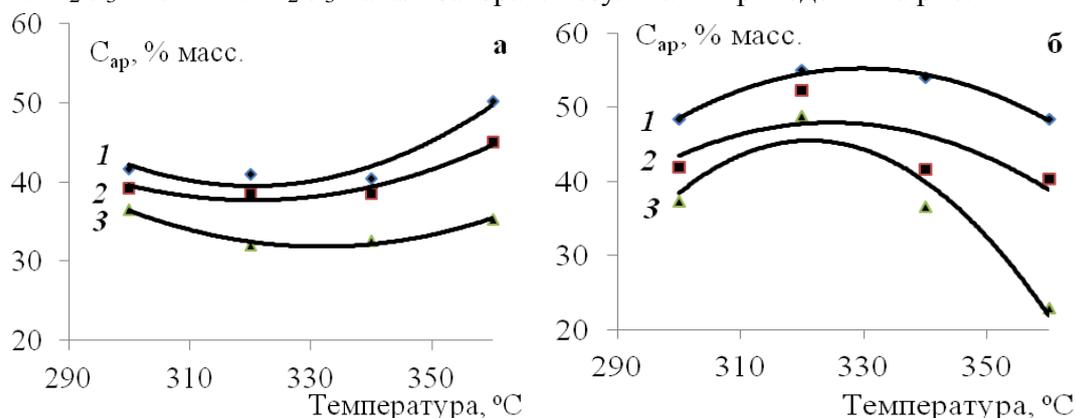


Рис. 1. Зависимость суммарного содержания ароматических углеводородов ($C_{ар}$) в гидрогенизатах от температуры процесса.

ОСПС=0,5 ч⁻¹ 1 – 4 МПа, 2 – 5 МПа, 3 – 6 МПа. а - $\text{Ni-W/Al}_2\text{O}_3$; б - $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$

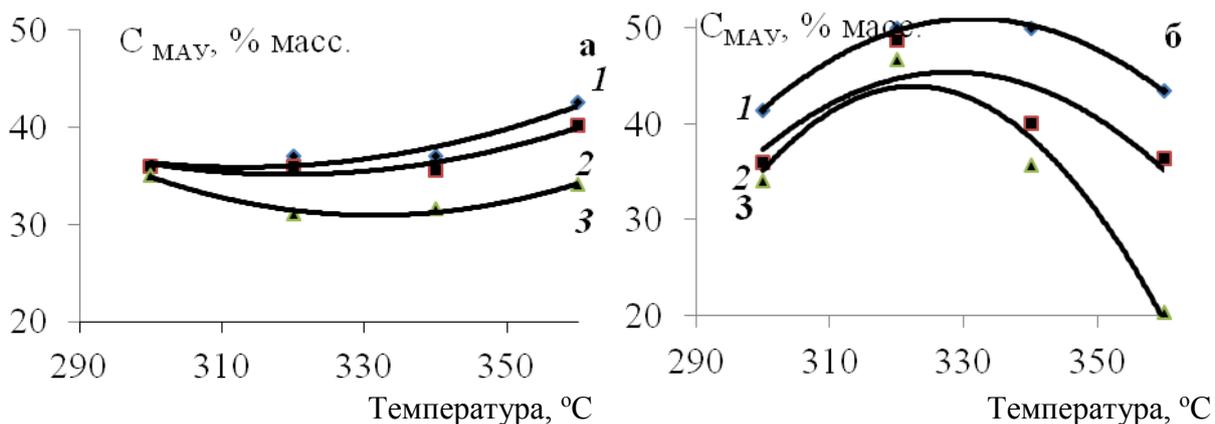


Рис. 2. Зависимость содержания МАУ ($C_{МАУ}$) в гидрогенизатах от температуры процесса.

ОСПС=0,5 ч⁻¹. 1 – 4 МПа, 2 – 5 МПа, 3 – 6 МПа. а - $\text{Ni-W/Al}_2\text{O}_3$; б - $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$

Сравнение данных для двух катализаторов показывает, что характер зависимости содержания ароматических углеводородов от температуры для двух катализаторов сильно различаются. Общее содержание ароматических углеводородов и содержание моноциклических ароматических углеводородов (МАУ) для $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ образца во всем температурном интервале существенно выше, чем для $\text{Ni-W/Al}_2\text{O}_3$. Содержание МАУ для $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора максимально при температурах 320-340°C.

Однако при высоких температурах гидрирующая активность $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ по отношению к МАУ достаточно высока. Гидрирование полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), как известно, протекает постадийно, и каждая стадия обратима [1]. В случае $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализатора гидрирование ПАУ до нафтено-ароматических углеводородов приводит к накоплению МАУ при средних температурах процесса. Наличие минимума содержания МАУ для $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3$ катализатора при средних температурах процесса свидетельствует об их гидрировании до нафтеновых углеводородов, что является важным для достижения высокого цетанового числа гидрогенизатов.

Исследована зависимость йодного числа от температуры при разных давлениях и ОСПС (рис. 3). $\text{Co-Mo/Al}_2\text{O}_3$ катализатор обладает более высокой гидрирующей активностью по отношению к олефиновым углеводородам. Однако оба катализатора позволяют получать гидрогенизаты с йодным числом меньше 5 г $\text{I}_2/100$ г нефтепродукта, т.е. что соответствует требованиям технического регламента [2]. Эта норма достигается при умеренных условиях процесса.

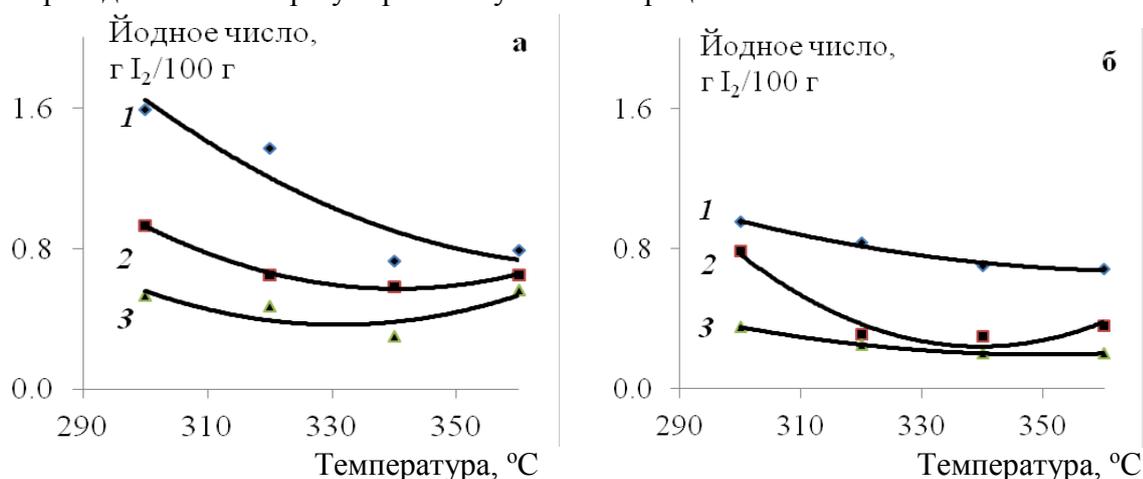


Рис. 3. Зависимость йодного числа от температуры при 5 МПа.
1 – ОСПС=3 ч⁻¹, 2 – ОСПС=1 ч⁻¹, 3 – ОСПС=0,5 ч⁻¹. а - Ni-W/Al₂O₃; б - Co-Mo/Al₂O₃

Исследование проводится при поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220 от 9 апреля 2009, грант 14.Z50.31.0038.

Литература:

- [1] Казакова, Л.И. Физико-химические основы производства нефтяных масел /Л.И. Казакова, С.Э. Крейн. - М.: Химия, 1978.-320 с.
[2] Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Утвержден постановлением Правительства РФ от 27 февраля 2008 г. № 118.

Исследование активности катализаторов на основе кобальта и карбида вольфрама в процессе переработки тяжелого нефтяного сырья

Морозов М.А.¹, Федущак Т.А.¹, Акимов А.С.¹, Журавков С.П.², Восмерилов А.В.¹

1 - Институт химии нефти СО РАН, Томск

2 - Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
fr0stm4n@yandex.ru

Несмотря на предпринимаемые в разных странах мира интенсивные усилия по разработке источников альтернативной или возобновляемой энергии в течение многих лет, прогнозируется, что зависимость мировой энергетики от минеральных ресурсов сохранится в течение нескольких следующих десятилетий. Согласно прогнозу, нефть будет составлять около 30 % мировой энергетики в 2030 году. Проблема состоит в непрерывно растущем спросе на продукты переработки нефти, хотя резервы легкой нефти близки к исчерпанию. В качестве решения проблемы промышленность предпринимает усилия в поиске эффективного метода получения топливных фракций из низкокачественных нефтяных ресурсов, таких как вакуумный остаток, тяжелая и сверхтяжелая нефть, природный битум и нефтяные пески. Прогнозируется, что тяжелая нефть и битумы будут сырьем для получения около 7 % производимых жидких фракций в 2030 [1]. Россия занимает 3-е место в мире по разведанным запасам этих видов нефтяного сырья, но на текущий момент разрабатывается лишь около 1 %, в связи с проблемами их добычи и переработки. Разработка отечественных катализаторов для решения проблемы переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) позволит дополнительно повысить глубину переработки нефти на отечественных НПЗ [2]. Разрабатываемый катализатор должен обладать устойчивостью к закоксовыванию и деактивации в результате отравления серо- и азотсодержащими соединениями.

Целью данной работы являлось исследование активности катализаторов на основе кобальта и карбида вольфрама в процессе каталитического крекинга ТНС.

В качестве исходного сырья использовался мазут Новокуйбышевского НПЗ (плотность 0,987 г/см³; содержание серы 3,04 %; Н/С = 1,56), карбид вольфрама (средний размер 4-9 мкм), полученный печным способом, и кобальт, полученный электролитическим способом, а также каталитические системы на их основе. Модификацию кобальта проводили в вертикальной вибрационной мельнице КМ-1. Каталитическую активность оценивали по выходу светлых фракций (н.к.-350 °С).

Крекинг исходного сырья проводился в реакторах-автоклавах из нержавеющей стали объемом 12 см³ в периодическом режиме, в инертной среде аргона; при температуре 420 °С в течение 1,5 ч. Содержание катализатора варьировали в интервале от 0,05 до 2 % масс. Эффективность действия катализатора оценивали по количеству и составу светлых фракций (н.к.-350 °С) в продуктах. После проведения процесса составлялся материальный баланс продуктов по их агрегатному состоянию: газ, жидкость, твердые (кокс). Фракционный состав жидких продуктов определяли методом ДСК/ТГ в инертной среде азота в диапазоне температур 20-600 °С. Остаточную серу в жидких продуктах реакции определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Спектроскан-S, отношение Н/С определяли с помощью универсального элементного анализатора Vario EL cube. Для исследования катализаторов до и после модификации применяли рентгеновский дифрактометр Discover D8 (Bruker), сканирующий электронный микроскоп JSM-6000 (JEOL) с энерго-дисперсионным анализатором, а также термопрограммируемое восстановление с помощью прибора ChemiSorb 2750 (Micromeritics Instrument Corporation).

СЗ Удж-15

По данным РФА, в исследуемых катализаторах присутствует по одной фазе – гексагональная для карбида вольфрама и α -Со для кобальта, после механоактивации фаза сохраняется (рис. 1).

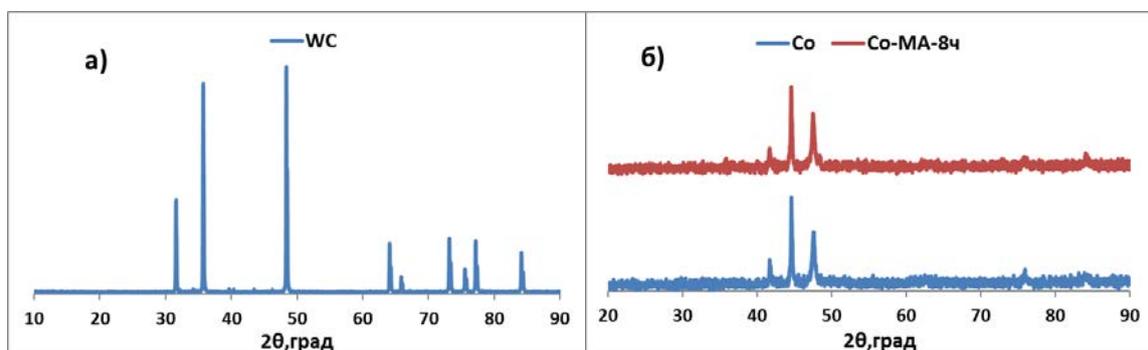


Рисунок 1. Рентгеновские дифрактограммы: а) карбид вольфрама; б) кобальт и кобальт, механоактивированный в течение 8 ч

Согласно полученным результатам, наибольшей активностью в процессе крекинга мазута обладают катализаторы WC и механоактивированный кобальт, обеспечивающие выход светлых фракций – 71 % и 69 %, соответственно, что примерно на 25 % больше, чем при термическом крекинге в отсутствие катализатора (табл. 1). Экспериментальным путем была подтверждена возможность повторного использования катализаторов на основе WC и Co в процессе крекинга мазута, активность их сохранялась, как минимум, на протяжении трех циклов.

Таблица 1. Выход продуктов превращения мазута без и в присутствии катализаторов

Добавка, %	Условия процесса	Содержание, % масс.				
		Газ	Светлые фракции (н.к.-350 °С)	Вакуумный газойль (350-500 °С)	Вакуумный остаток (выше 500 °С)	Кокс
Исходный мазут	–	–	8,7	80,21	11,11	–
отсутствует	420 °С, 1,5 ч	6,7	45,9	23,1	18,8	5,5
WC (2 %)	420 °С, 1,5 ч	5,9	71,1	10,3	2,8	9,9
Со (микр.) (0,8 %)	420 °С, 1,5 ч	3,9	60,3	22,5	8,9	4,3
Со, МА=8 ч (0,8 %)	420 °С, 1,5 ч	3,1	69,4	17,3	7,8	2,3

Таким образом, показана высокая каталитическая активность порошков кобальта и карбида вольфрама микронного и субмикронного диапазона в процессе переработки тяжелого нефтяного сырья, а также возможность их циклического использования без снижения активности.

Литература:

- [1] Nur Y. G., Kim M. S., et al.// Fuel. 2014. V. 137. P. 237
 [2] Елецкий П. М., Мироненко О. О., Селищева С. А., Яковлев В. А.// Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2016. Т. 16. №1. С. 50

**Пилотные испытания катализатора изодепарафинизации
среднедистиллятных фракций для получения дизельного топлива
для арктических условий и авиационного керосина**

Гуляева Л.А., Шмелькова О.И., Красильникова Л.А., Груданова А.И.,
Болдушевский Р.Э.

*ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти»
(ОАО «ВНИИ НП»), Москва*
grudanovaai@vniinp.ru, a.i.grudanova@yandex.ru

Получение авиационного керосина и низкозастывающего дизельного топлива возможно при минимизации в составе топлива длинноцепочечных нормальных алканов, присутствие которых в большей степени способствует ухудшению низкотемпературных характеристик, по сравнению с соединениями других классов. При использовании процессов гидродепарафинизации и изодепарафинизации эта задача решается за счет, соответственно, селективного гидрокрекинга и изомеризации n-алканов в порах цеолита катализатора. Как известно, процесс изодепарафинизации позволяет получить больший выход целевых фракций, т.е. снизить образование низкомолекулярных продуктов – газа и бензиновой фракции.

В ОАО «ВНИИ НП» были проведены исследования по разработке катализатора изодепарафинизации для получения дизельного топлива для арктических условий и авиационного керосина из среднедистиллятных фракций. С целью расширения сырьевой базы производства моторных топлив, помимо нефтяных фракций, использовали среднедистиллятную фракцию, выделенную из продуктов синтеза Фишера-Тропша. На основе отборочных испытаний был выбран образец катализатора оптимального состава (ИЗО-15) для проведения пилотных испытаний.

Предлагаемый катализатор на основе неблагородных металлов содержит следующие основные компоненты:

- кислотный компонент – смесь цеолитов ЦВН и морденита;
- компонент гидрирования/дегидрирования – NiO, MoO₃;
- промотеры – V₂O₅, La₂O₃;
- связующее – Al₂O₃-SiO₂, γ-Al₂O₃.

Испытания катализатора были проведены на пилотной установке Научно-производственного цеха ОАО «ВНИИ НП», расположенного на территории ОАО «НК «Роснефть» – Московский завод «Нефтепродукт».

Помимо катализатора изодепарафинизации ИЗО-15, в низ реактора загружали стандартный промышленный катализатор гидроочистки для обеспечения стадии гидрофинишинга, т.е. гидрирования непредельных соединений, образующихся в результате побочных реакций крекинга сырья и продуктов. Объем каталитической системы при испытаниях составил 100 см³.

Подготовка загруженной в реактор каталитической системы к эксплуатации включала стадии сушки, смачивания и сульфидирования, после проведения которых подавали сырье и начинали исследование процесса изодепарафинизации. В качестве сырья использовали среднедистиллятную фракцию с пределами выкипания 135-360 °С, выделенную из продукта гидрооблагораживания смеси прямогонной дизельной фракции и керосино-газойлевой фракции синтетической нефти Фишера-Тропша (соотношение 70:30 % об.), полученной из синтез-газа процесса газификации древесной биомассы. Исходное сырье характеризовалось плотностью при 15 °С 817,4 кг/м³, содержанием серы 8 мг/кг, температурой помутнения –4 °С, температурой застывания –9 °С, предельной температурой фильтруемости –6 °С.

СЗ Удж-16

При оптимальных режимных параметрах – температуре 300 °С, давлении 3 МПа, объёмной скорости подачи сырья 3,1 час-1 и соотношении водород/сырьё 600 нм³/м³ – катализатор ИЗО-15 показал стабильную работу на протяжении всего периода испытаний (170 часов непрерывной работы).

В результате испытаний был наработан гидрогенизат (жидкие продукты реакции), из которого были выделены среднестиллятные фракции. Разгонку гидрогенизата осуществляли в двух вариантах с выделением целевых фракций:

- авиационного керосина 135-230 °С с температурой начала кристаллизации ниже минус 63 °С и тяжёлой дизельной фракции 230 °С-к.к. с предельной температурой фильтруемости минус 38 °С;

- фракции дизельного топлива 180 °С-к.к. с предельной температурой фильтруемости минус 45 °С.

В результате исследования качества полученных фракций в объеме требований нормативной документации было установлено, что в процессе изодепарафинизации на катализаторе ИЗО-15 возможно получать продукты, указанные в таблице.

Таблица

Качество и выход продуктов, полученных в результате пилотных испытаний катализатора изодепарафинизации ИЗО-15

Возможность получения	Наименование, марка продукта	Нормативный документ по выпуску	Выход на сырье, % масс.
Одновременно (с суммарным выходом на сырье 92,0 % масс.)	Авиационный керосин РТ	ГОСТ 10277-2013	23,2
	Дизельное топливо зимнее* ДТ-З-К5 минус 38	ГОСТ Р 55475-2013	68,8
Попеременно (сезонно)	Авиационный керосин РТ	ГОСТ 10277-2013	23,2
	Дизельное топливо арктическое* ДТ-А-К5 минус 44	ГОСТ Р 55475-2013	77,9

* Примечание. Требуется введение противоизносной присадки для доведения показателя смазывающей способности до нормы по ГОСТ Р 55475-2013.

Полученные результаты пилотных испытаний позволяют сделать вывод о том, что разработанный ОАО «ВНИИ НП» катализатор ИЗО-15 является эффективным в процессе изодепарафинизации среднестиллятных фракций нефти и продуктов синтеза Фишера-Тропша. В процессе с использованием предлагаемого катализатора на основе неблагородных металлов с высоким выходом могут быть получены стратегически важные продукты – дизельное топливо для арктических условий и авиационный керосин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы».

Соглашение о предоставлении субсидии № 14.579.21.0061, уникальный идентификатор Соглашения RFMEFI57914X0061.

Разработка, внедрение и опытно-промышленные испытания новых адсорбентов для подготовки газа

Медведев Д.А.¹, Молчанов С.А.², Брюхов А.А.², Исаев А.В.², Кручинин М.М.³

1 - ООО «Салаватский катализаторный завод», Салават

2 - ООО «Газпром добыча Оренбург», Оренбург

3 - ПАО «Газпром», Санкт-Петербург

mail@skatz.ru

До недавнего времени для сероочистки и подготовки газа к транспорту безальтернативно применялись адсорбенты импортных производителей. Поэтому приоритетной задачей отечественных катализаторных заводов стала разработка новых видов адсорбентов и повышение конкурентоспособности выпускаемой продукции.

Для современных процессов нефтехимии требуется глубокая очистка углеводородного сырья от сернистых соединений из-за увеличения доли высокосернистых нефтей и газоконденсатов в общем объеме добычи горючих ископаемых и одновременного повышения требований к качеству сырья. Наличие кислых примесей в составе газов приводит к интенсивной коррозии оборудования и существенно снижает стоимость углеводородного сырья. С целью исключения негативного влияния кислых примесей на работоспособность оборудования, а также для гарантированной тонкой очистки сырьевых углеводородных потоков специалистами ООО «СкатЗ» разработан способ и технология получения эффективного модифицированного алюмооксидного сорбента с оптимизированной пористой структурой и высокой селективностью по сернистым соединениям.

Лабораторные испытания по изучению сорбционных свойств адсорбента Alusorb COS показали высокую емкость по углекислому газу (более 16 мг/см³), сероводороду, меркаптанам (более 90 мг/см³), парам воды (более 200 мг/см³) и карбонилсульфиду, которая незначительно снижается после многократных циклов регенерации. Alusorb COS имеет механическую прочность на раздавливание не менее 10МПа, что гарантирует низкий износ и увеличение сроков эксплуатации. Развитая модифицированная удельная поверхность более 200 м²/г позволяет адсорбировать и удерживать в мезо- и микропорах извлекаемые кислые компоненты в присутствии паров воды.

В период с 2015 по 2016 гг. на установке № 26 Гелиевого завода ООО «Газпром добыча Оренбург» проведены промышленные испытания адсорбента Alusorb COS в сравнении с лучшим импортным аналогом в процессе очистки сжиженных углеводородных газов до требований международных стандартов. Определена оптимальная комплексная загрузка с цеолитом марки NaX производства ООО «СкатЗ» в следующем соотношении – 36,6% мас. цеолита NaX и 63,4% мас. адсорбента Alusorb COS. Пробег показал, что обе сорбционные системы обеспечивают стабильную очистку сжиженных углеводородных газов от сернистых соединений до концентраций общей серы на выходе не более 50 ppm. Сравнительные испытания импортного и отечественного адсорбентов в лабораторных и промышленных условиях показали, что отечественный продукт не уступает импортному аналогу.

Заметно возрастают перспективы применения адсорбционной технологии подготовки природного газа к транспорту, когда требуется одновременно низкая точка росы по влаге и углеводородам. Основными сорбентами, используемыми на УПГТ, традиционно являются микропористые силикагели. ООО «СкатЗ» производит силикагелевый адсорбент марки АСМ с параметрами идентичными и даже превосходящими по ряду показателей зарубежные аналоги.

С4 УД-01

В настоящее время успешно завершена серия опытно-промышленных испытаний адсорбента АСМ, освоено его промышленное производство и идет промышленная эксплуатация адсорбента на установках подготовки природного газа к транспорту в магистральных трубопроводах на КС «Краснодарская» («Голубой поток», ООО «Газпром трансгаз Краснодар») и КС «Портовая» («Северный поток», ООО «Газпром трансгаз Санкт-Петербург»).

Практика выбора катализаторов в компании СИБУР: критерии, подходы, результаты

Воропаев И.Н.

Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим», Томск
voropaevin@niost.sibur.ru

СИБУР является крупнейшей в России интегрированной газоперерабатывающей и нефтехимической компанией, с общим количеством производств, стремящихся к трем десяткам. Нефтехимические производства Компании нуждаются в новых высокоэффективных катализаторах, которые могли бы усилить ее позиции как в России, так и по всему миру. На международном рынке нефтехимических катализаторов господствующее положение занимают такие крупные компании, как Clariant, BASF, UOP, Shell и др., при этом имеется достаточно много предложений по перспективным образцам от Sinoprec, Ranido, Haldor Topsoe и др. Прогресс в разработке катализаторов идет достаточно быстро, ежегодно на рынок выводятся новые более эффективные образцы, которые по заявлению производителей значительно превосходят более «старые» катализаторы, но зачастую не имеют достоверных референций. Внедрение перспективного катализатора без специальной проверки, основываясь на заявлениях производителя, несет высокие потенциальные риски для Компании, так как любая внеплановая остановка приводит к значительным финансовым потерям.

В СИБУРе составлен список основных нефтехимических процессов, проведена их приоритезация с учетом объемов выпускаемой продукции, санкционных рисков и экономического эффекта от перехода на новые поколения катализаторов. В RD-центре СИБУР НИОСТе для ключевых химических процессов Компании на системной основе ведутся работы по поиску перспективных альтернативных катализаторов, их сравнительному тестированию, ресурсным и опытно-промышленным испытаниям (до 1 года). Кроме того, на разной стадии разработки находятся программы по входному контролю для целого ряда катализаторов и сорбентов, поставляемых в СИБУР.

За последние три года в НИОСТе было протестировано более 100 различных образцов катализаторов и сорбентов от ведущих мировых производителей, за это время на различных производствах Компании были успешно внедрены более эффективные катализаторы. В частности, в НИОСТе были протестированы коммерчески доступные образцы катализаторов для производства метилтретбутилового эфира (МТБЭ). По результатам лабораторных сравнительных и ресурсных испытаний в НИОСТе был рекомендован перспективный образец азиатского производства к загрузке на производствах МТБЭ Компании. На одном из предприятий СИБУР на двух идентичных нитках производства МТБЭ были проведены успешные сравнительные полугодовые пробеги перспективного и стандартного катализаторов в близких условиях. Успешные опытно-промышленные испытания позволили в 2015-2016 годах на двух площадках компании, расположенных в г. Чайковских и Тольятти, внедрить более эффективный и дешевый катализатор, экономический эффект за счет увеличения выработки продукции составил около 40 млн рублей в год.

Помимо тестирования альтернативных катализаторов в НИОСТе совместно с российскими и международными партнерами ведется разработка собственных перспективных катализаторов для ряда ключевых производств. НИОСТ приглашает всех к сотрудничеству по новым технологиям и катализатором в области нефтехимии.

Крекинг бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах

Потапенко О.В., Алтынкович Е.О., Сорокина Т.П., Доронин В.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск
potap@ihcp.ru

Выработка низкосортных бензиновых фракции (бензины термических процессов, легкие прямогонные фракции), не находящих приемлемого способа переработки непрерывно возрастает. К таким бензинам можно отнести, например, бензины получаемые на установках замедленного коксования или висбрекинга, характеризующиеся высоким содержанием сернистых соединений (более 2000 ppm серы), непредельных соединений (до 25 % мас.) и очень низкими октановыми характеристиками (октановое число по исследовательскому методу не более 70 пунктов). Возможным способом переработки низкосортных бензиновых фракций является их каталитический крекинг на цеолитсодержащих катализаторах [1, 2]. Основными продуктами данного процесса являются углеводородные газы (более 50 – 70 % мас.) и бензиновая фракция (около 20 – 40 % мас.) с высоким содержанием ароматических углеводородов. Последнее определяет высокие октановые характеристики бензина продукта. Увеличение спроса на легкие олефины C_2-C_4 , которые используются для производства полимерных материалов и высокооктановых компонентов моторных топлив, определяет дополнительную актуальность данного процесса. В качестве катализаторов процесса могут использоваться каталитические системы на основе цеолита ZSM-5 [3].

В работе исследовано влияние температуры процесса крекинга, соотношения катализатор сырьё, весовой скорости подачи сырья, группового состава бензиновой фракции, а также присутствия водяного пара на состав получаемых продуктов. Рассмотрены цеолитсодержащие катализаторы на основе цеолитов ZSM-5 с модулями от 30 до 300.

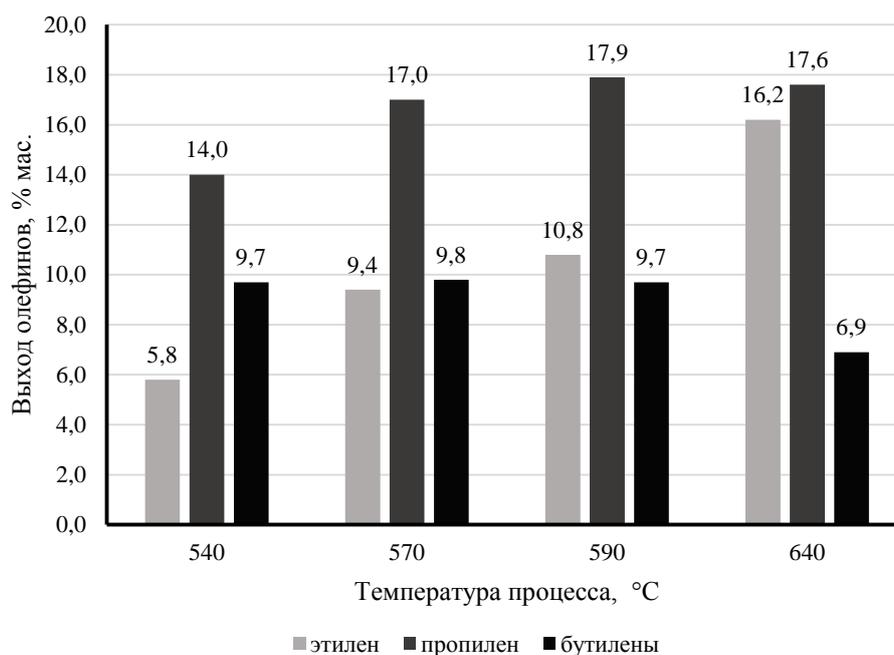


Рис. 1. Зависимость выхода олефинов C_2-C_4 от температуры процесса крекинга смеси бензина коксования и прямогонной бензиновой фракции 62-85 °C

С4 УД-03

Показано, что увеличение температуры от 530 до 640 °С приводит к увеличению селективности реакций крекинга с образованием олефинов С₂-С₄, выход которых достигает 40 % мас. на перерабатываемый бензин (рис. 1). При этом также наблюдается увеличение содержания ароматических углеводородов в бензиновой фракции, что позволяет получать бензин-продукт с октановым числом более 100 пунктов.

Групповой состав бензиновой фракции существенно влияет на состав получаемых продуктов. Определяющим является содержание непредельных соединений, обладающих высокой реакционной способностью.

Присутствие водяного пара в реакционной смеси позволяет снизить вероятность протекания бимолекулярных реакций переноса водорода и как следствие увеличить селективность протекания реакций крекинга с образованием легких олефинов.

С увеличением модуля цеолита ZSM-5 увеличивается стабильность каталитической системы в крекинге низкосортных бензиновых фракций. Высокая концентрация кислотных центров на катализаторах на основе цеолита с низким модулем приводит к увеличению селективности протекания побочных реакций переноса водорода и конденсации, приводящих соответственно к образованию насыщенных соединений и кокса.

Литература:

- [1] Jung J.S., Kim T.J., Seo G. Catalytic cracking of n-octane over zeolites with different pore structures and acidities. Korean J. Chem. Eng. 2004. Vol. 21. № 4. p. 777.
- [2] Corma A., Mengual J., Miguel P.J. Stabilization of ZSM-5 zeolite catalysts for steam catalytic cracking of naphtha for production of propene and ethene, Appl. Catal. A : Gen. 2012. № 417. p. 220.
- [3] Rahimi N., Karimzadeh R. Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefines: A review, Appl. Catal. A: Gen. 2011. № 398. p. 1.

Применение коротких циклов реакции и экстракционных методов регенерации в разработке промышленного процесса алкилирования изобутана олефинами на твердых катализаторах

Сладковский Д.А.¹, Семикин К.В.¹, Кузичкин Н.В.¹, Мурзин Д.Ю.²

1 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург

2 - Åbo Akademi University, Турку, Финляндия

Dmitry.sla@gmail.com

Промышленная реализация процесса алкилирования на твердых катализаторах долгое время являлась предметом исследований множества компаний и институтов. Однако только в последние два года наметилась тенденция к возобновлению интереса в данном направлении в связи с успешным запуском коммерческого процесса AlkyClean (CB&I и Albemarle) и планами по строительству процесса K-SAAT (KBR). Эти технологии основаны на принципиально различных подходах к процессу регенерации [1]. В первом варианте регенерация осуществляется путем экстракции (промывки) изобутаном, при этом катализатор специально создан для работы в условиях коротких циклов реакции/регенерации (менее 10 часов). Во втором варианте катализатор разработан для относительно длительного цикла реакции (более 24 часов) с последующим восстановлением водородом при температуре 200°C.

В лаборатории каталитических технологий СПбГТИ(ТУ) ведутся работы по созданию энергоэффективной технологии процесса алкилирования изобутана олефинами на твердых катализаторах [2]. При этом были проанализированы оба вышеуказанных варианта реализации процесса с использованием двух типа катализаторов – синтетически модифицированного цеолита Y и массивного катализатора на основе сульфатированного гидроксида циркония и псевдобемита.

Исследования отработанных катализаторов и продуктов, адсорбированных на их поверхности, показали, что на первых этапах работы катализатора (до 3-х часов) отсутствуют конденсационные и коксогенные поверхностные соединения, дезактивирующие катализаторы. Дальнейшая работа катализатора приводит к накоплению продуктов олигомеризации с последующей стремительной дезактивацией. Прекращение подачи олефина задолго до наступления момента стремительной дезактивации и длительное нахождение катализатора в условиях подачи изобутана позволяет экстрагировать относительно тяжелые продукты с поверхности катализатора. Таким образом, при использовании трех реакторов возможен полунепрерывный режим работы, в котором два реактора находятся на стадии регенерации.

Дополнительной мерой увеличения эффективности регенерации служит растворение водорода в изобутане, что обуславливает необходимость гидрирующей функции катализатора за счет включения переходных металлов.

В докладе рассматриваются результаты экспериментов, проведенных на проточной установке с загрузкой катализатора 15 см³, данные расчетов на модели в программе Aspen HYSYS и технико-экономический анализ различных вариантов процесса твердокислотного алкилирования. По совокупности результатов исследований предпочтение отдается технологической схеме процесса, в котором используются короткие стадии реакции с последующим длительным восстановлением экстракционными и гидрогенизационными методами при температурах, аналогичных стадии реакции.

С4 УД-04

Работа выполнена в рамках гранта Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях ВПО (договор № 14.Z.50.31.0013).

Литература:

[1] Zhang S. et al. Alkylation Technology Study. Final Report. SCAQMD. Project № AQMD-15-5087.2016

[2] Sladkovsky D.A., Kuzichkin N.V., Semikin K.V., Zernov P.A., Murzin D.Yu.// *Chimica Oggi. Chemistry Today*. 2015. 33(4) p.8-14.

Каталитическая очистка коксовых газов от аммиака

Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Дульнев А.В., Обысов М.А.

Общество с ограниченной ответственностью «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск
evgolosman@yandex.ru

Широкое распространение в коксохимии получила очистка коксового газа по методу «Carl Still», включающему улавливание аммиака водным раствором и последующее каталитическое разложение аммиачных паров в восстановительной среде с получением азота и водорода, возвращаемых затем в сырой коксовый газ. Такая технология была реализована на коксохимическом производстве (КХП) Магнитогорского металлургического комбината (ММК).

Согласно термодинамическим расчетам при снижении температуры процесса разложения остаточная равновесная концентрация аммиака сильно возрастает. Температуру процесса ниже 1100 °С нежелательно снижать также и для сохранения активности катализатора, который отравляется в среде сероводорода, присутствующего в коксовом газе.

Фирмой «BASF» производился высокотемпературный никелевый катализатор G1-11 в форме эллипсоидных гранул размерами 18 – 25 мм. Этот катализатор ряд лет использовался для очистки коксового газа в коксохимическом производстве ММК. Поставленный ему на замену катализатор R2-33A заметно уступил по начальной активности заменяемому катализатору G1-11.

Для замены этих катализаторов исследовались разработанные «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» (г. Новомосковск) катализаторы диссоциации аммиака серии КДА, которые эксплуатируются для получения защитных атмосфер и восстановительного газа на более чем ста предприятиях России, СНГ и дальнего зарубежья со сроком службы не менее 15 лет.

Для высокотемпературной очистки от аммиака в коксовых газах в ВУХИН (г. Екатеринбург) в исключительно жестких условиях испытывались образцы термостабильных модифицированных катализаторов марки КДА. При этом степень превращения аммиака на КДА достигала 99,7 % при 1150 °С, заметно превышая активность контакта G1-11 при одинаковых условиях испытаний.

По результатам этих сравнительных испытаний для использования в коксохимических производствах после обсуждения со специалистами КХП ММК (Магнитогорск) и «ГИПРОНИКЕЛЬ» (Санкт-Петербург) были рекомендованы катализаторы марки КДА-18А (НИАП-13-06) (ТУ 113-03-2011-99) в форме цилиндрических колец (рисунок 1а).

Особо можно отметить высокие эксплуатационные характеристики катализатора марки КДА-18А (ТУ 113-03-00209510-88-2001) в форме гранул с семью отверстиями (рисунок 1б). Оптимизированная форма гранул катализатора с семью отверстиями обеспечивает повышенную активность и пониженное гидравлическое сопротивление слоя катализатора.

Технология производства носителей «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» на основе чистого (не содержащего не связанных и вымываемых в процессе эксплуатации добавок кремния, кальция и др.) α -Al₂O₃ позволяет получать высокотемпературные катализаторы со стабильным в условиях эксплуатации фазовым составом, что в свою очередь обеспечивает высокую термостабильность катализаторов.

С4 УД-05



а



б

Рисунок 1 – Катализатор марки КДА-18А (НИАП-13-06) в форме цилиндрических колец (а) и в форме гранул с семью отверстиями (б)

Модификации катализатора НИАП-13-06 в течение многих лет с успехом эксплуатируются и в процессе высокотемпературного риформинга на множестве предприятий по производству аммиака и, в том числе в процессе паровоздушного и парокислородного риформинга при температурах 1100-1300 °С с загрузкой катализатора в один реактор 30 м³ и более.

Устойчивость к водяным парам и термоустойчивость предопределяет возможность использования катализаторов НИАП-13-06 в жёстких условиях, характерных для процессов очистки коксовых газов в присутствии паров воды и сероводорода.

Геометрическая форма катализатора КДА-18А с семью отверстиями, позволяет снизить его газодинамическое сопротивление, при низком насыпном весе НИАП-13-06 (около 1,0 кг/дм³), в сравнении с катализатором G1-11 (1,7 кг/дм³), способствует использованию этой модификации катализатора в существующих высокотемпературных реакторах, включая печи разложения аммиака коксохимических производств.

Многотоннажная наработка катализаторов КДА-18А в форме цилиндрических гранул с семью отверстиями осуществляется в катализаторном производстве «НИАП-КАТАЛИЗАТОР». Промышленная партия этого катализатора поставлена для эксплуатации в один из реакторов очистки коксового газа Магнитогорского металлургического комбината.

Литература:

- [1] Платонов О.И., Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Мельников И.И. Особенности промышленной технологии каталитического разложения коксохимического аммиака // Химическая промышленность сегодня. 2005. № 10. С. 21 - 27.
- [2] Сауль О.П., Платонов О.И., Голосман Е.З., Андрейков Е.И., Егоров В.Н., Мельников И.И., Щукина Р.И. Оценка стабильности катализатора разложения аммиака G1-11 (BASF) в условиях коксохимического производства и подбор отечественных катализаторов для этого процесса // Катализ в промышленности. 2006. № 2. С. 34 - 39.
- [3] Платонов О.И., Цемехман Л.Ш., Голосман Е.З., Егоров М.А., Степанов Е.Н. Дезактивация катализаторов разложения коксохимического аммиака // Катализ в промышленности. 2009. № 2. С. 49 - 52.
- [4] Голосман Е.З., Ефремов В.Н. Катализаторы крекинга аммиака // Химическая промышленность. 1985. № 5. С. 33 - 37.

**Российский катализатор дегидрирования этилбензола.
Опыт промышленной эксплуатации**

Котельников Г.Р.¹, Сиднев В.Б.¹, Беспалов В.П.¹, Кужин А.В.¹, Басимова Р.А.²,
Логоза Д.Ю.², Глотов А.П.², Зарипов Р.Р.²

*1 - Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт
«Ярсинтез» (ОАО НИИ «Ярсинтез»), Ярославль.*

*2 - Открытое акционерное общество «Газпром Нефтехим Салават»
postprof@mail.ru*

По процессу дегидрирования этилбензола в стирол современному уровню отвечает схема двух ступенчатого дегидрирования с проведением процесса под вакуумом и использованием эффективных катализаторов, способных работать с низким разбавлением сырья водяным паром. В России производство стирола дегидрированием этилбензола на отечественном катализаторе осуществляется на ОАО «Газпром Нефтехим Салават», проектная мощность производства составляет 200 тыс. т/год по стиролу. С 2005 года по настоящее время в процессе используется катализатор КДЭ-1. Разработчиком, патентообладателем и производителем катализатора является ОАО НИИ «Ярсинтез. Катализатор представляет собой сложную промотированную систему на основе оксида железа, не токсичен, не взрывоопасен и не требует специальных мер предосторожности; по технико-экономическим показателям, технологической и экологической безопасности соответствует мировому уровню.

Благодаря использованию российского сырья и оптимизации производственных затрат, цена на катализатор существенно ниже, чем у основных конкурентов – производителей катализаторов в Европе и Америке.

Катализатор работает в промышленной системе по двухгодичному циклу. Каждой загрузке (1 раз в 2 года) предшествует тендер по выбору катализатора. На протяжении всего периода эксплуатации все гарантийные показатели полностью подтверждаются. Важным конкурентным преимуществом является высокая стрессовая устойчивость катализатора – при воздействии неблагоприятных факторов, которые нельзя полностью исключить в реальном производстве, и последующем возвращении к нормальным условиям, катализатор полностью восстанавливает показатели.

ОАО НИИ «Ярсинтез» непрерывно совершенствует катализатор КДЭ-1. В свою очередь подобранные на ООО «Газпром Нефтехим Салават» параметры технологического процесса обеспечивают высокие конверсию этилбензола и селективность по стиролу.

Прямое гетерогенно-каталитическое окисление сероводорода для очистки попутных нефтяных газов

Исмагилов З.Р.^{1,2}, Хайрулин С.Р.¹, Шабалин О.Н.³, Комаров Ф.Ф.³

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Институт углекислоты и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углекислоты СО РАН, Кемерово

3 – АО «СМП-НЕФТЕГАЗ», Альметьевск

sergk@catalysis.ru

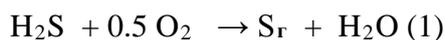
При добыче сернистых нефтей выделяются попутные нефтяные газы (ПНГ), дебит которых составляет от 100 до 10 000 м^3 в час. Типичный состав таких газов приведен в Таблице 1.1.2 Проблема утилизации этих попутных нефтяных газов достаточно давно стоит перед нефтедобывающей отраслью, в связи с тем, что эти газы содержат в своем составе значительное количество сероводорода (от 1 до 6 % об.). Такое высокое содержание сероводорода исключает рассеивание этих газов в атмосфере (предельно допустимая концентрация сероводорода в атмосфере составляет $0,008 \text{ мг/м}^3$) или его использование в качестве углеводородного топлива, реализуемого населению, промышленным предприятиям или используемого для промысловых нужд (технологический нагрев). Ежегодно только по Республике Татарстан сжигается на факелах и рассеивается до 70 млн. м^3 попутного нефтяного газа (ПНГ). При использовании такого объема ПНГ в качестве топлива для когенерационной установки при её КПД 70% выработка энергии составит не менее 54 МВт/ч или 17 МВт/ч электрической и 37,7 МВт/ч тепловой энергии [1-3].

В лучшем случае такие газы подвергаются аминовой очистке, где происходит выделения сероводорода, который сжигается на факеле, что является неприемлемым с экологической точки зрения и не может рассматриваться как способ утилизации H_2S , учитывая высокую токсичность сероводорода и продуктов его сжигания – ди- и триоксида серы, серной кислоты, выбросы которой в этом случае в атмосферу составляют сотни тысяч тонн, только по Республике Татарстан. В большинстве случаев установки первичной сероочистки отсутствуют и происходит дополнительное загрязнение окружающей среды продуктами недожога углеводородов, канцерогенной сажей и что самое важное потери миллиардов кубометров углеводородного сырья. Приемлемым выходом была бы транспортировка ПНГ по трубопроводам к специализированным установкам сероочистки (НПЗ, ГПЗ). Однако, попутный нефтяной газ характеризуется исключительно малым дебитом (100 – 1000 $\text{м}^3/\text{час}$) и низким избыточным давлением (до 0.5 МПа), что потребовало бы создание цепи мощных компрессорных станций, использование специализированных легированных материалов для трубопроводов и предопределяет безальтернативность создания установок очистки ПНГ в местах добычи.

В настоящее время из-за отсутствия надежной, апробированной технологии очистки попутного нефтяного газа десятки разведанных средне и малодобитных месторождений Волго-Уральской нефтегазоносной провинции (Республика Татарстан, Республика Башкортостан, Республика Коми, Самарская область, Пермская область и т.д.) законсервированы.

Как показывают технико-экономические оценки оптимальным способом решения этой важнейшей задачи является использование для очистки газов процесса прямого окисления сероводорода. В основе технологии лежит способ гетерогенно-каталитического окисления сероводорода в одну стадию до элементарной серы в соответствии с реакцией (1):

С4 УД-07



Очевидными преимуществами процесса являются:

- * непрерывность процесса, позволяющего проводить одновременную очистку и получение товарной серы;
- * “мягкие” условия реализации процесса ($T=220-280^\circ\text{C}$), благодаря использованию высокоактивного катализатора.
- * возможность селективного удаления сероводорода без затрагивания углеводородных компонентов сырья.

В Институте катализа совместно с АО «СМП-Нефтегаз» на установке подготовки нефти при ДНС 3010 разработана и смонтирована промышленная установка очистки попутных нефтяных газов производительностью до 600 nm^3 газа в час (рис.1). Содержание сероводорода в очищаемом газе составляет 1,5 – 3,0 % об.



Рис.1 Промышленная установка очистки попутного нефтяного газа.
Процесс прямого каталитического окисления сероводорода.

Результаты промышленных пробегов показали, что степень очистки составила 97 %, а углеводородный состав исходного газа сохраняется количественно .

Литература:

- [1] Хайрулин С.Р., Пармон В.Н., Кузнецов В.В., Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф., Голованов А.Н., Исмагилов З.Р. // "Альтернативная Энергетика и экология" № 19 (159), стр. 86 – 106, 2014
- [2] Method for the purification of hydrogen sulfide containing gases. US Patent No 4.886.649.
- [3] Исмагилов З.Р., Хайрулин С.Р., Пармон В.Н., Яруллин Р.С., М, Мазгаров, Тахаутдинов Ш.Ф.// Газохимия, 2011, № 3-4, с. 57-61

Катализаторы нефтехимии. Теория и практика

Ламберов А.А.

ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет», Казань
Lamberov@list.ru

В докладе представлены основные результаты разработок ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет» внедренных в промышленную практику ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Кратко представлены работы на различных стадиях исследований. Обсуждена необходимость масштабного переноса через опытно-промышленные испытания в условиях производства и отработки промышленных технологий разрабатываемых катализаторов в условиях опытного цеха.

Обозначены основные проблемы с которыми сталкивались последователи в процессе реализации разработок и возможные варианты их решения.

Отдельно отмечена эффективность методов математического моделирования для модернизаций внутренних устройств каталитических реакторов и интенсификации нефтехимических процессов.

Технологические исследования новых катализаторов риформинга для установок со стационарным и движущимся слоем катализатора

Яблокова С.С.¹, Смоликов М.Д.^{1,2}, Кирьянов Д.И.¹, Удрас И.Е.¹, Затолокина Е.В.¹, Загоруйко А.Н.^{3,4,5}, Белый А.С.^{1,2}

1 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

2 - Омский государственный технический университет, Омск

3 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

4 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

5 - Томский политехнический университет, Томск

sveta@ihcp.ru

Каталитический риформинг прямогонных бензиновых фракций обеспечивает производство высокооктановых компонентов для автомобильных бензинов, а также ароматических углеводородов бензола, ксилолов для нефтехимии. В настоящее время на промышленных установках процесс ведут с применением полиметаллических катализаторов, основу которых составляет Pt на носителе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с добавками Re, Sn, Ir [1].

В работе приводятся результаты исследования отечественных полиметаллических катализаторов риформинга, которые были разработаны в ИППУ СО РАН (табл.). Исследования выполнены на технологической пилотной установке на промышленном сырье – прямогонных бензиновых фракциях различного происхождения. Новые катализаторы предназначены для технологии риформинга с периодической регенерацией катализатора (стационарный слой, катализаторы серии ПР) и для технологии с непрерывной регенерацией катализатора (движущийся слой, катализаторы ШПР, РДС).

Показатель/ содержание, %мас.	ПР-71	ПР-81А	ПР-81D	ПР-81 F	ШПР-81	РДС
Pt.	0,25	0,25	0,30	0,35	0,25	0,25
Re	0,30	0,30	0,30	-	0,30	-
Cl (F)	1,0	1,0	1,0	(0,3)	1,0	1,1
Sn	-	-	-	-	-	0,3

Технологические исследования выполнены в широком диапазоне условий процесса риформинга таких как давление, температура, объемная скорость подачи сырья, кратность циркуляции и др. параметры. Полученные результаты были использованы для уточнения рецептуры катализаторов, определения материальных балансов на реальном промышленном сырье для прогнозирования показателей работы катализаторов на промышленных установках риформинга.

Кинетические закономерности, которые были получены на разных катализаторах с использованием различного сырья в широком диапазоне условий, были использованы при моделировании процесса каталитического риформинга [2].

В работе приводятся данные по сопоставлению показателей новых катализаторов риформинга ИППУ СО РАН с современными зарубежными аналогами.

Литература

[1] Белый А.С., Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Удрас И.Е., Затолокина Е.В.// Нефть. Газ. Новации. 2015. № 8 (199). С. 36.

[2] A.N. Zagoruiko, A.S. Belyi, M. D. Smolikov, A.S. Noskov// Catalysis Today 2014. V. 220– 222, P.168.

Опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР

Смоликов М.Д.^{1,2}, Кирьянов Д.И.¹, Голинский Д.В.¹, Белый А.С.^{1,2}

1 - *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

2 - *Омский государственный технический университет, Омск*

smolikov@ihcp.ru

Более 30 лет в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН проводятся фундаментальные исследования по изучению устройства катализаторов риформинга. Полученные представления о составе активной поверхности послужили основой для создания промышленных катализаторов серии ПР, производство которых было освоено в период 1992÷2007 гг. на ЗАО «Промышленные катализаторы» и ОАО «Ангарский ЗКиОС» [1]. Результатом этих работ явилось широкое внедрение полиметаллических катализаторов риформинга серии ПР на предприятиях России и Украины [2]. Катализаторы ПР-50, ПР-51, ПР-71, ПР-81 (марки А, D, F) за весь период были поставлены на 9 нефтеперерабатывающих заводов в количестве более 800 тонн. С их использованием производится около 5 млн. тонн в год высокооктановых бензинов.

Катализаторы эксплуатируются на установках риформинга по бензиновому и по ароматическому вариантам. Длительный опыт эксплуатации катализатора марки ПР-51 показал возможность производства риформинг-бензинов с октановыми числами ИОЧ=93÷97 и длительностью рабочего цикла не менее двух лет. Данные промышленной эксплуатации ПР-51 по ароматическому варианту на установке ЛГ-35-8/300Б показали длительность рабочего цикла 3 года, при этом ресурс катализатора используется примерно наполовину.

Разработка катализатора риформинга марки ПР-71 и его промышленное освоение на установках риформинга различной мощности на Лисичанском НПЗ и на НПЗ в г. Дрогобыч (оба в Украине), на Рязанском, Саратовском и Киришском НПЗ дала возможность предприятиям производить риформат с ИОЧ=96÷97 пунктов с длительностью межрегенерационного пробега до 2-х лет.

В 2010 г. осуществлена первая промышленная загрузка нового катализатора ПР-81 (марки А) на установке риформинга ООО «Пурнефтепереработка». Катализатор отличается высокой активностью и селективностью ароматизации парафиновых углеводородов в сочетании с высокой активностью реакции изомеризации. Это дает возможность выпускать риформинг бензин с октановым числом 96-97 пунктов (ИМ) с пониженным содержанием ароматических углеводородов за счет увеличения вклада углеводородов изомерного строения. Длительность рабочего цикла составила 2 года.

Высокие эксплуатационные показатели ПР-81 были основой для принятия решения компанией Роснефть о переводе установок риформинга на отечественные катализаторы серии ПР-81 (марки А и D). В 2015 -2016 гг. новые катализаторы из серии ПР-81 были загружены и успешно эксплуатируются на 3-х установках риформинга Сызранского НПЗ, на установках риформинга НПЗ в Комсомольске и Рязани. Принято решение и начато промышленное производство катализатора для нефтезаводов компании в г. Самара (Куйбышевский НПЗ) и в г. Саратове.

В период 2005÷2006 гг. на Рязанском и Саратовском НПЗ при замене отработавших свой срок катализаторов риформинга на новый катализатор ПР-71 была проведена реконструкция реакторов риформинга. В ходе реконструкции по обоснованию ИППУ СО РАН все реактора были оборудованы новыми устройствами радиального ввода сырья с изменением направления потока газосырьевой смеси от центра к периферии реакторов. Получен первый промышленный опыт эксплуатации катализаторов

С4 УД-10

риформинга с измененным направлением газосырьевого потока. Интегральный эффект от замены внутренних устройств реакторов и применения в них новой марки катализатора ПР-71 состоял в увеличении выработки высокооктановых бензинов на 3 % мас. и в снижении средних температур процесса на $7 \div 8$ °С.

Накопленный более чем 20-летний опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга ПР-50, ПР-51, ПР-71 и ПР-81 свидетельствует, что отечественные катализаторы серии ПР продемонстрировали высокую селективность, выше чем обычные катализаторы средневропейского уровня. Это проявляется в увеличении выхода риформата на 3 - 5 % мас. с октановым числом ИОЧ= 95÷97, повышении на 3÷5 % концентрации водорода в циркулирующем газе, снижении содержания ароматических углеводородов при сохранении высоких октановых характеристик риформинга-бензина.

Литература:

[1] Белый А.С., Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Удрас И.Е., Затолокина Е.В.// Нефть. Газ. Новации. 2015. № 8 (199). С. 36.

[2] Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Колмагоров К.В., Удрас И.Е., Затолокина Е.В., Белый А.С.//Катализ в промышленности.2013. № 6. С.36.

«Экоформинг-2» – новый процесс переработки бензиновых фракций для производства автобензинов Евро-5, 6 и перспективных классов

Кирьянов Д.И.¹, Смоликов М.Д.^{1,2}, Белопухов Е.А.^{1,2}, Шкуренко В.А.¹, Белый А.С.^{1,2}

1 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

2 - Омский государственный технический университет, Омск

lsmt-omsk@yandex.ru

Процесс каталитического риформинга бензиновых фракций является базовым для производства автобензинов. Средняя доля риформата в автобензинах на НПЗ России составляет 50 %, а на некоторых достигает 70 %. В настоящее время требования по качеству автобензинов определены техническим регламентом, в том числе для классов 4 и 5 содержание ароматических углеводородов должно быть не более 35 % об, а бензола – не более 1 % об. В России доля бензина АИ-80 составляет 5 %, АИ-92 – 65 %, АИ-95 – 29 %, АИ-98 – 1 %, а среднее октановое число 92,5 (ИМ). По прогнозу к 2020 году спрос на АИ-95 увеличится в 2 раза и достигнет 60 % от всего потребляемого бензина. Таким образом, существует необходимость увеличения октанового числа риформата при ограничении содержания в нем ароматических углеводородов, в том числе, бензола.

Большинство установок риформинга в России эксплуатируется по технологии с неподвижным слоем катализатора по проекту ОАО «Ленгипронефтехим». Предел жесткости процесса для данных установок составляет 97-98 ИМ, так как дальнейшее ужесточение приводит к усиленной дезактивации катализатора, снижению длительности цикла до 6-8 месяцев и выхода целевых продуктов. В то же время увеличивается содержание ароматических углеводородов в риформате, в том числе бензола. Возможной альтернативой данной технологии является технология процесса с движущимся слоем катализатора (лицензиары UOP и Axens), которая обеспечивает жесткость процесса в пределах 100-105 ИМ. Следует подчеркнуть, что применение подобных установок связано с высокими капитальными и эксплуатационными затратами, а также зависимостью от поставок импортного оборудования и катализаторов. Кроме того, риформат, полученный по данной технологии имеет предельно высокое содержание ароматических углеводородов – до 80 % мас.

В настоящей работе представлен вариант оптимизации существующей технологии риформинга с неподвижным слоем катализатора – процесс «Экоформинг-2», который позволяет на основе риформата (до 70 %) производить автобензины Евро-5 с ИОЧ равным 95 и 98. Сущность предлагаемой технологии заключается в проведении процесса риформинга на существующей установке с получением продукта с ИОЧ 94-95 и последующим выделением бензол- и гептансодержащей фракции для дальнейшей переработки. Гидрооблагораживание выделенной фракции осуществляется на дополнительном блоке путем гидроизомеризации бензола преимущественно до метилциклопентана и глубокой изомеризации гептанов с получением ди- и тризамещенных изомеров. Данный процесс позволяет увеличить октановое число риформата до 100-102 при относительно низком содержании ароматических углеводородов. Дополнительным преимуществом является снижение содержания бензола в 3-5 раз и увеличение длительности цикла до двух лет и более.

В таблице представлены сравнительные варианты процесса переработки бензиновой фракции 85-180 °С. Из таблицы следует, что новый процесс обеспечивает увеличение октанового числа продукта до 100-102 ИМ при существенном снижении в нем содержания ароматических углеводородов (55-60 % против 70-75 % мас. для процесса ССР, в том числе бензола – 0,3, против 0,8-1,2 % мас., соответственно).

С4 Удж-01

Таблица. Сравнительные показатели процессов переработки бензиновой фракции 85-180 °С. Условия: сырье – фракция 85-180 °С, П/Н/А – 60/30/10 % мас., Р = 1,5 (0,5 для ССР) МПа, ОСПС = 1,5 ч⁻¹

Показатели	Классический риформинг	Изомеризация С ₇ + риформинг С ₈₊	Риформинг ССР	Экоформинг™-2
ИОЧ	95-97	95-97	100-102	100-102
Выход С ₅₊ , % мас.	86-88	86-88	88-90	85-87
Выход Н ₂ , % мас.	2,3-2,5	1,8-2,2	3,2-3,6	2,1-2,4
Содержание аром., % мас.	63-65	53-55	70-75	55-60
Бензол, % мас	1,0-1,5	< 0,5	0,8-1,2	< 0,3
Длительность цикла, мес.	12-24	12-24	не менее 24	не менее 24

В результате появляется возможность производства автобензинов АИ-95 на основе только двух компонентов – изомеризата (25-35 %) и риформата (65-75 %).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Омской области (грант № 16-43-550196 р_а).

Гидрокрекинг смесевых вакуумных дистиллятов на многослойных пакетах NiMo(W) катализаторов

Казаков М.О.¹, Дик П.П.¹, Надеина К.А.¹, Климов О.В.¹, Данилова И.Г.¹,
Корякина Г.И.¹, Перейма В.Ю.¹, Просвирин И.П.¹, Герасимов Е.Ю.¹, Сорокина Т.П.²,
Доронин В.П.², Носков А.С.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

kazakov@catalysis.ru

Гидрокрекинг является одним из ключевых углубляющих процессов нефтепереработки, так как позволяет получать высококачественные нефтепродукты из вакуумных дистиллятов. Наиболее широко используемым сырьем для гидрокрекинга является прямогонный вакуумный газойль (ВГО). Вовлечение в гидропереработку вакуумных дистиллятов вторичного происхождения (прежде всего продуктов термических процессов) представляется актуальным так как позволяет увеличить глубину переработки нефти и получить дополнительное количество ценных продуктов. Однако переработка вторичных вакуумных дистиллятов затруднена в связи с более высоким содержанием в их составе азота и тяжелых ароматических соединений, которые оказывают негативное влияние на показатели процесса гидрокрекинга. В данной работе исследуется влияние химического состава и условий приготовления катализаторов гидрокрекинга на основе ультрастабильного цеолита типа Y (УЦ-Y) на их физико-химические свойства и активность и селективность в гидрокрекинге смесевых сырьев, содержащих прямогонный ВГО и вакуумные дистилляты вторичного происхождения.

Носители с различным содержанием ультрастабильного цеолита Y (10-40 мас.%) были приготовлены смешением исходного цеолита с псевдобемитом с последующей сушкой и прокаливанием при 550°C. Катализаторы на основе цеолитсодержащих носителей готовили пропиткой по влагоемкости раствором, приготовленным из парамолибдата аммония, карбоната никеля и лимонной кислоты. Содержание молибдена и никеля в катализаторах составляло около 9,0 и около 2,5 мас.% соответственно. Также были приготовлены катализатор гидроочистки (NiMo/Al₂O₃ – 3,7 мас.% Ni и 12,5 мас.% Mo) и катализатор гидрокрекинга на основе аморфного алюмосиликата (NiW/ААС-Al₂O₃ – 3,1 мас.% Ni и 17,4 мас.% W) для загрузки в качестве первого и второго слоя в реактор. Образцы исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, ПЭМВР, ТПД аммиака, ИК-спектроскопии адсорбированного СО, РФЭС.

Тестирование катализаторов гидрокрекинга проводилось в однопроводном режиме с пакетной загрузкой катализаторов: верхний слой – катализатор гидроочистки; средний слой – катализатор гидрокрекинга с аморфным алюмосиликатом; нижний слой – цеолитсодержащий катализатор гидрокрекинга. Для испытаний использовали смесевое сырье следующего состава: прямогонный ВГО – 69 мас.%, тяжелый газойль коксования – 22 мас.%, ароматический экстракт – 7 мас.% и петролатум – 2 мас.%. Испытания проводили при температурах 390-410°C, давлении 16,0 МПа и соотношении Н₂/сырье 1500 нл/л.

Исследовано влияние химического состава и условий постобработки ультрастабильного цеолита Y на его текстурные характеристики и кислотные свойства. Исследовано влияние химического состава и условий приготовления цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга на их физико-химические и каталитические свойства.

С4 Удж-02

При испытаниях катализаторов гидрокрекинга решались две основные задачи: оценка эффективности работы пакета катализаторов в режиме, соответствующем работе первой стадии гидрокрекинга, предназначенной для удаления серы и азота и частичной (50-55%) конверсии сырья; оценка работы пакета катализаторов в режиме, обеспечивающем повышенный выход среднестиллятных фракций. Результаты тестирования показали, что при пакетной загрузке катализаторов для данного сырья при температуре 390°C конверсия достигает 40%. Температура, при которой обеспечивается требуемая для первой стадии гидрокрекинга конверсия сырья на уровне 50-55% составляет около 395-400°C. При температуре 410°C конверсия сырья находится на уровне 80%, а выход целевой среднестиллятной фракции превышает 55 мас.%. При этом содержание серы в целевом продукте не превышает 10 ppm. Таким образом, исследуемые катализаторы могут быть использованы для гидрокрекинга сырья, содержащего прямогонные и вторичные вакуумные дистилляты, как при работе в режиме частичной конверсии сырья на первой стадии двухстадийной установки гидрокрекинга, так и в режиме максимального выхода среднестиллятных фракций при одностадийном гидрокрекинге.

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России. Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI61015X0008. Соглашение № 14.610.21.0008 от 11.09.2015.

Группа компаний АНАЛИТ – крупнейший генеральный дистрибьютор SHIMADZU в России

Кортиков В.Е.

*Представительство ООО «Аналит Продактс» в Нижнем Новгороде,
Нижний Новгород*

kortikov@analit-spb.ru

Корпорация SHIMADZU является основным партнером группы компаний АНАЛИТ. С 2004 г. АНАЛИТ официально признается SHIMADZU в качестве своего лучшего дистрибьютора в России. АНАЛИТ является партнером и дистрибьютором ряда других компаний, дополняющих продукцию SHIMADZU - производителей аналитического и общелабораторного оборудования, систем для пробоподготовки, программных продуктов, расходных материалов, мебели и т.д.

SHIMADZU входит в пятерку крупнейших мировых производителей аналитического и испытательного оборудования. На российском рынке широко представлены и хорошо известны приборы SHIMADZU, применяемые при контроле качества изготовления катализаторов, при установлении их прочностных характеристик, для изучения особенностей протекания каталитических реакций и для определения качественного и количественного состава продуктов синтеза.

Рентгенофлуоресцентные спектрометры производства компании SHIMADZU для быстрого высокочувствительного неразрушающего определения качественного и количественного элементного состава твердых и жидких образцов, порошков, гранул, пластин, плёнок. Анализ может проводиться на воздухе, в вакууме или в среде гелия.

Серия рентгеновских дифрактометров XRD-7000 оснащена высокоточным вертикальным θ - θ гониометром и способна работать с крупными образцами по сравнению с обычными приборами. В дополнение к качественному и количественному анализу, серия XRD-7000 осуществляет точный расчет параметров кристаллической решетки, степени кристалличности, размеров кристаллитов и искажений решетки, определения типа кристаллической решетки и другие анализы кристаллической структуры с помощью программного обеспечения.

Группа компаний АНАЛИТ представляет также линейку лазерных анализаторов размеров частиц и наночастиц производства SHIMADZU. Данные приборы позволяют проводить измерения не только в нано, но и в суб-нано диапазоне (0,5—200 нм), а также в классической микро-области (50—3000 нм) как для сухих порошков катализаторов, так и суспензий. Программное обеспечение позволяет в реальном времени наблюдать за распределением частиц по размерам, проводить одновременный сравнительный анализ до 12 диаграмм, оценивать воспроизводимость получаемых результатов и тенденции изменения характеристик распределения.

Безусловный интерес представляют разработки SHIMADZU в области газовой и жидкостной хроматографии/масс-спектрометрии. Новая серия высокочувствительных быстро-сканирующих жидкостных и газовых хроматомасс-спектрометров, включая ряд систем с тройным квадруполом (LCMS-8060, GCMS TQ-8030 и др.).

В группе спектральных приборов интерес представляет серия спектрофотометров UV-2600/2700, UV-3600Plus, объединяющая последние технологии для получения уникальных оптических характеристик. ИК-Фурье спектрометр IRTracer-100 характеризуется одним из самых высоких показателей соотношения сигнал к шуму (S/N=60.000:1) в своем классе приборов.

С4 Удк-03

Компания АНАЛИТ, являясь крупнейшим генеральным дистрибьютором оборудования SHIMADZU, уделяет особое внимание поддержке своих пользователей. Структура компании включает в себя аккредитованную аналитическую лабораторию, сервисные центры и склады, расположенные в Санкт-Петербурге, Москве, Нижнем Новгороде, Казани и Уфе. В перечне предлагаемых услуг компании не только осуществление поставки оборудования, но и пуско-наладочные работы, гарантийное и постгарантийное обслуживание, обучение, методическая поддержка и проведение курсов по повышению квалификации персонала.

Влияние ароматических углеводородов на изомеризацию н-гептана в присутствии Pt/WO₃/ZrO₂ и Pt/MOR/Al₂O₃ катализаторов

Шкуренко В.А.¹, Смоликов М.Д.^{1,2}, Яблокова С.С.¹, Кирьянов Д.И.¹, Белый А.С.^{1,2}

1 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

2 - Омский государственный технический университет, Омск

shkurenok@ihcp.ru

Требования, предъявляемые к экологическим характеристикам моторных топлив, непрерывно ужесточаются. Регулирование этих требований на территории Российской Федерации выполняется Техническим регламентом Таможенного союза [1]. Основные ограничения, предъявляемые к товарным бензинам, согласно регламенту касаются содержания ароматических углеводородов (не более 35% об. для экологического класса К5, в т.ч. бензола не более 1% об.), также ограничивается содержание серы (не более 10 ppm для К5), кислорода (не более 2,7% мас.) и олефиновых углеводородов (не более 18% об.).

Риформат с высоким содержанием ароматических углеводородов (60-80% мас.) традиционно является базовым высокооктановым компонентом товарных бензинов Российских НПЗ. Высокое содержание ароматических углеводородов в риформате обеспечивает их высокое содержание в конечном продукте.

Для достижения требований по содержанию ароматических углеводородов в автомобильных бензинах необходим альтернативный источник высокооктанового неароматического компонента, в качестве которого в данной работе предлагается использовать изомеризат фракции 65-100°C, содержащей преимущественно гептаны.

Использование С₇-изомеризата в качестве компонента при компаудировании бензина позволит сократить долю риформата и сохранить октановое число топлива.

Первым шагом к внедрению технологии изомеризации фракции С₇-углеводородов является разработка эффективного катализатора. Перспективными катализаторами изомеризации н-гептана (модельное сырье) являются каталитические системы на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония и цеолита – морденита [2-3].

В связи с этим, в данной работе рассматриваются два типа катализаторов для изомеризации н-гептана: Pt/WO₃/ZrO₂, работающий в области температур 180-210°C, и Pt/MOR/Al₂O₃, активность которого проявляется при температурах 260-280°C.

Проведенные ранее нами исследования [2-3] позволили оптимизировать химический состав и условия приготовления катализаторов изомеризации н-гептана на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония и морденита.

В реальном промышленном сырье (С₇-фракция) помимо парафиновых углеводородов, основную часть которых составляют гептаны, присутствует значительное количество ароматических углеводородов (бензол, толуол). В связи с этим нами изучено влияние ароматических углеводородов на показатели реакции изомеризации н-гептана. Исследования выполняли на модельном сырье (% мас.): н-гептан – 80; толуол – 10; бензол – 5; н-гексан – 5.

По данным каталитических испытаний установлено, что на обоих типах катализаторов в присутствии в сырье ароматических углеводородов происходит торможение реакции изомеризации н-гептана, в результате чего температуру реакции необходимо увеличить на 20-30°C.

На цеолитсодержащем катализаторе на основе морденита в присутствии ароматических углеводородов наблюдается резкое снижение выхода суммы изомеров (на 20% мас.) и высокооктановых ди- и триметилзамещенных изомеров (ДТМЗ) (на 8% мас.).

С4 Удк-04

При этом на катализаторе на основе вольфраматсодержащего диоксида циркония присутствие ароматических углеводородов на выход суммы изомеров гептана и ДТМЗ практически не влияет.

Таким образом, катализатор Pt/WO₃/ZrO₂ позволяет вести процесс изомеризации n-гептана с достижением высоких показателей реакции при содержании ароматических углеводородов в сырье на уровне 15% мас. Для систем на основе морденита присутствие в сырье ароматических углеводородов является нежелательным. В связи с этим, для проведения процесса изомеризации C₇-фракции на катализаторах Pt/MOR/Al₂O₃ требуется более тщательная подготовка сырья – фракции 65-100°C при ее выделении из прямогонных бензинов и риформатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Омской области (грант № 16-43-550196 p_a).

Исследования физико-химических свойств катализаторов выполнены с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования (ОмЦКП СО РАН).

Литература:

- [1] Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011
- [2] Shkurenok V.A., Smolikov M.D., Yablokova S.S., Kiryanov D.I., Belyi A.S., Paukshtis E.A., Leonteva N.N., Gulyaeva T.I., Shilova A.V., Drozdov, V.A. // Procedia Engineering. 2015. V. 113. P. 62
- [3] Смоликов М.Д., Шкуренко В.А., Яблокова С.С., Кирьянов Д.И., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Бикметова Л.И., Гуляева Т.И., Паукштис Е.А., Белый А.С. // Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 1. С. 43

Исследование сферических $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов глубокого окисления для процесса сжигания бурого угля в кипящем слое

Федоров А.В.^{1,2}, Ермаков Д.Ю.¹, Языков Н.А.¹, Яковлев В.А.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

fedorov@catalysis.ru

Каталитическое сжигание топлив обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными способами сжигания. К ним относятся: низкая температура ведения процесса, высокий коэффициент использования топлива, низкие концентрации вредных веществ в дымовых газах, малые габариты и металлоёмкость конструкций [1-2].

Для технологии сжигания топлив в кипящем слое катализатора может использоваться промышленный хромсодержащий катализатор ЩКЗ-1 ($\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$). Использование данного катализатора позволяет достичь высоких степеней выгорания топлива и снизить концентрации вредных веществ в дымовых газах. Недостатками использования данного катализатора являются: значительное истирание и унос катализатора в процессе эксплуатации, наличие токсичного хрома в составе и высокая стоимость.

Настоящая работа посвящена исследованию $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, полученных методом капельного формования. Преимущества настоящих катализаторов является использование более дешевого и экологически безопасного активного компонента (Fe_2O_3 , не менее 50% масс.).

Смешанный оксид готовили путем смешивания и прокаливания солей нитратов меди, железа и алюминия при температуре до 700°C . Измельченный смешанный оксид использовали для получения сферического $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора методом капельного формования. Катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов (РФА, РФЭС, ТПВ- H_2 , адсорбция азота).

Исследование активности $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакции окисления СО в зависимости от содержания меди (при массовом соотношении Fe_2O_3 к Al_2O_3 – 82 к 18) показало, с увеличением содержания меди до 5% наблюдается увеличение каталитической активности, которое остается постоянной при дальнейшем увеличении содержания оксида меди. При этом не наблюдается существенных изменений фазового состава и текстурных характеристик. Методом РФЭС показано, что значения поверхностной концентрации меди ($[\text{Cu}]/[\text{Fe}]$ и $[\text{Cu}]/[\text{Al}]$) напрямую коррелирует с активностью катализаторов в реакции окисления СО (см. рисунок 1).

Исследование влияния температурной обработки на физико-химические и каталитические свойства $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов показало, что с увеличением времени прокаливания при температуре 800°C происходит некоторое уменьшение каталитической активности в реакции окисления СО, что сопровождается уменьшением общей удельной поверхности. Совокупностью физико-химических методов было показано, что уменьшение активности связано: как с уменьшением общей удельной поверхности, так и с образованием менее активных в реакциях глубокого окисления фаз медьсодержащих смешанных оксидов. При этом активность катализатора остается на уровне промышленного хромсодержащего катализатора ЩКЗ-1 (Температура 50% конверсии СО – 235°C).

Исследование механической прочности и каталитической активности сферических $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, полученных методом капельного формования, в зависимости от содержания гидроксида алюминия (компания Sasol, марка Pural SCF) в пластифицированной массе показало, при содержании AlOOH более 40% получают

сферические гранулы с высокой механической прочностью на раздавливание (средняя > 23 МПа минимальная > 14 МПа; по прибору МП-9С), что удовлетворяет требованиям механической прочности, предъявляемым к катализаторам глубокого окисления для кипящего слоя [3]. При этом температура 50% конверсии СО составила 205-215°С при содержании гидроксида алюминия 40-50%.

Результаты исследования процесса сжигания бурого угля в кипящем слое для лабораторных и промышленных образцов катализаторов представлены в таблице 2. Степень выгорания бурого угля была одинакова и составляла 95% для всех катализаторов. По полученным данным можно заключить, что использование сферического $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора позволяет достичь низких значений концентраций СО, характерных для промышленных катализаторов глубокого окисления ИК-12-73 и ЦКЗ-1.

Кроме того, катализаторы ИК-12-73, ИК-12-74А и лабораторный $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор обладают низким значением степени истирания. Высокое значение степени истирания катализатора ЦКЗ-1 обусловлено методом приготовления носителя (метод окатывания).

Можно сделать вывод, что полученный методом капельного формования сферический $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор удовлетворяет ряду требований (активность, механическая прочность, термостабильность), предъявляемых к катализаторам глубокого окисления для кипящего слоя и может быть использован в процессах сжигания газообразного, жидкого и твердого топлива.

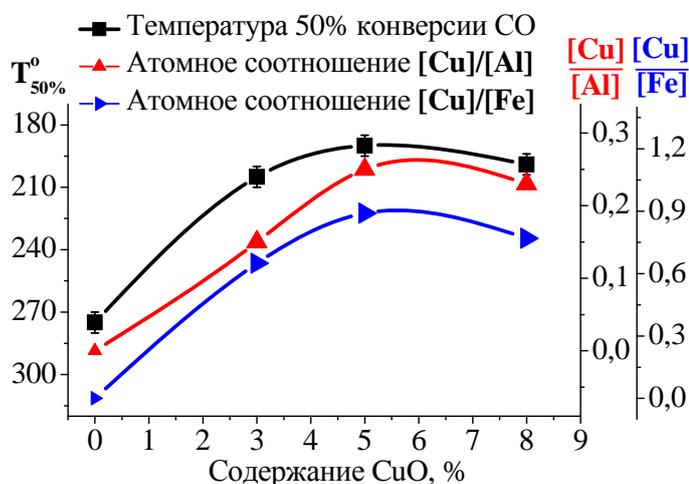


Рисунок 1. Зависимость активности от поверхностной концентрации меди в катализаторах $\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

Таблица 1. Результаты испытания катализаторов при сжигании бурого угля

Катализатор	Состав	СО, ppm	Степень истирания, % (ASTM D-4058)
ЦКЗ-1	$\text{CuO} - 3.5\%$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 6.5\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 90\%$	320	2.2
ИК-12-73	$\text{CuO} - 1.7\%$; $\text{MgO} - 3.6\%$; $\text{Cr}_2\text{O}_3 - 1.7\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 93\%$	700	<1 (0.4)
ИК-12-74А	$\text{Fe}_2\text{O}_3 - 4.5\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 95.5\%$	2800	<1 (0.9)
$\text{CuO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{CuO} - 3.3\%$; $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 51.1\%$; $\text{Al}_2\text{O}_3 - 45.6\%$	600	<1 (0.8)

Литература:

- [1] Пармон, В.Н., Симонов, А.Д., Садыков, В.А., Тихов, С.Ф.// Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 2. С. 5-13.
- [2] Пармон, В.Н., Исмагилов, З.Р., Кириллов, В.А., Симонов, А.Д.// Катализ в промышленности. 2002. Т. 3. С. 20-29.
- [3] Z.R. Ismagilov, Z.R., R.A. Shkrabina, R.A., N.A. Koryabkina, N.A.// Catalysis Today 47. 1999. V. 47. N 1-4. P. 51-71.

Технологический форсайт как инструмент ответа на глобальные вызовы в сфере катализаторов

Слободяник С.Н., Вишневецкий К.О.

Государственный университет - Высшая школа экономики, Москва
sslobodianik@hse.ru

В начале XXI века человечество сталкивается с целым рядом глобальных вызовов, которые, являясь препятствием для развития в рамках существующего технологического базиса, одновременно формируют стимулы к поиску новых траекторий движения.

Глобальные вызовы, которые в наибольшей степени заметны в технологической сфере, приводят к изменению уже существующих рынков и продуктов и формированию новых. Предвидение этих изменений позволяет встроиться в новый виток технологического развития или даже занять лидирующие позиции в новом сегменте. Для отечественной нефтехимической промышленности такой технологический форсайт крайне важен, поскольку Россия обладает сильной научно-технологической базой по катализаторам («паритет» с мировыми лидерами), кадровыми резервами и собственной минерально-сырьевой базой. Это обеспечивает конкурентные преимущества в борьбе за экспортные рынки и реализации стратегии на импортозамещение.

На сегодняшний день одной из самых заметных тенденций является сдвиг от использования традиционных катализаторов к нанокатализаторам. Перспективные направления исследований в области нанокатализаторов оценены в контексте глобальных мировых тенденций (см. рисунок 1).

1. Нанокатализаторы характеризуются повышенной скоростью протекания химических реакций и в них зачастую используются базовые металлы вместо драгоценных, что позволяет добиться снижения издержек в производстве продукции, а, следовательно, повысить конкурентоспособность.

2. Рост мировой добычи тяжелой нефти требует усовершенствованных подходов к ее очистке с целью удаления различных примесей (сера, азот, металлы и др.). Использование нанокатализаторов позволяет регулировать размеры пор и самой конструкции каталитической мембраны, что повышает качество очистки нефтяного сырья.

3. Нанокатализаторы могут быть использованы для получения дизельного топлива с ультранизким содержанием серы, что позволяет повышать стандарты выбросов парниковых газов при сжигании моторных топлив.

4. Развитие экономики замкнутого цикла требует поиска технологических решений в области управления отходами. Примерами могут служить: использование нанокатализаторов для повышения биоразлагаемости пластиков и захват отходящего тепла для кондиционирования автомобиля.

5. Истощение ископаемых энергоресурсов приводит к поиску технологий производства новых видов энергии. Уже сегодня нанокатализаторы используются в производстве солнечных батарей и биотоплив, а также, вступая в реакцию с различными химическими соединениями (аммиак, этилен), позволяют получить водород.

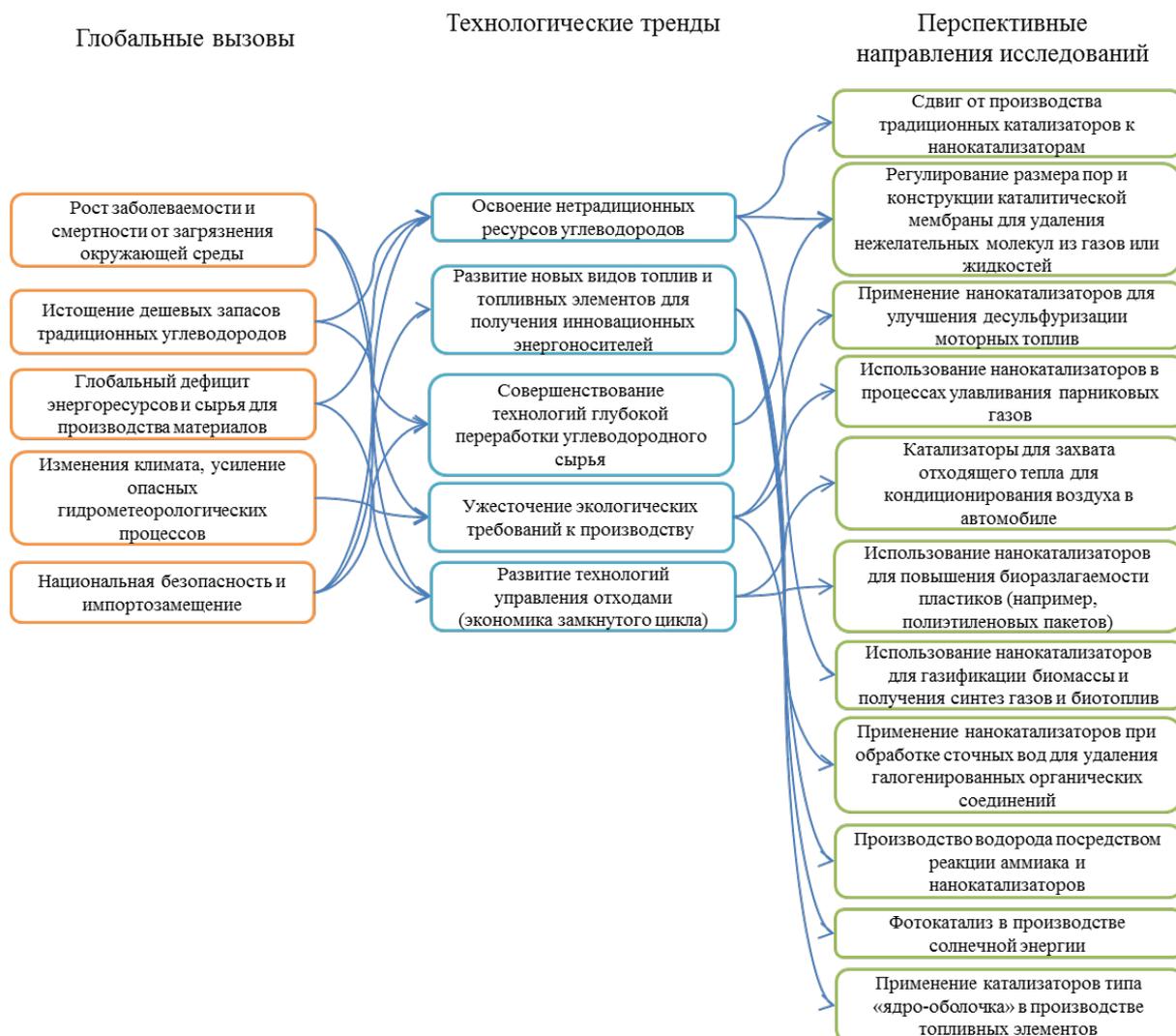


Рисунок 1 – Схема воздействия глобальных вызовов на исследования в области катализаторов

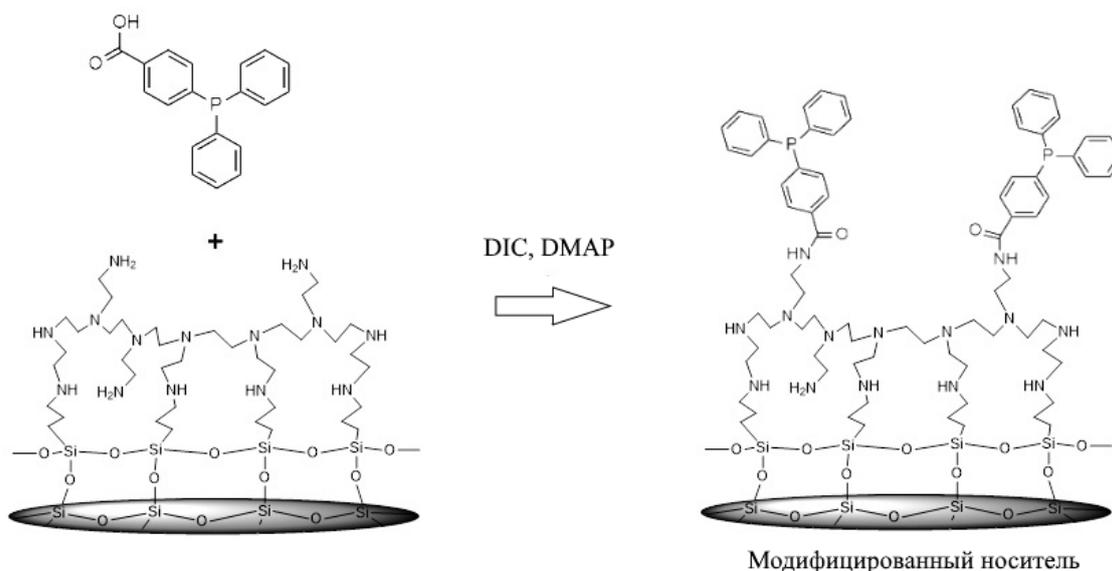
В целом, в системе стратегического планирования учет глобальных вызовов, определяющих технологические тренды конкретных отраслей, равно как и учет национальных вызовов позволяет сформировать долгосрочную повестку перспективных исследований в сфере импортозамещения и выявить приоритетные области для поддержки НИОКР с целью повышения конкурентоспособности отечественной продукции.

Новые иммобилизованные металлокомплексные катализаторы для процесса селективного гидроформилирования

Горбунов Д.Н., Сафронова Д.С., Кардашева Ю.С., Караханов Э.А.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва
suskab_91@mail.ru

Гидроформилирование алкенов является одним из наиболее важных примеров промышленного использования гомогенных каталитических процессов, протекающих с участием комплексов переходных металлов. Целью работы стало создание гетерогенных катализаторов гидроформилирования на основе носителей, строение и возможность дополнительной модификации которых обеспечивает управление селективностью гидроформилирования в зависимости от используемых субстратов. Гетерогенные носители представляют собой силикагель с нанесенным на его поверхность полиаминным полимером (полиаллиламин или полиэтиленимин). Полимерный компонент образует своеобразную «оболочку», по свойствам близкую к исходному растворимому полимеру, в которой сохранена высокая подвижность полимерных цепей, и которая характеризуется высокой концентрацией пригодных для модификации аминогрупп. Модификация носителя проводилась следующим образом:



Далее, путем взаимодействия ацетилацетонатодикарбонила родия с фосфиновыми лигандами, закрепленными на носителе, был получен гетерогенный катализатор гидроформилирования. Строение катализатора было подтверждено методами твердотельного ЯМР на ядрах ^1H и ^{31}P и РФЭС.

Полученный катализатор проявил высокую активность в реакции гидроформилирования модельного субстрата – октена-1. Конверсия октена-1 была количественной, выход альдегидов составил 60% с соотношением линейного продукта к изомеризованному, равным 2:1. Катализатор был отделен от продуктов реакции и использован повторно без потери активности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 17-03-00464

**Воздушная конверсия метана на металлопористых
структурированных катализаторах при повышенных давлениях:
эксперимент и математическое моделирование**

Брайко А.С.^{1,2,3}, Кириллов В.А.^{1,2,3}, Шигаров А.Б.^{2,3}, Кузин Н.А.³, Киреенков В.В.^{2,3}

1 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

3 - ООО «Уникат», Новосибирск

andrey_brayko@mail.ru

Разработка новых типов низкоэмиссионных камер сгорания для газотурбинных установок (ГТУ) является актуальной задачей в связи с необходимостью создания новых экологически чистых газоперекачивающих агрегатов для нужд ПАО «Газпром». Одним из направлений решения этой задачи является переход на использование в качестве топлива для ГТУ метановодородных смесей, получаемых посредством воздушной конверсии природного газа. Имеющиеся данные стендовых и полевых испытаний [1] указывают, что использование метановодородных смесей, состоящих из природного газа с добавками синтез-газа, приводит к увеличению тепловой эффективности двигателя и снижению эмиссии вредных выбросов типа сажи, NO_x и СО. Однако, осуществление воздушной конверсии сопровождается перегревом катализатора, особенно на входе в каталитических реактор, что приводит к спеканию и дезактивации катализатора [2]. В связи с этим, возникает задача разработки термостабильного, теплопроводного, селективного в отношении эндотермических стадий процесса катализатора с пониженной склонностью к коксообразованию.

Для разработки такого катализатора в данной работе использовались носители на основе лент пористого никеля 0.1 мм толщиной, на которых была приготовлена система NiO и MgO с оптимальным соотношением NiO / MgO 1:1. Использование MgO в качестве промотора никелевых катализаторов обеспечивало образование твердого раствора NiO-MgO, что способствовало увеличению активности катализаторов за счет образования мелкодисперсных частиц никеля, образующихся после восстановления никеля из твердого раствора и предотвращающих образование кокса на катализаторе. Образцы катализаторов имели форму структурированных цилиндрических блоков, образованных из плоских и гофрированных газопроницаемых лент катализатора.

В настоящей работе образцы были испытаны в процессе воздушной конверсии метана при давлении 1 - 6 атм., коэффициенте избытка воздуха ($\alpha = 0.32; 0.37; 0.42$), объемной скорости подачи реагентов ($GHSV = 19900 - 49500 \text{ ч}^{-1}$). Было показано, что катализатор 14,4%NiO-7,7%MgO/пористый никель обеспечивает наименьший разогрев слоя катализатора на входе в реактор, а на выходе из слоя катализатора составы продуктов реакции соответствуют термодинамически-равновесным составам.

Согласно результатам проведенных экспериментов было получено: увеличение давления снижает температуру катализатора на входе в реактор, возрастание коэффициента избытка воздуха α приводит к увеличению конверсии метана (что согласуется с данными [4]), и увеличению перегрева катализатора; влияние α на температуру катализатора снижается с увеличением давления, повышение GHSV приводит к росту температуры катализатора на входе в реактор (данный эффект также был отмечен в [3]).

Для описания процессов в генераторе синтез-газа была разработана одномерная 2-х фазная математическая модель. Воздушная конверсия метана при моделировании описывалась тремя параллельными макрокинетическими стадиями: глубокое окисление метана, паровой риформинг метана и обратная шифт-реакция.

Результаты сравнения экспериментальных и расчетных данных указывают на то, что для выбранного катализатора убывание кислорода по длине катализатора происходит во внешне-диффузионном режиме, т.е. лимитирует массоперенос газ-твердое, давление не влияет на скорость экзо-стадии (на глубокое окисление CH_4) [3-5]. Реакция парового риформинга CH_4 (эндо-стадия) согласно модели происходит в переходном от кинетического к внешне-диффузионному режиму в соответствии с [5]. Увеличение давления от 1 до 8 атм. вызывает снижение температуры катализатора, т.к. происходит усиление стадии парового риформинга, испытывающей влияние кинетики, при этом экзо-стадия не зависит от давления (рисунок 1). При давлениях свыше 8 атм. скорость расходования метана полностью определяется внешней диффузией (аналогично O_2), что приводит к стабилизации температуры катализатора на входе в реактор. Результаты математического моделирования (рисунок 2) указывают на то, что увеличение температуры метано-воздушной смеси на входе в реактор расширяет область коэффициента избытка воздуха α , в которой коксообразование не ожидается, точки пересечения кривых с термодинамической границей выпадения свободного углерода соответствуют оптимальным условиям проведения конверсии. Полученные экспериментальные составы смеси на выходе достаточно близки к результатам термодинамических расчетов, что указывает на равновесный состав смеси на выходе из реактора.

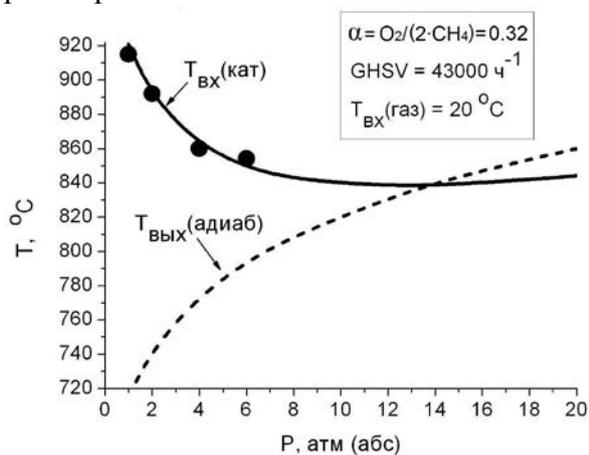


Рисунок 1

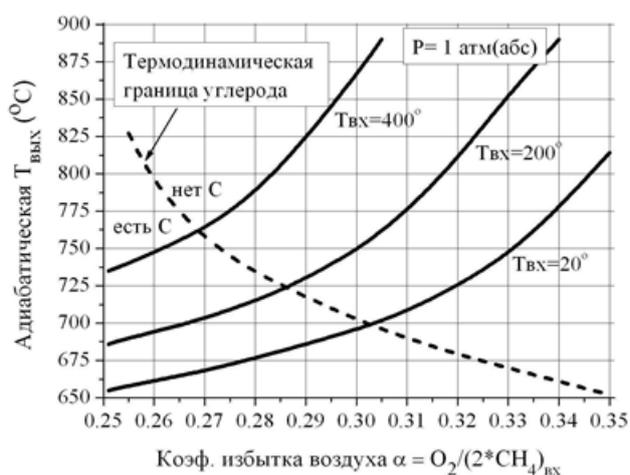


Рисунок 2

Результаты проведенных работ являются хорошей предпосылкой для использования катализатора 14,4%NiO-7,7%MgO/пористый никель в генераторе синтез-газа при разработке низкоэмиссионных камер сгорания газотурбинных установок при повышенных давлениях.

Работа выполнена в рамках Подраздела V46 программы ФНИ государственных академий наук на 2013–2020 годы «Химические науки и науки о материалах»

Литература:

- [1] В.А. Кириллов, Н.А. Кузин, В.В. Киреевков, Ю.И. Амосов, В.А. Бурцев, В.К. Емельянов, В.А. Собынин, В.Н. Пармон. //ТОХТ. 2011. Т. 45. № 2. С. 139.
- [2] V.A. Kirillov, A.S. Bobrin, N.A. Kuzin, V.A. Kuzmin, A.B. Shigarov, V.B. Skomorokhov, E.I. Smirnov, V.A. Sobyenin // Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43, 4721-4731
- [3] Basini, L.; Aasberg-Petersen, K.; Guarinoni, A.; Ostberg, M. // *Catal. Today* 2001, 64, 9–20.
- [4] Lyubovsky, M.; Roychoudhury, S.; LaPierre, R. // *Catal. Lett.* 2005, 99, 113–117.
- [5] Donazzi A.; Livio, D.; Diehm, C.; Beretta, A.; Groppi, G.; Forzatti, P. // *Appl. Catal. A Gen.* 2014, 469, 52– 64.

Механическая прочность промышленных алюмооксидных катализаторов дегидратации 1-фенилэтанола

Опаркин А.В., Васильев В.А., Каралин Э.А., Харлампиди Х.Э.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Казань
laexzzz@gmail.com

Дегидратация 1-фенилэтанола (1-ФЭТ) в стирол является одной из стадий процесса совместного получения оксида пропилена и стирола (PO/SM-процесс). В отечественной технологии, дегидратация 1-ФЭТ осуществляется в газовой фазе в присутствии активного оксида алюминия в адиабатическом реакторе с неподвижным слоем катализатора, рабочие температуры процесса $250 \div 320^\circ\text{C}$. В настоящее время на стадии дегидратации используются два вида гранулированного алюмооксидного катализатора – в качестве основного слоя фазооднородный гамма-оксид АОА, в качестве вспомогательных слоев (форконттакт и опорный слой) катализатор АОК, представляющий собой смесь гамма и хи-оксидов [1]. В ходе эксплуатации первый практически полностью теряет механическую прочность, у второго она снижается, но остается на уровне $\sim 70\%$ от исходной (рис. 1, табл. 1) [2].



а)



б)

Рисунок – 1 Внешний вид отработанных катализаторов (8000 часов, промышленный реактор), а – катализатор марки АОА, б – катализатор марки АОК

Таблица – 1 Изменение механической прочности (МПП) в ходе промышленной эксплуатации

Катализатор АОК	Механическая прочность на раздавливание, Н/гранула*		
	Средняя	Min	Max
Исходный	51	33	97
Входное сечение	37	19	81
Выходное сечение	38	18	68

Примечание: (*) – универсальная испытательная машина серии AGS-5kNX (Shimadzu, Япония) [3]

Как видно из табл. 2, для свежего катализатора основная доля гранул имеет прочность на уровне $40 \div 60$ Н, при этом 20 % гранул имеют прочность свыше 60 Н. Прочность гранул отработанного катализатора смещается в диапазон $20 \div 40$ Н/гранула, а количество гранул с прочностью свыше 60 Н не превышает 3 %.

С4 Удж-09

Таблица – 2 Относительное распределение МПР гранул

МПР, Н/гранула	Доля образцов в выборке, %		
	Исходный	Входное сечение	Выходное сечение
20-40	10	62	51
40-60	70	36	37
60-80	13	1	2
80-100	4	1	0

Известно, что при синтезе биодизельного топлива в сверхкритических флюидных условия, двухфазный катализатор АОК сохраняет высокую механическую прочность, а монофазный гамма-оксид (А-64) полностью ее теряет [4, 5]. Предположив, что это может быть связано с наличием в системе некоторого количества жидкой воды, мы провели серию экспериментов в системе «конденсированная вода в области докритических температур и давлений – оксиды алюминия АОА и АОК», которые показали, что в этих условиях изменение механической прочности гранул катализаторов соотносится с изменением этого показателя в условиях промышленной эксплуатации (табл. 3).

Таблица – 3 Изменение МПР при обработке в жидкой воде (220 °С, 14 атм, 6 часов)

Катализатор	Механическая прочность на раздавливание, Н/гранула		
	Средняя	Min	Max
Исходный АОК	49	33	87
После обработки	27	17	36
Исходный АОА	123	54	213
После обработки	менее 1		

Мы полагаем, что такой метод испытаний можно использовать для прогнозирования остаточной механической прочности алюмооксидного катализатора после полного годового цикла промышленной эксплуатации на качественном уровне.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания (ПНИЛ 02.14).

Литература:

- [1] Васильев В.А., Шинкарев (мл) А.А., Опаркин А.В., Каралин Э.А. // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 20. С. 33-35.
- [2] Каралин Э.А., Ксенофонтов Д.В., Солдатов И.В., Мирошкин Н.П., Харлампида Х.Э., Абрамов А.Г., Павлов А.С., Туркова Т.В., Алешин А.И., Борисова Т.В., Елохина Н.В. // Катализ в промышленности. 2010. № 2. С. 50-53.
- [3] Васильев В.А., Каралин Э.А., Галямова К.Н., Опаркин А.В., Гарифуллин А.Р. // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 4. С. 115-116.
- [4] Мазанов С.В., Габитова А.Р., Мифтахова Л.Х., Усманов Р.А., Гумеров Ф.М., Зарипов З.И., Васильев В.А., Каралин Э.А. // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2015. Т. 10. № 2. С. 71-83.
- [5] Бурганов Б.Т., Каралин Э.А., Васильев В.А., Харлампида Х.Э. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 23. С. 53-55.

Синтез длинноцепочечных углеводов C_{35+} из CO и H_2 по методу Фишера–Тропша

Нарочный Г.Б.¹, Савостьянов А.П.¹, Яковенко Р.Е.¹, Митченко С.А.^{1,2}, Сулима С.И.¹

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

2 - Институт физико-органической химии и углеродной химии им. Л.М. Литвиненко, Донецк, Украина
narochgb@bk.ru

Синтез Фишера-Тропша (ФТ) является привлекательной технологией для промышленного получения длинноцепочечных углеводов C_{35+} , которые в основном состоят из *n*-парафинов. Их используют на последней стадии синтеза ФТ в процессе гидрооблагораживания продуктов для получения *изо*-парафинов, улучшающих качество средних дистиллятов (керосина, дизельного топлива), для производства базовых синтетических масел. Эти углеводороды имеют и собственный рынок, будучи востребованными в оборонной, косметической, пищевой промышленности [1].

На выход углеводов C_{35+} влияют тип катализатора и условия синтеза. Селективность по C_{35+} растет с понижением температуры процесса, объемной скорости газа (ОСГ), уменьшением соотношения H_2/CO , повышением давления. При производстве этого вида углеводов предпочтение отдают кобальтовым каталитическим системам [2,3]. Так как процесс ФТ относится к энергонапряженным, существенным технологическим фактором, влияющим на селективность C_{35+} , является обеспечение квазиизотермичности каталитического слоя.

В докладе будут представлены результаты по использованию промышленного Co/SiO₂ катализатора [4] для получения углеводов C_{35+} при различных условиях синтеза: интервалах температур 170-240 °С, давлений 0,1-6,0 МПа, ОСГ 100-1000 ч⁻¹, соотношений H_2/CO 1-5, кратностей циркуляции 2-6, влиянию разбавления синтез-газа азотом – до 40 % об.. Рассмотрены возможные преимущества и недостатки различных технологических приемов и способов (циркуляции, разбавления синтез-газа), обеспечивающих изотермичность в слое катализатора и увеличивающих селективность и производительность по заданным углеводородам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00078) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Литература:

- [1] Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P.// Chemical Reviews, 2007, V. 107, N. 5, pp. 1692–1744
- [2] Кунгурова О.А., Штерцер Н.В., Чермашенцева Г.К. и др.// Катализ в промышленности. 2016. Т. 16. № 4. С. 57–66
- [3] Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е. и др.// Катализ в промышленности. 2014. № 4. С. 27–32
- [4] Narochnyi G.B., Yakovenko P.E., Savost'yanov A.P., Bakun V.G.// Catalysis in Industry, 2016. V. 8, N. 2, pp. 139–144.

Алюмохромовые катализаторы дегидрирования лёгких парафиновых углеводородов в стационарном слое: проблемы масштабирования

Мамонтов Г.В.

Томский государственный университет, Томск
GrigoriyMamontov@mail.ru

Актуальность разработки катализаторов дегидрирования лёгких парафиновых углеводород обусловлена растущим потреблением соответствующих ненасыщенных углеводородов (пропилена, изобутилена, бутадиена и др.) в химической и полимерной промышленности. В России процесс дегидрирования парафиновых углеводородов реализуют преимущественно в кипящем слое с использованием микросферических алюмохромовых катализаторов АОК-73-24, ИМ-2201, КДМ и др. [1]. Процесс дегидрирования в кипящем слое имеет ряд существенных недостатков, связанных с выбросом токсичной катализаторной пыли, износом оборудованием, необходимостью постоянного введения дополнительного количества катализатора из-за его истирания и др. Реализация процесса в стационарном слое катализатора (процессы «Катофин», «Катадиен») является более эффективной, поскольку позволяет получать ненасыщенные углеводороды с бóльшим выходом при отсутствии многих недостатков процессов с кипящим слоем катализатора [2]. При этом реализация процесса в стационарном слое имеет и свои недостатки, связанные со сложностями подведения тепла к слою катализатора, использование 5-8 параллельно работающих реакторов и т.д. [3]. В России этот процесс почти не используется в силу отсутствия отечественного катализатора, в то время как на мировом рынке компания Clariant (ранее Sud-Chemi) является практически монополистом по поставке этого катализатора. В связи с чем, перспективным является разработка отечественного алюмохромового катализатора дегидрирования лёгких парафиновых углеводородов с целью снижения зависимости от импорта в области катализаторов для нефтехимической промышленности, а также вывода катализатора на мировой рынок, в первую очередь в арабские страны и Китай. В дальнейшей перспективе актуальным является разработка отечественных процессов, аналогичных или превосходящих зарубежные процессы «Катофин» и «Катадиен».

Целью настоящей работы явилась разработка алюмохромового катализатора дегидрирования лёгких парафиновых углеводородов в стационарном слое при ориентировании на создание технологии получения катализатора на российских катализаторных производствах. В работе рассмотрены основные проблемы, связанные с переносом синтеза катализатора с лабораторного уровня на промышленный (полупромышленный) уровень, включая проблемы с сырьевой базой, особенностями лабораторного и промышленного оборудования, режимов синтеза и обработок, стандартизации измерения основных характеристик катализаторов.

Первой проблемой синтеза катализатора является сложность выбора предшественника оксида алюминия для получения гранул с необходимой пористой структурой, прочностью, фазовым составом и кислотно-основными свойствами. Наиболее подходящими и присутствующими на российском рынке предшественниками оксида алюминия являются термохимически активированный тригидроксид алюминия (ТХА ТГА) и бемит, полученный переосаждением. Недостатками обоих продуктов является присутствие в их структуре непостоянного от партии к партии количества тригидроксидов – байерита и гиббсита, при термической обработке переходящих в η - и χ - Al_2O_3 , что приводит к сложности контроля кислотно-основных свойств носителя. Также они имеют невоспроизводимый фракционный состав, что влияет на текстурные характеристики и прочность получаемых гранул оксида алюминия.

Основными проблемами, возникающими при смешении компонентов, в частности при приготовлении массы для формования, являются разница рабочих объёмов лабораторных (0,25 – 1 л) и промышленных/полупромышленных (100-500 л) смесителей, разница времени достижения однородности массы и перехода массы в пластичное, пригодное для формования состояние. При использовании дополнительных пептизаторов, модификаторов и порообразователей сложным является их однородное распределение, особенно при их последовательном вводе. При экструзии, факторами, влияющими на прочностные характеристики и пористость гранул, являются тип экструдера, диаметр и форма фильеры и т.д. Так, показано, что макропористая структура алюмооксидного носителя, получаемая при экструзии на лабораторном ручном прессе, не воспроизводится при экструзии на промышленном экструдере при полном совпадении состава, порообразователя, условий смешения и т.д.

При организации пропитки гранул носителя пропиточным раствором, содержащем растворённый CrO_3 возникают сложности, связанные с необходимостью увеличения времени пропитки для достижения эффективной пропитки всей гранулы (рис. 1а), но при этом наблюдается растворение гранул носителя (как самого оксида алюминия, так и некоторых модификаторов) в кислом пропиточном растворе (рис. 1б).

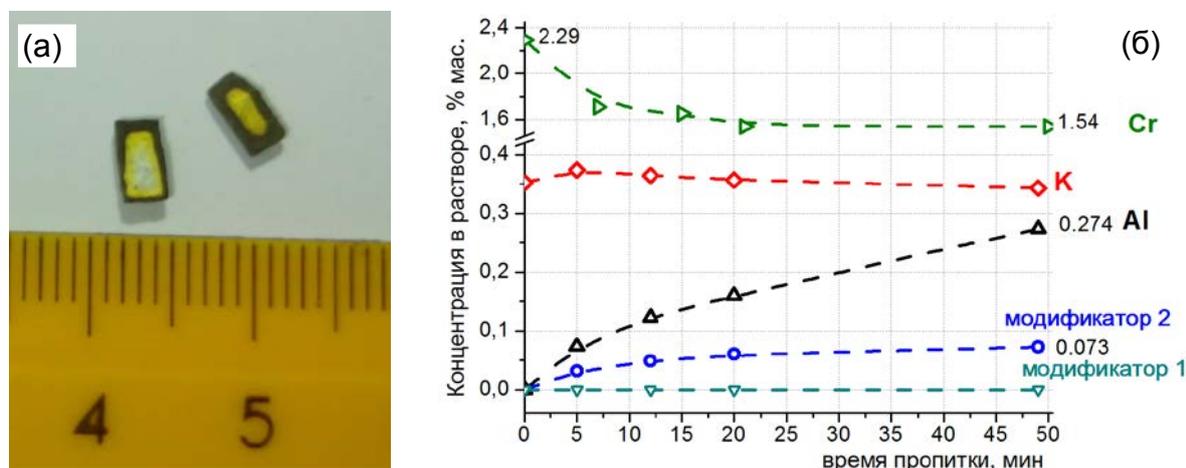


Рисунок 1. Фотографии разлома гранул алюмохромового катализатора при неэффективной пропитке (а) и зависимости концентрации компонентов модельного пропиточного раствора (концентрация CrO_3 в 10 раз ниже реального) и элементов носителя от времени пропитки (б)

На стадии термической обработки (сушка и прокалка) важным является значительное расхождение условий в лаборатории и на промышленном оборудовании. Для учёта всех нюансов необходимо понимание режимов (и ограничений) работы промышленного оборудования и воссоздание этих условий в лаборатории. Таким образом, разработка катализаторов является сложным процессом, требующим кооперацию научных знаний и опыта промышленных производителей катализаторов.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (контракт № 14.578.21.0028, RFMEFI57814X0028).

Литература:

- [1] Пахомов Н.А., Парахин О.А., и др. // Катализ в промышленности. 2012. Т. 3. С. 65.
- [2] Jesper J. H. B. Sattler, Javier Ruiz-Martinez, Eduardo Santillan-Jimenez, Bert M. Weckhuysen // Chem. Rev. 2014. V. 114 (20). P. 10613.
- [3] Z. Nawaz // Int. J. Chem. React. Eng. 2016. V. 14. P. 491.

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1. Физико-химические основы катализа

С1 СД-01 ÷ С1 СД-46

Секция 2. Научные основы производства катализаторов

С2 СД-01 ÷ С2 СД-40

Секция 3. Перспективные каталитические процессы

С3 СД-01 ÷ С3 СД-93

Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы

С4 СД-01 ÷ С4 СД-25

Pt/SO₄/ZrO₂ катализаторы, нанесенные на модифицированный оловом Al₂O₃, в изомеризации н-гексана

Бикметова Л.И.¹, Смоликов М.Д.^{1,2}, Казанцев К.В.¹, Затолокина Е.В.¹, Белый А.С.^{1,2}

1 - *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

2 - *Омский государственный технический университет, Омск*

lbikmetova@ihcp.ru

На территории Российской Федерации требования к качеству моторных топлив регулируются Техническим регламентом Таможенного союза [1]. Согласно регламенту в бензине ограничивается содержание ароматических углеводородов, в т.ч. бензола (не более 1% об.), содержание серы, кислорода и олефиновых углеводородов. Данным требованиям полностью отвечает продукт процесса изомеризации легких бензиновых фракций, поэтому данный процесс становится востребованным практически на каждом НПЗ России. Среди катализаторов изомеризации легких бензиновых фракций преимуществами обладают катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония.

Проведенные нами исследования [2] позволили оптимизировать химический состав и условия приготовления нанесенных катализаторов изомеризации н-гексана на основе сульфатированного диоксида циркония. Полученные катализаторы при сокращении содержания активного компонента в 2-3 раза проявляли каталитическую активность в реакции изомеризации н-гексана на уровне промышленных массивных катализаторов на основе сульфатированного диоксида циркония.

В данной работе изучали SO₄/ZrO₂ катализаторы, нанесенные на модифицированный оловом оксид алюминия. Сульфатированные оксиды циркония и олова обладают сильной кислотностью по методу Гаммета. Поэтому введение олова в нанесенные SZ катализаторы проводилось с целью увеличить кислотную силу нанесенных катализаторов.

Исследовано влияние предшественника олова, метод введения и количество модификатора.

Для определения физико-химических свойств использовали низкотемпературную адсорбцию азота, рентгенофазовый анализ. Катализаторы испытывали в реакции изомеризации н-гексана на проточной установке с неподвижным слоем катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Омской области (грант № 16-43-550196 p_a).

Исследования физико-химических свойств катализаторов выполнены с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования (ОмЦКП СО РАН).

Литература:

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

[2] Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Кирьянов Д.И., Затолокина Е.В., Казанцев К.В., Муромцев И.В., Белый А.С. // Катализ в промышленности. 2014. № 5. С. 44-48.

Влияние условий приготовления на структурные и каталитические свойства MnO_x/Al_2O_3 и MnO_x/Ga_2O_3 катализаторов окисления СО

Булавченко О.А.^{1,2}, Афонасенко Т.Н.³, Цырульников П.Г.³, Цыбуля С.В.^{1,2}

1 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 - *Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

3 - *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*
isizy@catalysis.ru

Алюмомарганцевые системы являются перспективными катализаторами глубокого окисления углеводородов и СО. Для алюмомарганцевой системы был обнаружен эффект термоактивации – увеличения каталитической активности на 1 г. катализатора в модельных реакциях окисления СО, бутана, бензола и кумола после прокаливания образцов при высоких температурах 900-1000°C [1]. При этом активность таких катализаторов в окислении н-бутана в разы превосходит Cu, Cr - содержащие оксидные катализаторы, и, кроме того, они обладают высокой термостабильностью - до 1000°C. Было установлено, что рост активности в алюмомарганцевом катализаторе при обработке при высоких температурах связан с появлением высокодисперсной фазы оксида марганца β - Mn_3O_4 . Одновременно в катализаторе образуется α - Al_2O_3 , хотя при прокаливании низкотемпературных оксидов алюминия образование этой модификации происходит выше 1150°C.

Явление термоактивации катализаторов связано с фазовыми превращения в MnO_x/Al_2O_3 системе, процессами диффузии катионов марганца в оксид алюминия и катионов алюминия в оксид марганца, изменением степени окисления катионов марганца. Эти процессы сильно зависят от режимов температурной обработки. Целенаправленное варьирование температуры и среды может приводить к значительным изменениям в фазовом составе, структурных характеристик и каталитических свойствах систем.

На основе обнаруженного эффекта были разработаны промышленные катализаторы [2-4], применяемые для очистки газовых выбросов от органических примесей и СО. Катализаторы характеризуются термостабильностью до 1000°C и устойчивостью при повышенных температурах к присутствию в отходящих газах хлорсодержащих соединений и диоксида серы. Как показали дальнейшие исследования [5, 6], «эффект термоактивации», проявляющийся для $MnO_x-Al_2O_3$ после прокаливания при 900-1000°C, связан с формированием кубической шпинели состава $Mn_{3-x}Al_xO_4$ ($x \sim 1.5$), которая при охлаждении, присоединяя кислород, расслаивается с выделением наночастиц оксида β - Mn_3O_4 . Необходимо обеспечить максимально полное взаимодействие между исходными реагентами на начальных стадиях, что затем при высокотемпературной обработке должно привести к формированию $Mn_{3-x}Al_xO_4$ оптимального состава и в максимальном количестве.

Эти процессы сильно зависят от метода приготовления и режимов температурной обработки. Целенаправленное варьирование температуры и среды может приводить к значительным изменениям в фазовом составе, структурных характеристик и каталитических свойствах систем.

В данной работе рассмотрена каталитическая активность в окислении СО серии катализаторов 12% « MnO_2 »/ Al_2O_3 , приготовленных методом соосаждения с последующим прокаливанием в аргоне и на воздухе при температурах 700-1200°C. Вне зависимости о среды прокаливания наблюдается максимум каталитической активности при температурах обработки 950-1000°C. Наиболее активные образцы превосходят промышленный алюмомарганцевый катализатор ИКТ-12-40. Максимум

С1 СД-02

каталитической активности серии образцов, прокаленных в аргоне при 950-1000°C, обусловлен наибольшим содержанием марганца в шпинели $Mn_{3-x}Al_xO_4$, образованной при прокаливании при высокой температуре.

В серии катализаторов, прокаленных на воздухе, наибольшая активность наблюдается у образца, прокаленного при 1000°C. Были выбраны 2 образца обладающих одинаковым фазовым составом, близкими микроструктурными характеристиками, но отличающихся каталитической активностью в 6 раз (температура прокаливания 1000 и 1200°C), и исследованы их свойства комплексом методов. Показано, что различия в активности связаны с концентрацией марганца на поверхности и наличием слабосвязанного кислорода. По-видимому, в активном на катализаторе (1000 °C) присутствуют слабосвязанные формы кислорода, которые, во-первых, идентифицируются методом ТПВ; во-вторых, проявляются тем, что легко теряются при нагреве в ТГ. Особенностью образования активного компонента катализатора на воздухе является распад высокотемпературного предшественника, кубической шпинели $Mn_{3-x}Al_xO_4$, с образованием агрегатов, состоящих из дефектного оксида Mn_3O_4 и аморфной Mn-Al-O составляющей. Распад сопровождается присоединением дополнительного слабосвязанного кислорода, по-видимому, активного в окислительных реакциях. Устройство активного компонента напрямую связано с составом высокотемпературного предшественника. Чем больше катионов марганца в высокотемпературной кубической шпинели $Mn_{3-x}Al_xO_4$, тем больше Mn_3O_4 и слабосвязанного кислорода присутствуют в продукте распада.

Хотя галлий является химическим аналогом алюминия, исследования каталитических и физико-химических свойств $MnO_x - Ga_2O_3$ систем ранее не проводилось. С этой точки зрения, возможно предположить значительные отличия в каталитической активности в окислении CO в зависимости от температуры прокаливания Mn-Al и Mn-Ga катализаторов. Показано, что для алюмомарганцевых систем наблюдается эффект термоактивации за счет расслоения алюмомарганцевой шпинели, для марганец-галлиевой этого эффекта не наблюдается так как эта шпинель не расслаивается до наногетерогенного состояния. Различия в каталитической активности Mn-Ga и Mn-Al оксидных систем могут быть связаны с различной наноструктурой образцов, формирующейся в процессе расслоения твердых растворов.

Литература:

- [1] Цырульников П.Г., Сальников В.А., Дроздов В.А. и др. Кин. кат. 1991, 32, 439.
- [2] Цырульников П.Г. Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева. 2007, 4, 133.
- [3] Патент РФ N2063803 1994
- [4] Патент РФ № 2365408 2009. № 24
- [5] Tsybulya S.V., Krukova G.N., Vlasov A.A. et all React. Kinet. Catal. Lett. 1998, 64, 113.
- [6] Булавченко О.А., Цыбуля С.В., Цырульников П.Г. и др. Журн. струк. хим., 2010, 51, 518.

Формирование микроструктурных особенностей $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в средах с различным парциальным давлением кислорода

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

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

gerasimov@catalysis.ru

Комплексом физико-химических методов был исследован ряд твердых растворов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ синтезированных методом полимерно-солевых композиций (метод Pechini). Показано, что твердые растворы являются однофазными объектами для $x = 0.2, 0.6, 0.8$, в случае $x=0.4$ присутствует как орторомбическая, так и ромбоэдрическая модификации. Методом XPS показано, что поверхность данных перовскитов обогащена карбонатом лантана $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, а соотношение катионов Fe/Mn на поверхности не соответствует стехиометрическому (количество катионов Mn на поверхности заметно выше).

Проведено исследование термостабильности структуры образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ методами высокотемпературной рентгенографии и ПЭМВР в вакууме, воздушной среде и токе водорода. Показано, что структура образцов стабильна до 900°C , как в воздушной среде, так и в вакууме. Методом ПЭМВР показано формирование локального упорядочения кристаллической структуры на поверхности перовскитной фазы. Зафиксированные в образцах с $x = 0.6, 0.8$ локальные упорядочения в виде включения ромбоэдрической модификации в орторомбическую матрицу, вероятно, являются областями с повышенным содержанием кислорода (по типу “фазы - зародыша”).

Показано, что сложные оксиды, изначально являющиеся однофазными объектами, после прокаливании в среде водорода формируют гетерогенные системы. Данный тип расслоения формируется в процессе охлаждения твердого раствора до комнатной температуры. Для твердых растворов с параметрами замещения $x = 0.4, 0.6, 0.8$ характерно формирование вакансионной орторомбической модификации с увеличенными параметрами элементарной ячейки. Методом ПЭМВР показано формирование локального упорядочения в кристаллической структуре образцов, заключающееся в удвоении периодов кристаллической решетки в нескольких направлениях. Также зафиксировано наличие аморфизованного слоя на поверхности перовскитной фазы в образцах с параметрами замещения $x = 0.2 - 0.8$.

Участие в реакции окисления метана не приводит к существенным изменениям структуры и микроструктуры по данным РФА. Стоит отметить, что ромбоэдрическая модификация перовскита в образце с $x = 0.4$ сохраняется, что говорит о ее стабильности в окислительно-восстановительных условиях. По данным ПЭМВР в образцах после реакции наблюдается частичное упорядочение микроструктуры, заключающееся в формировании сверхпериодов в направлении плоскостей (010) и (101). Кроме того, как и в случае прокаливании образцов в вакууме, наблюдаются локальные упорядочения, имеющие размеры порядка 10 нм. Возможно, данные процессы связаны с перераспределением/упорядочением катионов Mn на поверхности перовскита, поскольку на рентгенограммах не зафиксированы соответствующие рефлексы.

Исследование каталитической активности модифицированного алюмосиликата H-ZSM-5 в процессе трансформации метанола в углеводороды

Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М.

Тверской государственный технический университет, Тверь

doludav@tstu.tver.ru

Снижение запасов традиционных ископаемых топлив требует разработки технологии переработки возобновляемых и нетрадиционных источников энергии. При этом получение жидких углеводородов является наиболее востребованным и перспективным процессом. В настоящее время широко известно два основных метода получения жидких углеводородов на основе синтез газа – это синтез Фишера-Тропша[1], и получение углеводородов путем образования метанола[2] из синтез газа с последующей трансформацией метанола в углеводороды[3-4]. При этом синтез газ может быть получен как с использованием различных отходов, так и из возобновляемых источников сырья. Оба метода синтеза жидких углеводородов имеют некоторые перспективы для промышленного производства синтетических топлив[4]. В основе метального пути получения углеводородов лежит превращение метанола в диметилловый эфир и трансформация смеси метанола и диметиллового эфира в олефины и ароматические углеводороды[3]. Олефины в свою очередь также трансформируются в ароматические углеводороды (Рисунок 1). В результате синтеза образуется равновесная смесь олефинов, ароматических углеводородов, воды и балластных газов (CO, CO₂, CH₄).

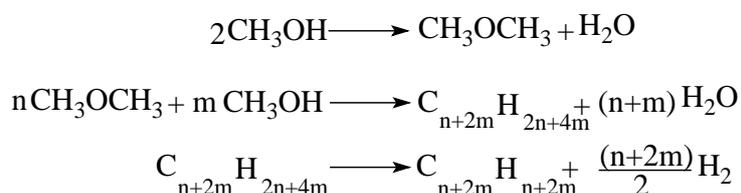


Рисунок 1. Схема химических превращений метанола углеводороды

Превращение метанола в углеводороды на алюмосиликатных катализаторах является крайне перспективным процессом при обеспечении стабильности используемых каталитических систем. Одним из возможных путей увеличения срока службы традиционного H-ZSM-5 катализатора возможно в случае формирования большого количества мезопор в объеме катализатора.

В работе приведены результаты формирования мезопористой структуры в алюмосиликате H-ZSM-5 при помощи обработки кислотами (уксусной и фтороводородной), щелочью (гидроксидом натрия), а также обработкой паром. Также приведены результаты тестирования в процессе трансформации метанола в углеводороды. Представлены результаты физико-химического анализа модифицированного H-ZSM-5 методами хемосорбции аммиака, сорбции азота, Рентген фотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей микроскопии. Показана зависимость активности и стабильности модифицированных алюмосиликатов H-ZSM-5 от структурных характеристик. Модификация исходного цеолита H-ZSM-5 приводит к образованию дополнительного количества мезопор, что в свою очередь способствует увеличению скорости диффузии продуктов реакции с поверхности катализатора, а также способствует уменьшению скорости накопления углерода на поверхности катализатора.

Благодарности

Коллектив авторов выражает благодарность Российскому Фонду Фундаментальных исследований за финансовую поддержку, проект 14-08-00755.

Литература:

- [1] Киргина М.В. Левашова А.И. Попок Е.В. Чеканцев Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014, Т. 57, №. 11 Стр. 57-59; Kirigina M.V., Levashova A.I., Popok E.V., Chekanceb N.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014, V. 57, N. 11 P. 57-59 (in Russian).
- [2] Писаренко В.Н., Писаренко Е.В., Саркисов П.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008, Т. 51, №. 1 Стр. 111-113; Pisarenko V.N., Pisarenko E.V., Sarkisov P.D., // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008, V. 51, N. 1 P. 111-113 (in Russian).
- [3] Li J., Wang Y, Jia W., Xi Z., Chen H., Zhu Z., Hu Z., // Journal of Energy Chemistry, 2014 V.23, N 6, Pages 771-780
- [4] Galadima A., Muraza O., // Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2015 V. 25, Pages 303-316

Влияние строения алифатических алкенов на механизм их селективного окисления закисью азота

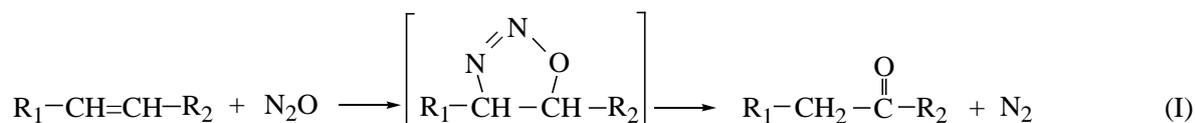
Дубков К.А., Семиколенов С.В., Иванов Д.П., Бабушкин Д.Э., Харитонов А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
dubkov@catalysis.ru

Селективное окисление олефинов остается одной из наиболее сложных проблем катализа. Для очень многих реакций этого типа с участием молекулярного кислорода селективные катализаторы найти не удастся. Новые возможности в этом направлении открывает применение вместо O_2 закиси азота (N_2O) в качестве селективного донора атомарного кислорода.

В связи с этим значительный интерес представляют реакции жидкофазного окисления олефинов разных типов закисью азота, протекающие при 150-280°C с селективным образованием кетонов и альдегидов [1]. Селективность этих реакций во многих случаях превышает 90%, что открывает перспективный путь для синтеза разнообразных карбонильных соединений. Возможность промышленного использования этого метода показана фирмой BASF на примере двух новых процессов получения циклопентанона и циклододеканона.

Высокая селективность этих реакций связана с нерадикальным механизмом. Он включает 1,3-диполярное циклоприсоединение N_2O к $C=C$ связи с образованием 4,5-дигидро-[1,2,3]-оксадиазолинового интермедиата, разложение которого с выделением N_2 приводит к кетону или альдегиду [1, 2]:



Кроме этого, N_2O избирательно реагирует только с двойными связями алкенов, что препятствует дальнейшему окислению целевых продуктов.

В зависимости от ориентации молекулы $N=N-O$ относительно двойной связи при циклоприсоединении возможны разные маршруты реакции. Реакция также может протекать по маршруту с разрывом исходной $C=C$ связи. В данной работе на примере окисления алифатических алкенов закисью азота показано влияние изомерии при $C=C$ связи и степени ее замещения на соотношение этих маршрутов и состав образующихся продуктов.

Установлено, что при окислении терминальных алкенов атом кислорода N_2O , на котором в основном локализован отрицательный заряд, преимущественно присоединяется в положение 2. Для терминальных алкенов с монозамещенной $C=C$ связью ($RCH=CH_2$) вклад такого маршрута в общую скорость окисления составляет от 70% (пропилен) до 79-83% (1-бутен, 1-гексен, 1-октен) [1, 2]. Такая региоселективность циклоприсоединения N_2O к терминальным алкенам, очевидно, связана с ориентирующим влиянием электронодонорных алкильных заместителей при $C=C$ связи, которые должны смещать электронную плотность к первому атому углерода. В случае изобутена с 1,1-дизамещенной $C=C$ связью, где ориентирующее влияние двух метильных заместителей сильнее, вклад этого маршрута достигает 91%.

Вклад маршрута с разрывом исходной $C=C$ связи также зависит от строения алкена. Окисление внутренних алкенов с 1,2-дизамещенной $C=C$ связью ($R^1CH=CHR^2$) протекает с наименьшей долей разрывов, составляющей ~4% для цис-изомеров и ~13.5% для транс-изомеров [3]. Для равновесной смеси цис- и транс- изомеров (1-

С1 СД-05

бутен, 2-пентен) наблюдается промежуточное значение ~8%. Для терминальных алкенов с монозамещенной С=С связью ($\text{RCH}=\text{CH}_2$) доля разрывов возрастает до 30-40%. В результате при окислении внутренних алкенов основными продуктами являются кетоны, а монозамещенные алкены дают смесь кетонов, альдегидов и производных циклопропана. Для внутренних алкенов с трехзамещенной С=С связью ($\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}=\text{CHR}^3$, например, 2-метил-2-пентен) также характерна повышенная доля разрывов (~32%). При наличии 1,1-дизамещенной С=С связи ($\text{R}^1\text{R}^2\text{CH}=\text{CH}_2$) маршрут с разрывом становится доминирующим: в случае изобутена его вклад достигает 90%.

Строение алкенов влияет и на реакционную способность в отношении N_2O . Скорость реакции в одинаковых условиях и, соответственно, реакционная способность уменьшаются в ряду 1-бутен > 2-бутен > изобутен. Например, при 240°C скорости окисления для этих изомеров составляют 141, 100 и 85 ммоль/л*ч, а энергии активации – 21, 22 и 28 ккал/моль, соответственно. В то же время, цис- и транс- изомеры 3-гептена имеют близкую реакционную способность. Энергии активации для их окисления также близки и составляют около 20 ккал/моль.

Найденные закономерности для окисления алифатических алкенов хорошо согласуются с результатами по взаимодействию N_2O с диеновыми каучуками разного строения [4], содержащими множественные С=С связи, в частности, объясняя их различное поведение в отношении вклада маршрута с разрывом двойной связи.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект №0303-2016-0006).

Литература:

- [1] E.V. Starokon, K.A. Dubkov, D.E. Babushkin, V.N. Parmon, *Adv. Synth. Catal.*, 346 (2004) 268-274.
- [2] С.В. Семиколенов, К.А. Дубков, Е.В. Староконь, Д.Э. Бабушкин, Г.И. Панов, *Изв. РАН, сер. Хим.*, №5 (2005) 925-933.
- [3] D. Ivanov, D. Babushkin, S. Semikolenov, S. Malykhin, A. Kharitonov, K. Dubkov, *Tetrahedron*, 72 (2016) 2501-2506.
- [4] S.V. Semikolenov, K.A. Dubkov, D.P. Ivanov, D.E. Babushkin, M.A. Matsko, G.I. Panov, *European Polymer Journal*, 45 (2009) 3355–3362.

Нанесенные хлоридные комплексы Cu(I) и Cu(II) с ионными жидкостями – эффективные катализаторы реакции Зандмейера

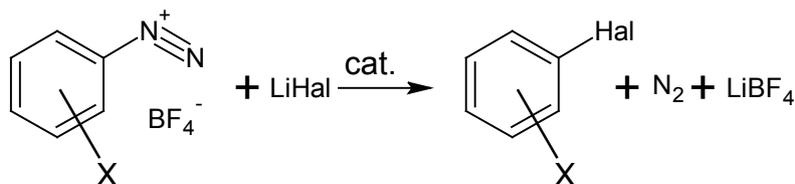
Зеликман В.М.¹, Тарханова И.Г.¹, Гантман М.Г.¹, Сигеев А.С.², Белецкая И.П.¹

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

2 – Институт элементоорганических соединений РАН, Москва
vmz_ch_msu@bk.ru

Реакция Зандмейера представляет собой удобный путь превращения ариламинов в арилгалогениды и арилпсевдогалогениды. Классический вариант процесса предполагает одновременное присутствие в реакционной среде значительных количеств галогенидов меди (I) и (II) (до 1 моля на 1 моль диазосоединения). Проведения реакции в максимально мягких условиях в присутствии каталитических количеств металла оказалось возможным при использовании систем на основе иммобилизованных ионных жидкостей. Синтезированные гетерогенные катализаторы представляют собой ковалентно привязанные к поверхности носителя (Силохром, Perlkat) комплексы четвертичных аммониевых оснований (тетраалкиламмония и этилимидазолия) с хлоридами одновалентной и двухвалентной меди.

Каталитическая активность полученных систем была изучена на примере превращения



Синтезированные катализаторы высокоактивны, а одна из композиций на основе медного комплекса тетраалкиламмония, нанесенная на Силохром, при содержании меди 10^{-2} – 10^{-3} мол.%, показала в реакции рекордно высокую активность – TOF 4000–8000 ч⁻¹. Катализаторы достаточно устойчивы, что даёт возможность использовать их в нескольких последовательных циклах процесса. Возможно проведение реакции превращения анилина в арилгалогениды как как "one-pot" процесс.

Структура синтезированных катализаторов установлена методами хромато-масс спектрометрии (в технике ПАЛДИ) и РФЭС.

Работа выполнена при поддержке «Программы развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова» и РФФИ (проект 15-03-01995).

Кинетика кумулятивного накопления кокса на катализаторах риформинга и крекинга

Иванов Е.В., Колесников И.М., Колесников С.И., Трофимов А.Ю., Винокуров В.А.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва
ivanov166@list.ru

Каталитические процессы риформинга и крекинга включают совокупность реакций разложения и синтеза. К таким реакциям относятся крекинг, гидрирование и дегидрирование, изомеризация и дусмутация, алкилирование, гидрокрекинг углеводородов и конечным процессом на твёрдых (ТВ) катализаторах является процесс диспропорционирования углеводородов с образованием смол и коксовых отложений. Коксовые отложения кумулятивно накапливаются на поверхности катализатора, покрывая их слоем за слоем. Можно отметить, что алюмосиликат, помещенный в жидкий бензол при комнатной температуре, чернеет. В установке риформинга катализатор работает непрерывно год или более, на его поверхности накапливается до 12-13 % масс. кокса, и процесс риформинга бензинов не прекращается. Следовательно, коксовые отложения сами проявляют каталитическую активность.

Были изучены закономерности отложения кокса в течение нескольких месяцев при заданной температуре, и получены данные в форме кривых зависимости содержания кокса от времени пробега установки. Для крекинга газойля на цеолиталюмосиликатном катализаторе было изучено влияние объёмной скорости подачи сырья на содержание кокса на катализаторе.

Для процесса коксообразования на катализаторе риформинга были получены математические модели в форме параметрической зависимости отдельно для каждого из трёх реакторов:

$$\text{для Р-3: } G_{\text{кокс,1}} = 0,00209 \cdot \tau^{0,59} \cdot M_{\text{к}} \cdot m_{\text{кат.1}} ;$$

$$\text{для Р-4: } G_{\text{кокс,2}} = 0,0022 \cdot \tau^{0,63} \cdot M_{\text{к}} \cdot m_{\text{кат.2}} ;$$

$$\text{для Р-104: } G_{\text{кокс,3}} = 0,00103 \cdot \tau^{0,79} \cdot M_{\text{к}} \cdot m_{\text{кат.3}} .$$

Кинетика коксоотложения на катализаторе крекинга была изучена на цеолиталюмосиликатном катализаторе при трёх температурах. Для этого процесса было получено параметрическое уравнение, на основе которого математическая модель для кумулятивного накопления кокса на катализаторе будет иметь такую форму:

$$g = 2 \cdot 0,999 \cdot e^{-30022/RT} \cdot V^{n+1}/n+1,$$

где g – количество кокса на катализаторе, V – объёмная скорость подачи сырья в реактор, $n=0,89$ – параметрическая константа.

Уравнения в форме математических моделей для процесса каталитического риформинга позволяют интерполировать и экстраполировать данные по выходу кокса при различных временах пробега установки и кроме того, можно уже определить время, при котором необходимо переводить установку риформинга на регенерацию в потоке разбавленного до 3 масс. % O_2 в воздухе.

Вторая математическая модель удобна для определения содержания кокса на катализаторе при изменении объёмной скорости подачи газойля в реактор, что позволит более информативно управлять работой регенератора установки крекинга.

В заключение нам представляется необходимым отметить, что математической моделью уравнения становятся только тогда, когда они в своем составе содержат численные значения констант и энергетических параметров.

С1 СД-07

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности (регистрационный номер 13.2676.2017/ПЧ); в рамках поддержки молодых ученых Советом по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-3299.2017.8).

Влияние калия на процесс активации Fe/Сибунит катализаторов синтеза Фишера-Тропша

Казак В.О., Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

vladislavkazak@gmail.com

В последние десятилетия к железосодержащим катализаторам синтеза Фишера-Тропша (СФТ) проявляется повышенный интерес из-за их сравнительно высокой активности, низкой стоимости и высокой селективности по отношению к олефинам и высшим углеводородам. Известно, что активной фазой железосодержащих катализаторов СФТ являются карбиды железа различного состава, а их активность и селективность зависят от состава активирующего катализатор газа. [1]

Калий относится к наиболее распространенным химическим промотерам для промышленных железосодержащих катализаторов СФТ. Считается, что калий усиливает хемосорбцию СО и подавляет хемосорбцию Н₂ за счет электронно-донорных свойств иона калия. [2] Промотирующая роль калия в процессе образования карбидов железа в Fe-нанесенных катализаторах является предметом дискуссий.

Настоящая работа посвящена исследованию кинетики образования карбидов железа в процессе активации железного катализатора, нанесенного на сибунит, монооксидом углерода и синтез-газом и влиянию на этот процесс калия. Для исследования кинетики применен метод непрерывного измерения намагниченности *in situ*.

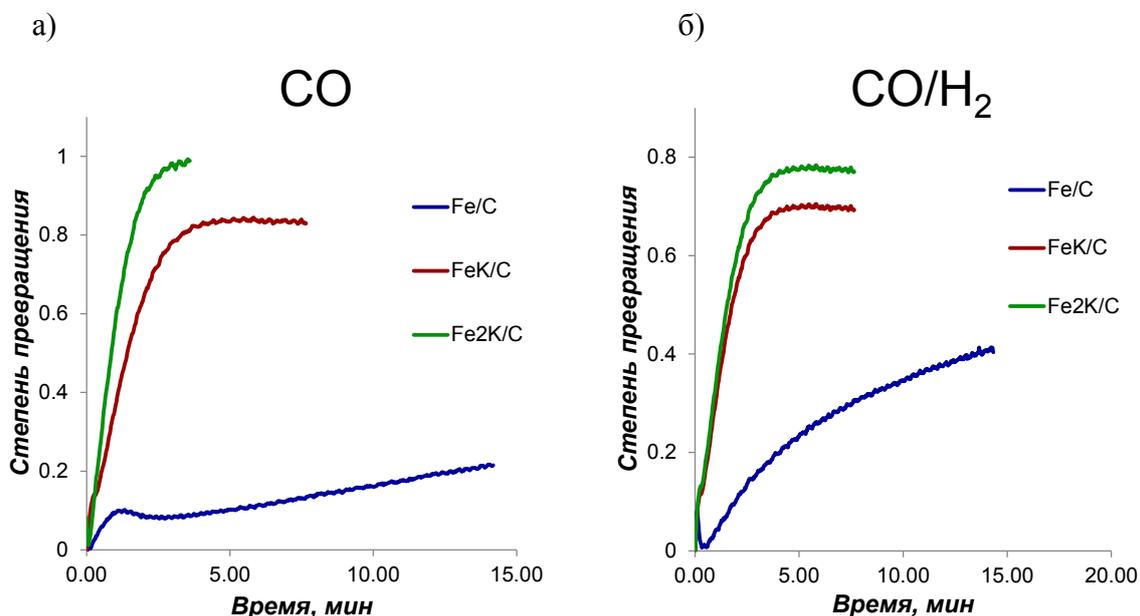


Рис. 1. Кинетика карбидирования железо-нанесенных катализаторов с различным содержанием калия в токе СО (а) и СО/Н₂ (б) при 300°C.

С1 СД-08

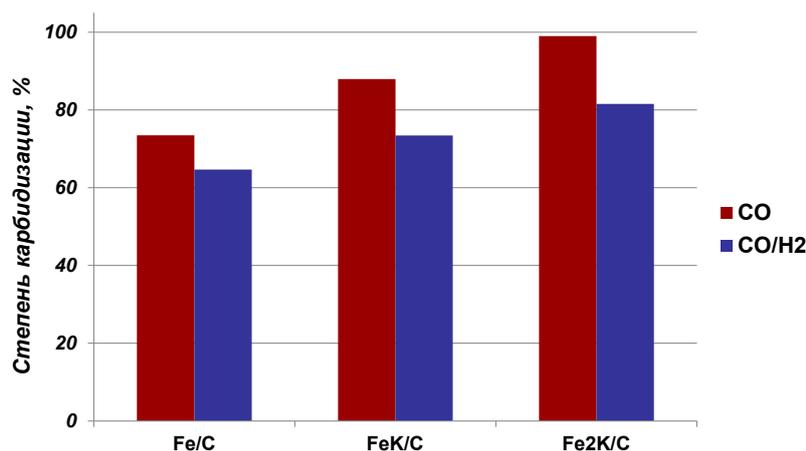


Рис. 2. Зависимость степени карбидизации от содержания калия и восстановительной среды.

В ходе проведенного исследования было показано, что увеличение содержания калия повышает температуру начала восстановления железо-нанесенного катализатора. Также установлено, что скорость восстановления и степень карбидизации возрастают с увеличением содержания калия.

Таблица 1. Характеристика приготовленных образцов.

Образец	Содержание элемента, масс. %		Размер кристаллитов, нм	
	Fe	К	d ₁ *	d ₂ **
Fe/C	19.0±0.8	–	13.5±4.9	9.0±1.6
FeK/C	21.5±0.7	0.9±0.3	12.4±4.7	9.3±0.8
Fe ₂ K/C	19.4±0.8	2.1±0.3	12.5±3.6	9.4±1.2

* по данным электронной микроскопии;

* по данным рентгенофазового анализа.

Было обнаружено, что при восстановлении в чистом СО образуется цементит θ -Fe₃C, в то время как при восстановлении в синтез-газе образуется карбид Хэгга χ -Fe₅C₂. Показано, что степень карбидизации выше при восстановлении в чистом СО.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00215а.

Литература:

- [1] Dry M.E. Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2004. С. 533.
 [2] Pendyala V.R.R., Graham U.M., Jacobs G., Hamdeh H.H., Davis B.H. // Catal. Lett. 2014. V. 144. P. 1704.

Окисление платиновой фольги диоксидом азота

Калинкин А.В., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И.

Институт катализа СО РАН, Новосибирскavkalinkin@mail.ru

Катализаторы на основе платины проявляют высокую активность в реакциях окисления монооксида углерода, водорода, аммиака, углеводородов, оксида азота и т.д. В некоторых случаях частицы металла в таких катализаторах могут окисляться под действием реакционной среды с образованием оксидов платины. Этот эффект наблюдается, например, в процессе работы каталитических конвертеров нейтрализации вредных выбросов автомобильных двигателей при использовании обедненной топливной смеси, что благоприятствует образованию оксидов азота (NO_x). Ключевой стадией является окисление NO до NO₂ на частицах платины с последующим превращением диоксида азота в специальном поглотителе в нитриты и нитраты, которые в дальнейшем восстанавливаются с образованием безвредных продуктов. В реакции окисления NO на платиновых катализаторах наблюдается отрицательный размерный эффект, т.е. их удельная каталитическая активность по мере уменьшения размера частиц платины заметно снижается. Исследование природы этого эффекта показало, что в его основе лежит избирательное окисление ультрадисперсных частиц платины размером менее 3 нм с образованием неактивных в данной реакции оксидов платины, тогда как относительно крупные частицы остаются неизменными [1]. Предполагается, что на начальной стадии происходит растворение кислорода в объеме платины, а после достижения определенной концентрации атомов O последовательно образуются оксиды PtO и PtO₂. Можно предположить, что растворение кислорода понижает активационный барьер для последующего образования оксидов и обеспечивает избирательное окисление мелких частиц платины. Для более глубокого понимания природы размерного эффекта представляется интересным провести в близких условиях реакцию окисления платины диоксидом азота на массивном и дисперсном образцах платины и сравнить полученные результаты.

Окисление платиновой фольги диоксидом азота проводили в вакуумной камере рентгеновского фотоэлектронного спектрометра SPECS в интервале температур образца 325 – 525 К при давлениях NO₂ 10⁻⁶ – 10⁻⁴ мбар. РФЭ-спектры записывали, используя монохроматизированное излучение AlK α ($h\nu = 1486.7$ эВ). Обработку диоксидом азота проводили в камере подготовки спектрометра, используя вакуумный источник NO₂, а именно термически разлагаемый нитрат свинца. Как оказалось, воздействие NO₂ при $T \leq 475$ К при любых давлениях диоксида азота не приводило к каким-либо изменениям в районе Pt 4f, что полностью исключает окисление платины в этих условиях. Обработка образца при 525 К сопровождалась окислением поверхности. На рис. 1 представлена серия спектров Pt4f при различных давлениях NO₂. Небольшие изменения, вызванные окислением поверхности платины, возникали уже после обработки образца при 5×10^{-6} мбар. С ростом давления они становятся более существенными, а при 10^{-4} мбар спектр, изначально представленный единичным дублетом 4f_{7/2}–4f_{5/2}, приобретал вид широкого пика в диапазоне 70–80 эВ. Деконволюция спектров после взаимодействия платины с NO₂ указывает на наличие в них, наряду с исходным, двух дополнительных дублетов 4f, отвечающих окисленным состояниям платины А и Б с энергиями связи (Е_{св}) уровней Pt4f_{7/2} 72.2 и 73.6 эВ соответственно. Состояние А однозначно соответствует формированию оксида PtO.

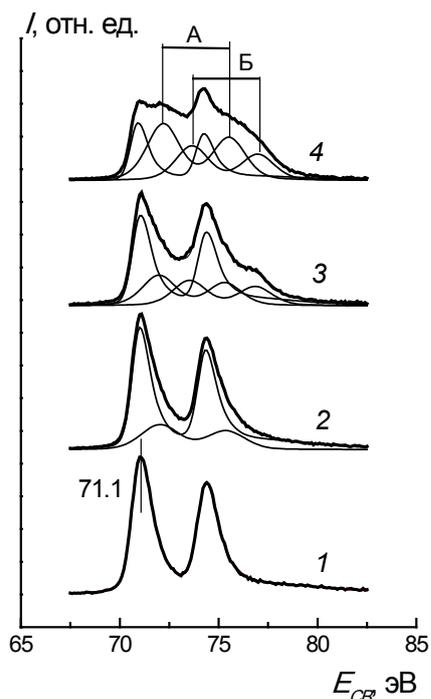


Рис. 1. Область спектра Pt4f платиновой фольги до (1) и после ее обработки диоксидом азота при температуре 525 К и различных давлениях NO₂, мбар: 5×10^{-6} (2), 2×10^{-5} (3) и 10^{-4} (4).

На массивном металле растворения кислорода не происходит. Вследствие этого повышается, по сравнению с дисперсными образцами, активационный барьер для окисления платины, а значит, и окисление фольги протекает при существенно более высоких температурах и давлениях NO₂. Таким образом, можно сделать вывод, что растворение кислорода в мелких частицах платины является причиной дезактивации платиновых катализаторов в реакции окисления NO.

В представленных тезисах использованы материалы статьи авторов [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-23-00146-п.

Литература:

- [1] Калинин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. С. 371.
 [2] Калинин А.В., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. С. 833.

Состояние Б, вероятно, связано с образованием смешанного оксида Pt(II, III), имеющего формулу Pt₃O₄. Данный оксид более устойчив по сравнению с PtO₂ при повышенных температурах. Интересно сравнить особенности окисления массивных и дисперсных образцов платины. Мелкие частицы платины относительно легко окисляются диоксидом азота, что служит основной причиной дезактивации катализаторов, применяемых для нейтрализации вредных выбросов автомобильных двигателей, работающих на обедненной топливной смеси. Ранее мы установили, что частицы платины со средним размером 2.6 нм в модельных планарных образцах Pt/C окисляются диоксидом азота уже при комнатной температуре и давлении 3×10^{-6} мбар, причем последовательно образуются оксиды Pt(II) и Pt(IV) [1]. Исследование ряда систем, полученных напылением платины на различные оксидные подложки, показало, что образованию оксидов предшествует растворение кислорода в частицах металла. Насыщение платины растворенным кислородом сопровождается разрыхлением металлической структуры, что существенно снижает активационный барьер для последующего образования оксидной фазы.

Исследование теплового режима процесса дегидратации биоэтанола в этилен в трубчатом реакторе на алюмооксидном катализаторе в форме кольца

Калугина Е.А., Банзаракцаева С.П., Чумаченко В.А., Овчинникова Е.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

lizakalygina@yahoo.com; evo@catalysis.ru

В настоящее время, в связи с интересом к технологиям из возобновляемого непищевого сырья процесс синтеза этилена путем каталитической дегидратации этанола получил интенсивное развитие. В отличие от традиционного промышленного метода получения этилена из нефтехимического сырья, дегидратация этанола – малотоннажный процесс, перспектива развития которого, по некоторым оценкам, может быть в применении для производств новых композиционных материалов на основе полиэтилена.

Эндотермический процесс дегидратации этанола, характеризующийся высокой параметрической чувствительностью к температуре, может быть проведен в трубчатом реакторе [1], где катализатор размещен в трубках реактора, а необходимое тепло подводится теплоносителем, циркулирующим в межтрубном пространстве. При фиксированных диаметре трубки и входной концентрации реагентов тепловой режим в слое катализатора может регулироваться скоростью реакционной смеси, температурой теплоносителя, а также формой и размером зерен катализатора. Ранее в результате пилотных испытаний процесса в трубчатом реакторе на алюмооксидных катализаторах с разной активностью, было показано, что меньшая активность единицы объема слоя катализатора вследствие менее интенсивного поглощения тепла приводит к более высокой средней температуре, а более высокая средняя температура может в определенных пределах компенсировать меньшую активность единицы объема слоя катализатора без дополнительного увеличения температуры теплоносителя [1]. Таким образом, актуальной задачей является исследование факторов, влияющих на распределение температур в слое катализатора.

В настоящей работе проведено исследование теплового режима процесса дегидратации биоэтанола в этилен в трубчатом реакторе на катализаторе в форме кольца на основе кислотно-модифицированного оксида алюминия (ОА [2]). Задача решена с использованием методов математического моделирования путем численного эксперимента. В ходе работ выполнено: 1) сравнительное тестирование ОА в форме трилистника и кольца на лабораторной установке; 2) определение характеристик катализаторов, необходимых для численного эксперимента; 3) численный эксперимент с помощью математической 2D модели процесса в трубчатом реакторе для катализатора в форме трилистника и кольца. Расчеты проведены для трубки диаметром 27,3 мм при содержании этанола в сырье – 94%мас. В результате работы определен тепловой режим процесса получения этилен из этанола на ОА в трубчатом реакторе, позволивший улучшить показатели ресурсосбережения, такие как расход сырья и энергопотребление.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН, проект №0303-2016-0017.

Литература:

- [1] Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е.В., Исупова Л.А. и др. // ЖПХ. 2017. Т. 90. (В печати)
- [2] Овчинникова Е.В., Исупова Л.А., Данилова И.Г. и др. // ЖПХ. 2016. Т.89.№5. С.545.

Сe_{1-x}Zr_xO₂ и CuO/Ce_{1-x}Zr_xO₂ катализаторы низкотемпературного окисления СО, полученные с использованием древесных опилок в качестве темплата

Каплин И.Ю.^{1,2}, Локтева Е.С.^{1,2}, Голубина Е.В.^{1,2}, Маслаков К.И.^{1,2}, Черняк С.А.¹, Леванов А.В.¹, Строкова Н.Е.^{1,2}

1 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

2 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

kaplinigormsu@gmail.com

В данной работе рассмотрены возможности принципиально нового биотемплатного метода синтеза оксидных систем Ce_{1-x}Zr_xO₂ (CZ) и CuO/Ce_{1-x}Zr_xO₂ (Cu/CZ), которые находят применение во многих каталитических процессах, включая окисление одного из основных атмосферных загрязнителей, оказывающего вредное воздействие на людей, животных и растений – СО. Использование древесных опилок в качестве темплата способствует решению двух проблем зеленой химии: утилизации древесных отходов, а также получению каталитических систем с уникальными физико-химическими и каталитическими свойствами.

Одну серию образцов готовили на основе биоматериала – сосновых опилок (SD, фракция 0.25–0.5 мм); сравнительную серию получали на основе классического органического темплата (СТАВ, бромиды цетилтриметиламмония). Исследовано влияние соотношения Ce:Zr, присутствия модификатора (CuO, 25 мол.%), условий приготовления и температуры прокаливания на физико-химические свойства и каталитические свойства церий-циркониевых оксидных систем в реакции окисления СО. Каталитические испытания проводили на импульсной микрокаталитической установке (масса катализатора 100 мг, стехиометрический состав реакционной смеси: 2 об.% СО и 1 об.% O₂ в He) в интервале температур 100–400 °С с шагом 50 °С. Анализ продуктов реакции проводили методом ГЖХ (неподвижная фаза Porapak Q).

На первом этапе работы выявлено оптимальное соотношение Ce:Zr в биоморфных системах CZ [1]. Для этого синтезировали два образца биоморфных систем с молярным соотношением Ce:Zr = 1 (CZ (SD-1)) и Ce:Zr = 4 (CZ (SD-2)), температуры прокаливания составили 600–630 °С. Значения S_{вет}, определенные методом низкотемпературной адсорбции-десорбции N₂ (Autosorb-1, США), оказались одинаковыми (36 и 35 м²/г), для сравнительного образца CZ (СТАВ) Ce:Zr = 4 эта величина вдвое выше (75 м²/г). Из сопоставления зависимостей конверсии СО от температуры в присутствии этих образцов (Рис. 1(а)) видно, что наилучшие результаты в низкотемпературной области (100 – 250°С) получены для биоморфного оксида CZ (SD-2). Это может быть обусловлено фазовой неоднородностью и более высокой подвижностью кислорода в решетке CZ (SD-2), что подтверждается результатами РФА (Bruker D8 Advance, Германия и Rigaku MiniFlex, Япония) и КР-спектроскопии (LabRAM HR 800 UV, Япония). Высокую подвижность кислорода в структуре систем CZ (SD) можно объяснить присутствием в них зольных примесей (Са и К), на что указывают результаты СЭМ-ЭДА (JSM 6390LA, Япония) и РФЭС (Kratos Axis Ultra DLD, Великобритания). Известно, что введение небольшого количества СаО в состав двойных систем Ce-Zr [2] способствует образованию кислородных вакансий.

Второй этап работы включал исследование каталитической активности биоморфных систем, приготовленных при различных температурах прокаливания и модифицированных CuO. В качестве сравнительных образцов также использовали системы аналогичного состава на основе СТАВ.

С1 СД-11

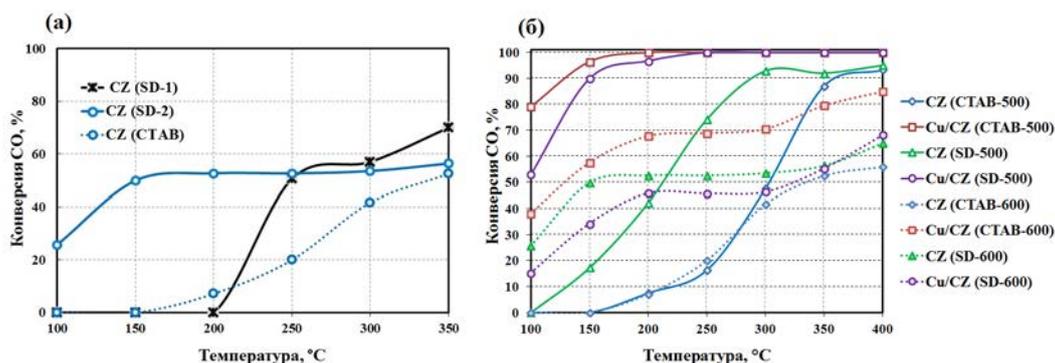


Рис. 1. Сравнение зависимостей конверсии CO от температуры для (а) систем, приготовленных при одной температуре прокаливания, различающихся молярным соотношением Ce:Zr; и для (б) систем с соотношением Ce:Zr = 4, различающихся условиями приготовления и присутствием/отсутствием модификатора CuO

На основании данных ТГ-ДСК (STA 449C Jupiter, Германия) в работе выбраны две температуры прокаливания: 500 и 600°C. Ниже 500°C не происходит полного разложения опилок, а прокаливание при температурах выше 600°C, по литературным данным [3], способствует снижению удельной поверхности и каталитической активности систем Cu/CZ.

Анализ кривых зависимости конверсии CO (Рис.1 (б)) от температуры показывает следующие тенденции. (1) Независимо от типа темплата, для систем CZ снижение температуры прокаливания с 600 до 500°C способствует повышению конверсии CO в области высоких температур, а для систем Cu/CZ – во всем исследованном температурном интервале. (2) Добавление CuO в состав систем, полученных с использованием СТАВ, и в состав биоморфной системы, прокаленной при 500°C (Cu/CZ (SD-500)), как и ожидалось, приводит к сильному увеличению конверсии CO в CO₂ в области низких температур (100–250°C). Прокаливание биоморфного Cu-содержащего образца при 600°C (Cu/CZ (SD-600)) приводит к снижению каталитической эффективности при низких температурах, возможно, за счет блокировки оксидом меди поверхности катализатора и снижения количества доступного подвижного кислорода на поверхности.

Необходимо отметить, что не модифицированный биоморфный образец CZ (SD-500) значительно эффективнее в превращении CO по сравнению с аналогичным образцом CZ (СТАВ-500) при вчетверо меньшей величине удельной поверхности (45 и 165 м²/г соответственно). Данный эффект сохраняется и при повышении температуры прокаливания. Наблюдаемые различия можно объяснить как присутствием в биоморфных образцах примесей Са и К, так и вариациями фазового состава. Оба фактора приводят к изменениям в подвижности кислорода решетки смешанных оксидных фаз, что проявляется в изменениях соотношения Ce³⁺:Ce⁴⁺, а также доли активного кислорода поверхности O_{lat}, что показано методом РФЭС, и обеспечивают повышение эффективности катализаторов при высоких температурах за счет окисления CO по механизму Марса-ван Кревелена.

Представленные результаты показывают, что недорогие и доступные древесные опилки можно эффективно использовать при получении оксидных катализаторов вместо органических темплатов.

Литература:

- [1] Каплин И.Ю., Локтева Е.С., Голубина Е.В. и др.// Журн. физ. химии. 2016. Т. 90. № 11. С. 1634.
- [2] Kuznetsova T., Sadykov V., Batuev L. et al.// J. Nat. Gas Chem. 2006. V. 15. P. 149.
- [3] Cao J.L., Wang Y., Zhang T.Y., Wu S.H., Yuan Z.Y.// Appl.Catal. B. 2008. V. 78. № 1.P. 120.

**Гидродехлорирование хлорбензола на Pd-Co катализаторах,
полученных пиролизом древесных опилок, пропитанных раствором
нитратов металлов**

Клоков С.В.^{1,2}, Локтева Е.С.^{1,2}, Голубина Е.В.^{1,2}, Маслаков К.И.^{1,2}, Черняк С.А.¹,
Тренихин М.В.², Лихолобов В.А.²

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

*2 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
servadklokov@gmail.com*

Одним из перспективных и экологически безопасных способов утилизации хлорорганических отходов является гидродехлорирование (ГДХ). Наиболее эффективными в этой реакции являются Pd/C катализаторы, поскольку углеродные носители устойчивы к воздействию хлороводорода – побочного продукта реакции ГДХ.

В работе [1] показано, что катализаторы Pd/C, полученные малостадийным способом, который включает пропитку древесных опилок раствором нитрата палладия с последующим пиролизом в инертной атмосфере, содержат только наночастицы Pd⁰ со средним размером 2–4 нм, многие из которых покрыты слоистой углеродной оболочкой. Все катализаторы проявили высокую эффективность в газофазном ГДХ хлорбензола. Только один из катализаторов, полученный при более мягких условиях пиролиза, обеспечил полное ГДХ гексахлорбензола до бензола в мультифазных условиях. На основании данных дифракции электронов в методе ПЭМ причиной наблюдаемых различий можно считать образование в жестких условиях поверхностного карбида PdC_x ($x \leq 0.14$), способствующего формированию углеродной оболочки. Два фактора – образование поверхностного карбида и степень инкапсулирования палладиевых частиц углеродом – могут обуславливать различия в каталитической эффективности, особенно заметные при мультифазном ГДХ.

В настоящей работе тем же методом приготовлены биметаллические катализаторы PdCo/C с массовым соотношением металлов 1:0.5, 1:1 и 1:2, а также сравнительные монометаллические образцы Pd/C и Co/C. Образцы готовили так, чтобы содержание Pd составляло 1.0 масс.%. Добавление переходного металла, как отмечается в литературе [2], часто позволяет повысить эффективность катализаторов за счёт образования новых активных центров, например, сплавов, или снижения степени дезактивации частиц Pd в реакции ГДХ.

По данным РФЭС, в образцах 1Pd/C и PdCo/C присутствуют только восстановленные частицы Pd, а кобальт в образцах 2Co/C и PdCo/C находится только в окисленном состоянии.

По данным ПЭМ, 1Pd/C содержит как покрытые, так и не покрытые углеродной оболочкой частицы Pd. В биметаллических катализаторах доля частиц Pd без углеродной оболочки выше по сравнению с 1Pd/C. По-видимому, добавление кобальта способствует разрушению поверхностного карбида PdC_x. Частицы, содержащие Co, присутствуют в аморфном состоянии, т.к. на фоне углеродной матрицы кристаллических структур, соответствующих частицам Co, не наблюдается. В образце 1Pd2Co/C, помимо частиц Pd и Co, обнаружены частицы PdCoO₂, состав которых подтверждён данными электронной дифракции. Сплавы состава PdCo в катализаторах PdCo/C методом ПЭМ не обнаружены.

С1 СД-12

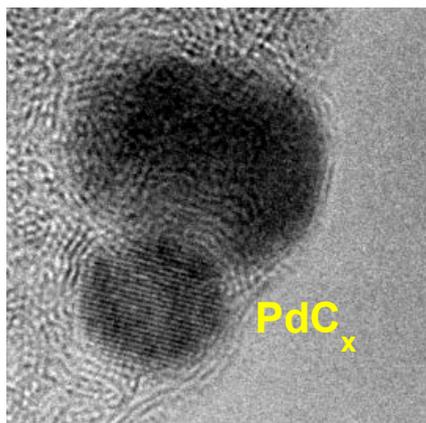


Рис. 1. Снимок ПЭМ частицы Pd, содержащей на поверхности PdC_x и покрытой слоистой углеродной оболочкой

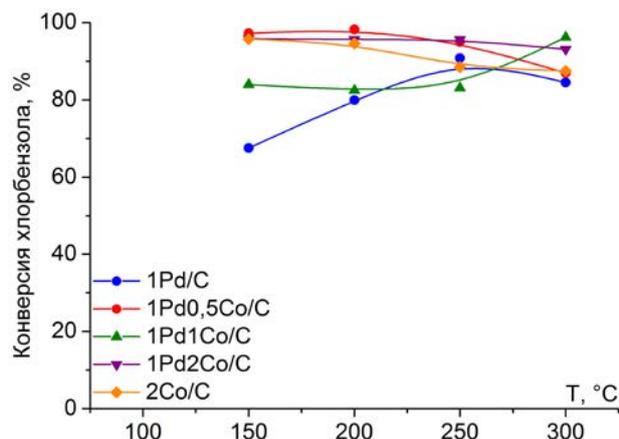


Рис. 2. Зависимость конверсии хлорбензола от температуры в присутствии PdCo/C, 1Pd/C и 2Co/C катализаторов

Каталитические свойства в реакции газофазного ГДХ хлорбензола тестировали в проточной системе с неподвижным слоем катализатора (поток водорода 12 мл/мин, поток хлорбензола 0.01 ммоль/мин, 8 мг катализатора) в интервале 150–300°C. Все катализаторы проявили высокую активность в реакции газофазного ГДХ хлорбензола. При низких температурах (150–200°C) конверсия хлорбензола оказалась выше в присутствии PdCo/C катализаторов. По-видимому, это можно связать с повышенной долей некарбидизированных частиц Pd. Удивительно, что 2Co/C оказался более эффективным по сравнению с 1Pd/C, хотя металлического Co в его составе не обнаружено. По нашим данным, в литературе отсутствуют упоминания о применении оксидов кобальта для проведения гидродехлорирования хлорбензолов. Для детального выяснения причин различия в активности полученных систем необходимы дальнейшие исследования.

После каталитических испытаний все образцы были исследованы методом РФЭС. Для всех образцов энергия связи Co2p_{3/2}-электронов (781.0 эВ), а также положение и интенсивность сателлитов в спектре, характерных для двухвалентного кобальта, после катализа не изменяется. В спектрах Pd3d-электронов наблюдается плечо в области 337.5 эВ, что может соответствовать оксиду или гидроксиду палладия. Следовательно, вопреки ожиданиям, в ходе реакции палладий в катализаторе окисляется с образованием оксидных форм, а не PdCl₂. Доля окисленного палладия на поверхности Pd-содержащих образцов после 20 часов реакции не превышает 23%, она заметно ниже (11%) только для одного биметаллического образца 1Pd1Co/C. Таким образом, только при определенных соотношениях добавление кобальта предотвращает дезактивацию палладия в катализаторе.

Работа выполнена при поддержке РФФ (грант №14-33-00018) и с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

Литература:

- [1] S.V. Klokov, E.S. Lokteva, E.V. Golubina et al. // Catal. Commun. 2016. V. 77. P. 37-41.
- [2] B. Coq, F. Figueras // J. Mol. Catal. A: Chem. 2001. V. 173. P. 117–134.

Кинетика риформинга низкооктанового бензина в стационарных и нестационарных условиях

Колесников И.М.¹, Котелев М.С.¹, Гущин П.А.¹, Тиунов И.А.¹, Колесников С.И.¹,
Борщ В.Н.², Иванов Е.В.¹

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

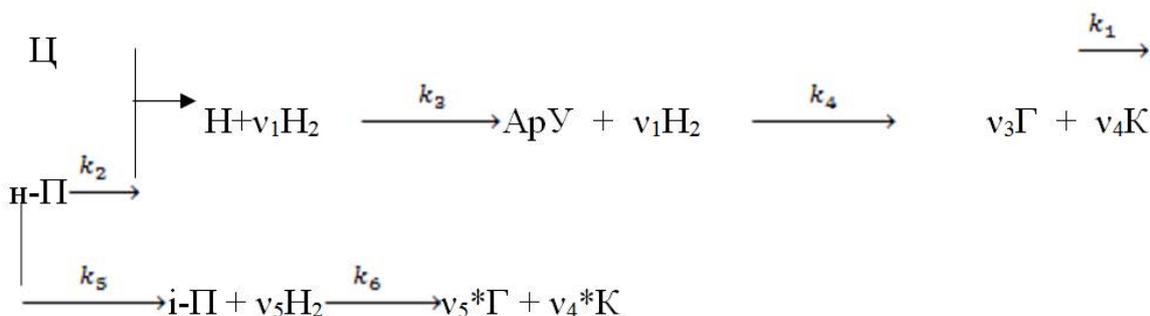
2 - Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук (ИСМАН),
Черноголовка
kolesnim@mail.ru

Каталитический риформинг является крупнотоннажным процессом и предназначен для производства высокооктанового компонента товарных бензинов или ароматических концентратов. В промышленности, в мировой практике и в Российской Федерации получили распространение 3-х реакторные установки, с неподвижным слоем таблетированного катализатора типа Pt,Re/γ-Al₂O₃. Риформинг низкооктановой бензиновой фракции (НОБФ) проводится в режиме идеального потока реагентов через слой катализаторов, что отражает создание кинетических уравнений и математических моделей для стационарного потока сырья, а для определённых условий – и для нестационарных условий.

Процесс риформинга на установке Л-35-11/300 является многопараметрическим и требует особого подхода к его описанию кинетическими уравнениями.

Для создания матмоделей процесса риформинга в качестве параметров для сырья и риформатов выделяют три класса углеводородов: парафиновые, нафтеновые и ароматические. Кинетическую схему процесса представляют в форме протекания параллельно-последовательных реакций.

Процесс гидрокрекинга протекает по 2-му порядку, а изомеризация, дегидрирование, дегидроциклизация - по 1-му.



где k_i - константы скорости, v_i - стехиометрические коэффициенты, Ц, н-П, Н, АрУ, i-П, Г, К - алкилциклопентаны, н-парафины, нафтены, ароматические углеводороды, изопарафины, углеводородный газ и кокс.

Для представленной кинетической схемы используют теорию динамики Г.М. Панченкова и теории Хиншельвуда-Лэнгмюра составляют уравнения кинетики для процессов превращения ПрУв, НфУв и АрУв в такой форме:

- для превращения ПрУв:

$$\ln \frac{\gamma_{\text{Пр}}}{\gamma_{\text{Пр}} - x} = \frac{k_1 s l}{n_0}$$

С1 СД-13

- для превращения НфУв:

$$\gamma_{\text{Нф}} + x - y = \frac{k_1 \gamma_{\text{Пр}}}{(k_2 - k_1)} e^{\frac{-k_1}{n_0}} + \left(\gamma_{\text{Нф}} - \frac{k_1 \gamma_{\text{Пр}}}{(k_2 - k_1)} \right) e^{\frac{-k_2}{n_0}}$$

- для синтеза ароматических углеводородов:

$$\gamma_{\text{Ар}} + y - z = e^{\frac{n_0 v}{k_3}} \left[\left(-\frac{k_2 \gamma_{\text{Пр}}}{k_2 - k_1} e^{\frac{-k_1 v}{n_0}} - \gamma_{\text{Пр}} e^{\frac{-k_2 v}{n_0}} + \frac{k_1 \gamma_{\text{Пр}}}{k_2 - k_1} e^{\frac{-k_2 v}{n_0}} + \frac{\gamma_{\text{Ар}}}{\gamma_{\text{Пр}}} + 2 \right) \right]$$

По представленным уравнениям были обработаны закономерности изменения содержания трёх классов углеводородов в риформате в зависимости от скорости подачи НОБФ в реактора, температуры пробега установки и были рассчитаны кинетические константы при разных температурах, энергии активации и предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса и на их основе получены математические модели процесса риформинга различных классов углеводородов.

Полученные математические модели адекватно отражали экспериментальные закономерности. По содержанию ароматических углеводородов в риформате рассчитывали МОЧ и ИОЧ по:

$$\begin{aligned} \text{МОЧ} &= 46,70 + 21,86 \ln \frac{C_{\text{Ар}}}{10}; \\ \text{ИОЧ} &= 46,70 + 27,45 \ln \frac{C_{\text{Ар}}}{10}. \end{aligned}$$

По этим формулам точность расчёта составляла 0,5 единицы, что совпадает с точностью определения ОЧ на двигателе УАТ.

Были получены параметрические уравнения, которые связывали превращение НОБФ со временем работы установки и изменение МОЧ и ИОЧ со временем работы установки. Полученные математические модели, после адаптации их к работе установки риформинга, можно использовать для управления её работой в режиме Советчика.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности (регистрационный номер 4.2582.2017/ПЧ).

«Моноатомные» (single-atom) катализаторы реакций жидкофазного гидрирования алкиновых соединений на основе наночастиц PdAg

Машковский И.С.¹, Рассолов А.В.¹, Марков П.В.¹, Брагина Г.О.¹, Баева Г.Н.¹, Якушев И.А.², Варгафтик М.Н.², Бухтияров А.В.³, Просвирин И.П.³, Стахеев А.Ю.¹

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

2 - Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН, Москва

3 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

st@ioc.ac.ru

Ключевая проблема используемых в настоящее время гетерогенных катализаторов заключается в неоднородности их активных центров. Каталитические характеристики и, как следствие, эффективность протекания реакции, во многом зависят от расположения атомов на поверхности наночастиц активного компонента, а также степени их координационной ненасыщенности. Одним из возможных способов решения этой проблемы является использование так называемых «single-atom» катализаторов – биметаллических систем, в которых атомы активного металла изолированы друг от друга атомами неактивного металла. Это приводит к образованию на поверхности биметаллической наночастицы высокооднородных «моноатомных» активных центров. Анализ литературы последних лет показывает, что подобные катализаторы с успехом используются в реакциях различного типа, в частности в процессах газофазного и жидкофазного гидрирования алкиновых соединений.

Основная цель настоящего исследования заключалась в разработке метода синтеза «моноатомного» (single-atom) катализатора для реакций жидкофазного селективного гидрирования алкиновых соединений с использованием гетеробиметаллического комплекса PdAg₂(OAc)₄(HOAc)₄. Выбор PdAg композиции обусловлен ее высокой селективностью в промышленно значимом газофазном процессе гидрирования примесей ацетилен в пиролизном этилене, однако в жидкофазных процессах свойства данных каталитических систем практически не изучены.

Детальный анализ результатов физико-химического исследования образцов выявил, что восстановление нанесенных биметаллических комплексов происходит в две стадии и приводит к формированию биметаллических частиц со средним размером от 6-7 до 10-20 нм в зависимости от типа носителя. Согласно данным ИК спектроскопии адсорбированного СО (Рис. 1) в синтезированных образцах атомы Pd на поверхности биметаллических наночастиц находятся в виде изолированных центров, о чем свидетельствует практически полное отсутствие полосы поглощения мостиковой формы адсорбированного СО и существенное ослабление связи Pd-CO по сравнению с монометаллическим образцом сравнения. Наблюдаемое многократное (более чем в 20 раз) увеличение соотношения $I_{\text{лин}}/I_{\text{мостик}}$ для PdAg катализаторов в сравнении с Pd указывает на то, что количество центров палладия, на которых возможна мультиточечная адсорбция СО, становится крайне малым. Вероятно, этому способствует поверхностная сегрегация серебра, приводящая к увеличению атомного соотношения Ag/Pd в поверхностном слое.

Каталитические свойства синтезированных образцов изучены в реакциях жидкофазного гидрирования интернальных и терминальных алкинов. В качестве образца сравнения выбран коммерческий катализатор Линдлара (5%Pd-Pb/CaCO₃). Установлено, что PdAg-катализаторы обладают чрезвычайно высокой селективностью в гидрировании интернальных алкинов (дифенилацетилен, 1-фенил-1-пропин, 1-фенил-1-бутин).

С1 СД-14

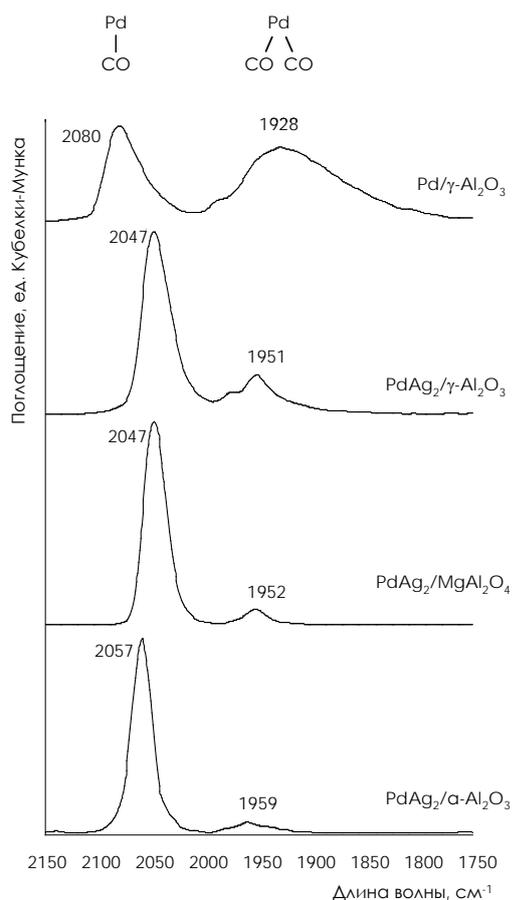


Рис. 1 ИК-спектры диффузного отражения CO, адсорбированного при 50°C.

В гидрировании терминального алкина (фенилацетилен) активность и селективность синтезированных образцов также высока, однако неблагоприятное соотношение скоростей первой и второй стадии процесса затрудняет кинетический контроль реакции. Наиболее перспективные результаты получены для Pd-Ag₂/α-Al₂O₃ катализатора, который показывает высокую селективность и позволяет проводить эффективный кинетический контроль процесса благодаря тому, что скорость гидрирования образующегося стирола существенно ниже скорости гидрирования исходного фенилацетилена.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты РФФИ № 15-03-07652 и 16-29-10788).

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН и лично к.х.н. А.С. Кашина за исследование образцов методом электронной микроскопии.

Стимулирующий эффект Pd и Rh на каталитические и физико-химические свойства меди и никеля катализатора в кислородно-паровом риформинге метанола

Мерчински П.¹, Мосиньска М.¹, Давид Б.¹, Чешельски Р.¹, Закшевски М.¹, Кедзьора А.¹, Дубков С.², Манецки Т.¹

1 - Лодзинский технический университет, Институт Общей и Экологической Химии, Лодзь, Польша

2 - - Национальный исследовательский университет «МИЭТ», Зеленоград, Москва
mierczyn25@wp.pl, pawel.mierczynski@p.lodz.pl

Основная цель исследования состояла в том, чтобы определить стимулирующее действие палладия и родия на каталитическую активность и селективность медных и никелевых катализаторов, нанесенных на $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ бинарного оксида, используемого в кислородно-паровом риформинге (КПР) метанол-кислорода. Стоит отметить, что в данной работе были изучены физико-химические свойства каталитических систем и сорбционные свойства метанола медьсодержащими катализаторами.

В ходе работы монометаллические частицы меди и никеля, нанесенные на катализаторы, получали методом влажной пропитки. В то время как биметаллические Rh-Ni(Cu) и Pd-Ni(Cu) на катализаторах получали с помощью повторно-проведенной пропитки. Полученные каталитические материалы затем проходили сушку и прокалику на воздухе при 400 °С в течение 4 часов. Их физико-химические свойства были изучены с использованием различных методов, таких как: TPR- H_2 , TPD- NH_3 , РЭМ, ВЕТ, рентгенодифракционного анализа и SEM-EDS, соответственно. Каталитические испытания активности в КПР метанола проводились с использованием микрореактора с неподвижной кварцевой насадкой при атмосферном давлении в диапазоне температур 200-300 °С.

Результаты ВЕТ показали, что конкретные участки поверхности исследуемых носителей сильно зависят от их состава. Измерения площади поверхности продемонстрировали, что введение активного компонента на поверхность носителя приводит к уменьшению величины SSA.

Исследования по восстановлению обоих катализаторов меди и никеля, нанесенных на системы $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, указали стимулирующий эффект благородных металлов на склонность к восстановлению. Исследования фазового состава, проведенные для каталитических систем, сформированных на бинарных оксидных носителях, при прокалике 400°С продемонстрировали наличие CuO, NiO, ZrO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в зависимости от состава катализатора. Измерения кислотности поверхности, выполненные для би- и монометаллических катализаторов показали, что каталитическая активность связана с их кислотными свойствами. Каталитические испытания на OSRM показали также стимулирующий эффект Rh на конверсию метанола и подтвердили, что медные катализаторы являются более активными, чем катализаторы, содержащие никель в качестве активного компонента. Кроме того, было доказано, что наибольшая активность принадлежит биметаллическому катализатору Rh-Cu, нанесенного на $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ систему, которая показала высокую величину генерации водорода. Исследования FTIR показали, что система 1% Rh-20% Cu/ $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладает высокой интенсивностью формиатов, карбонатов и метоксигруппами на поверхности катализатора после взаимодействия метанола с медной поверхностью катализатора, что может объяснить его высокую активность в реакции OSRM.

Эта работа была частично профинансирована Министерством польской науки и высшего образования в рамках «Juventus Plus» программы (2015-2017) (проект № 0305 / IP2 / 2015/73) и Фонда молодых ученых на факультете химии, Лодзинского технологического университета (Грант W-3D/FMN/7G/2016).

Медные катализаторы, нанесенные на системы $ZrO_2-Al_2O_3$ для кислородно-парового риформинга метанола

Мерчински П.¹, Мосиньска М.¹, Давид Б.¹, Чешельски Р.¹, Закшевски М.¹, Кедзьора А.¹,
Дубков С.², Манецки Т.¹

1 - Лодзинский технический университет, Институт Общей и Экологической Химии,
Лодзь, Польша

2 - Национальный исследовательский университет Московский институт
электронной техники, Москва

mierczyn25@wp.pl, pawel.mierczynski@p.lodz.pl

Данная работа направлена на исследование физико-химических свойства монометаллических медных катализаторов, нанесенных на бинарные оксиды $ZrO_2-Al_2O_3$ с различным содержанием ZrO_2 и Al_2O_3 . Поддерживающие материалы были получены методом совместного осаждения. Монометаллическая Cu поддерживаемая катализаторами (20% мас.) получали методом влажной пропитки. Полученные каталитические материалы затем проходили сушку и прокалку в атмосфере воздуха при 400 °С в течение 4 часов. Физико-химические свойства катализаторов были исследованы с помощью температурно-программируемого восстановления (ТПВ- H_2), температурно-программируемой десорбции аммония (ТПД- NH_3), РЭМ, измерения площади поверхности Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) и рентгеновской дифракции [1, 2]. Результаты БЭТ показали, что конкретные участки поверхности исследуемых носителей сильно зависят от их состава. Было обнаружено, что с добавлением меди в поддерживающий материал вызвало снижение удельной площади поверхности для всех бинарных оксидных систем. Исследования, проведенные по восстановлению медных катализаторов на системах $ZrO_2-Al_2O_3$, показали два восстановительных этапа, которые находятся в диапазоне температур 150-450 °С. Эти два эффекта относятся к восстановлению оксидов меди(II) и меди(I), соответственно. Был проведено исследования фазового состава полученных катализаторов на носителе с целью изучения взаимодействия между активным компонентом и компонентом поддержки. Рентгеноструктурный анализ каталитической системы на носителе из циркония-оксид алюминия, который был прокален при 400 °С, показал наличие CuO , ZrO_2 , $\gamma-Al_2O_3$. Измерения кислотности поверхности показали, что активность полученных катализаторов сильно зависит от их кислотных свойств. Результаты демонстрируют, что общая кислотность уменьшается с добавлением оксида меди в бинарную систему оксида. Исследования реакционной способности при помощи окси-парового риформинга метанола для всех материалов показали, что активность является функцией кислотности их восстановительной способности и размера кристаллитов металлической меди. Тесты активности показали, что наибольшая активность среди всех медных катализаторов на носителе принадлежит $Cu/ZrO_2-Al_2O_3$. Кроме того, медный катализатор показал так же высокую селективность по отношению к CO_2 и H_2 . Стоит отметить, что образование окиси углерода не было обнаружено в конечном продукте, полученном в ходе реакции.

Эта работа была частично финансируема Министерством польской науки и высшего образования в рамках «Juventus Plus» программы (2015-2017) (проект № 0305 / IP2 / 2015/73) и Фонд молодых ученых на факультете химии, Лодзь технологический университет, Грант W-3D/FMN/7G/2016

[1] Mierczynski P., Catalysis Letters 146(10) (2016) 1825-1837.

[2] Mierczynski P., Ciesielski R., Kedziora A., Maniukiewicz W., Maniecki T.P., Catalysis in Industry (2016) in press.

Новые возможности исследования методом РФЭС нанесенных Pt/AlMeO_x катализаторов

Низовский А.И.^{1,3}, Бельская О.Б.^{2,3}, Смирнов М.Ю.¹, Калинин А.В.¹, Бухтияров В.И.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

3 - Омский государственный технический университет, Омск

niz@catalysis.ru

В работе обсуждается новый подход к исследованию модельных нанесенных металлических катализаторов с помощью метода РФЭС. Важной особенностью данной работы является использование в качестве источника монохроматического излучения AgLa. Это принципиально важно для платиновых катализаторов на алюминийсодержащих носителях, поскольку использование стандартных источников рентгеновского излучения на основе Al и Mg анодов не позволяет корректно интерпретировать данные об электронном состоянии Pt из-за наложения спектральных линий Pt4f и Al2p, как показано на рис. 1.

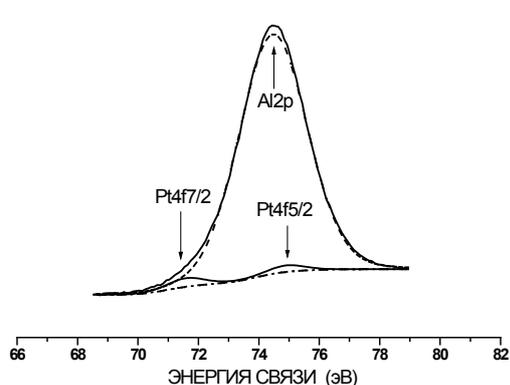


Рис.1. Спектр района Al2p-Pt4f Pt/Al₂O₃ катализатора с содержанием Pt 1% (вес.)

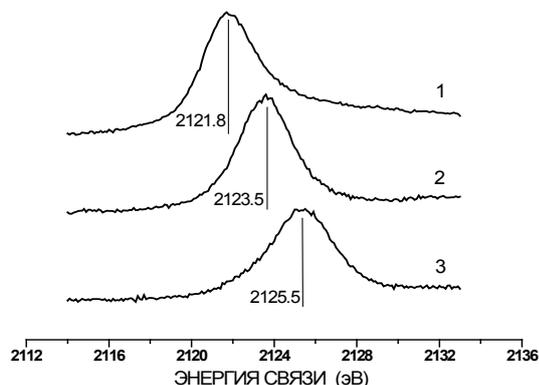


Рис.2. Спектры линии Pt3d соединений Pt: 1 - чернь; 2 - K₂PtCl₄; 3 - K₂PtCl₆

При использовании источника с монохроматическим излучением AgLa ($h\nu=2984.3$ эВ) анализируются линии Pt3d_{5/2} and Al1s, энергии которых существенно отличаются. На рис. 2 приведены спектры района Pt3d платиновой черни и соединений платины, полученные с использованием излучения AgLa. Видно, что, несмотря на большую ширину спектральной линии Pt3d по сравнению с Pt4f, можно уверенно детектировать наличие сдвигов линии Pt3d для разных соединений и, соответственно, идентифицировать электронное состояние платины [1]. Для проведения количественного анализа образцов были проведены оценки относительных факторов атомной чувствительности основных спектральных линий для излучения AgLa с использованием ряда стандартных и специально приготовленных образцов. Показано, что данная методика позволяет уверенно анализировать электронное состояние платины в образцах типа Pt/Al₂O₃, Pt/MgAlO_x, Pt/Mg(Zn)AlO_x, Pt/MgAl(Ga)O_x и других алюминийсодержащих оксидных катализаторах [2]. На рис. 3 приведен спектр района Pt3d модельных образцов Pt/Al₂O₃, содержащих ~ 1 % (вес.) платины. Как видно, даже при достаточно низкой интенсивности сигналов методика позволяет надежно идентифицировать электронное состояние нанесенной платины.

Другой важной особенностью данной работы является возможность загрузки образцов из реактора непосредственно в спектрометр в инертной сухой среде,

С1 СД-17

исключающей контакт с атмосферными газами. Такая возможность реализована с использованием мобильной автономной системой glove box, разработанной и сконструированной авторами для РФЭС спектрометра SPECS (рис. 4). Наличие отработанной авторами системы позволяет исследовать нанесенные катализаторы, чувствительные к воздействию как кислорода, так и паров воды.

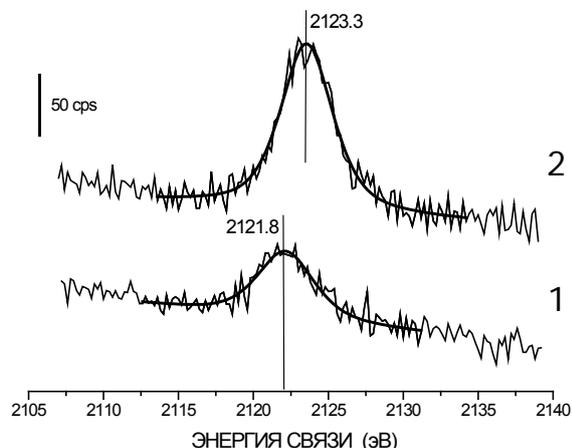


Рис.3. Спектральный район Pt3d образцов Pt/Al₂O₃ (~1% вес.):
1 - приготовленный из карбонила Pt;
2 - катализатор, приготовленный пропиткой, до восстановления

Совместное использование описанных выше методик позволяет существенно расширить возможности метода РФЭС для исследования нанесенных металлических катализаторов, приближая условия получения спектральных данных, фактически, к условиям operando.



Рис.4. Спектрометр SPECS, состыкованный с системой загрузки образцов в инертной среде glove box

Литература:

- [1] A.V. Kalinkin, M.Yu. Smirnov, A.I. Nizovskii, V.I. Bukhtiyarov, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 177 (2010) 15.
- [2] O.B. Belskaya, L.N. Stepanova, T.I. Gulyaeva, S.B. Erenburg, S.V. Trubina, K. Kvashnina, A.I. Nizovskii, A.V. Kalinkin, V.I. Zaikovskii, V.I. Bukhtiyarov, V.A. Likhonobov, J.Catal. 341 (2016) 13.

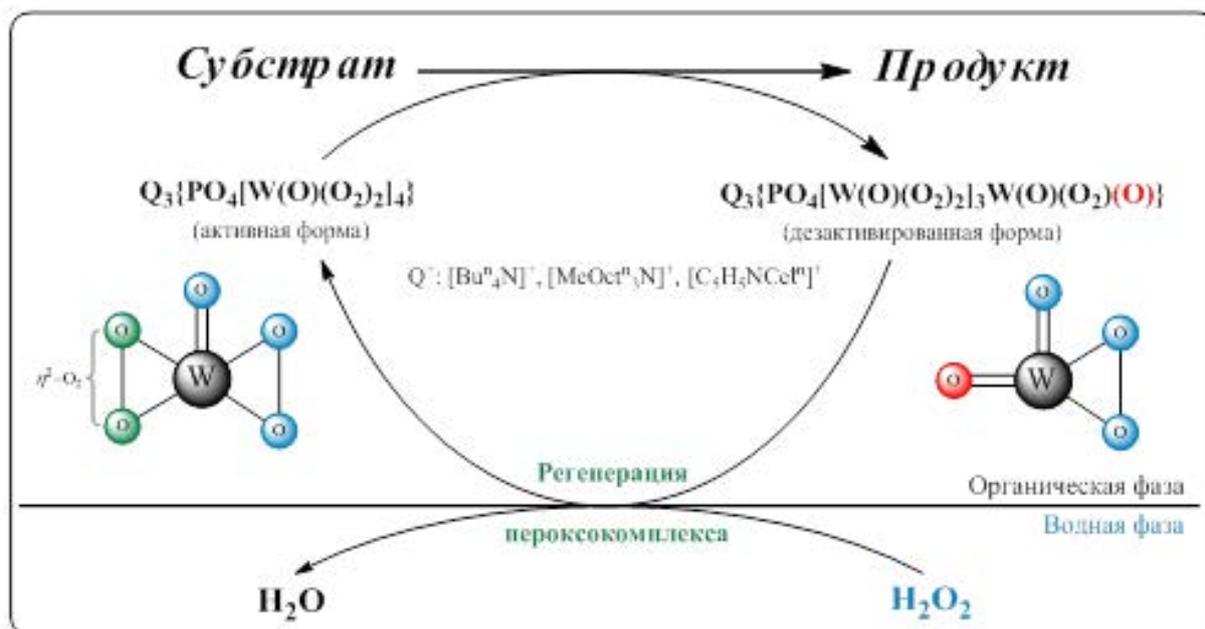
Бифункциональные пероксокомплексы вольфрама перспективные катализаторы для тонкого органического синтеза

Пай З.П.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
zpai@catalysis.ru

Использование каталитических свойств металлокомплексных соединений имеет особое значение в гомогенном и межфазном катализе при проведении жидкофазных реакций и, в частности, в двухфазных жидких системах. В данной работе рассмотрены каталитические системы на основе комплексов вольфрама, стабилизированных фосфором, в сочетании с катализаторами межфазного переноса – четвертичными аммониевыми катионами (Q^{3+}). Как было показано [1-3], при осуществлении синтеза катализатора *in situ* с использованием в качестве предшественников ($H_3PW_{12}O_{40} + H_2O_2$) или ($H_2WO_4 + H_3PO_4 + H_2O_2$), или $Na_2WO_4 + NH_2CH_2PO_3H_2$) происходит образование смеси пероксокомплексов, различающихся по своей структуре, например, для пероксокомплексов вольфрама: $Q_3\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$, $Q_2[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]$, $Q_2\{HPO_4[W(O)(O_2)_2]_2\}$. Эти комплексы были выделены и охарактеризованы ИК-, КР- и EXAFS-методами. Наибольшую каталитическую активность в реакциях окисления органических субстратов 10-35%-ными водными растворами пероксида водорода, по мнению большинства исследователей работающих в этой области, проявляют комплексы, содержащие тетраядерный анион состава $\{PO_4[W(O)(O_2)_2]_4\}^{3-}$ [3-4],

В работе представлены результаты комплексных исследований каталитических реакций одностадийного получения востребованных органических соединений эпоксидов, N-оксидов аминов, моно-, дикарбоновых кислот и их производных с использованием продуктов нефтехимии и возобновляемого сырья. Реакции каталитического окисления органических субстратов: циклоалкенов, α -алкенов, спиртов, бициклических кетонов, третичных аминов, ненасыщенных жирных кислот, терпенов, кумаринов, протекают в мягких условиях при температурах не превышающих 100 °С и атмосферном давлении.



С1 СД-18

Отметим, что реакция окисления субстрата предпочтительно протекает в органической фазе через транспорт кислорода от пероксокомплекса к субстрату. Последующая регенерация пероксокомплекса перексидом водорода протекает на границе раздела фаз (см. схему).

При изучении условий синтеза и структурных характеристик тетраядерных пероксополиоксокомплексов вольфрама $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ с привлечением методов EXAFS, КР-, ИК-спектроскопии было установлено, что природа катиона влияет на прочность связей атомов вольфрама с катионом. Было обнаружено, специфическое взаимодействие между протонами пиридинового и бензольного колец с анионом для катионов, содержащих хотя бы один арильный заместитель наряду с алкильными [5]. В связи с этим можно предположить, что именно этими факторами (наличие четырех пероксо групп в анионе и пиридинового кольца в катионе), объясняется высокая активность комплекса $[C_5H_5N(CH_2)_{15}Me]_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ для большинства испытанных субстратов. Не исключено, что оба вышеуказанных фактора могут иметь ключевое значение для прогнозирования каталитической активности пероксополиоксокомплексов вольфрама в реакциях окисления органических субстратов.

В целом полученные результаты открывают возможность создания технологий нового поколения для тонкого органического синтеза с хорошими экономическими показателями, соответствующих современным экологическим требованиям с низким E-фактором (кг отходов/кг продукта).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект, № 16-29-10691 офи-м).

Литература:

- [1] Ishii Y. et al. // J. Org. Chem. 1988. Vol. 53. №15. P. 3587.
- [2] Venturello C. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1985. V. 32. P. 107
- [3] Noyori R., Aoki M., and Sato K. // Chem. Commun. 2003. №16. P. 1977.
- [4] Z.P. Pai et al. // J. Mol. Catal. A: Chem., 2010, V. 332, P. 122–127
- [5] Kochubey D.I. et al. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 2013. V. 366. P. 341.

Влияние меди на процесс активации Fe/Сакт катализаторов гидрирования монооксидом углерода

Панкина Г.В., Казак В.О., Чернавский П.А., Лунин В.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва

pankina5151@inbox.ru

Железосодержащие катализаторы синтеза Фишера-Тропша (СФТ) вызывают повышенный интерес из-за их низкой стоимости, достаточно высокой активности и высокой селективности по отношению к парафинам, олефинам и высшим углеводородам. Известно, что активной фазой железосодержащих катализаторов СФТ являются карбиды железа различного химического состава, а их активность и селективность зависят от состава активирующего катализатор газа [1].

Медь относится к наиболее распространенным химическим промоторам для промышленных железосодержащих катализаторов СФТ. Что касается промотирующей роли меди, то она сводится к облегчению процесса восстановления железа из оксидов до металлического состояния и образованию биметаллических соединений [2]. Однако, в научной литературе роль меди в процессе образования карбидов железа в Fe-нанесенных катализаторах является предметом дискуссий.

Настоящая работа посвящена изучению кинетики образования карбидов железа в процессе активации железосодержащего катализатора в присутствии добавок меди, нанесенного на Сакт, монооксидом углерода и синтез-газом.

Для исследования кинетики карбидирования применен магнитометрический метод непрерывного измерения намагниченности *in situ*, позволяющий следить за изменением намагниченности в процессе топохимических превращений (рис. 1а).

Терромагнитным анализом (ТМК) показано, что в процессе карбидирования катализатора 15масс.%Fe/Сакт в токе СО образуется магнетит с температурой Кюри $T_{\theta} = 575^{\circ}\text{C}$ (рис. 1б).

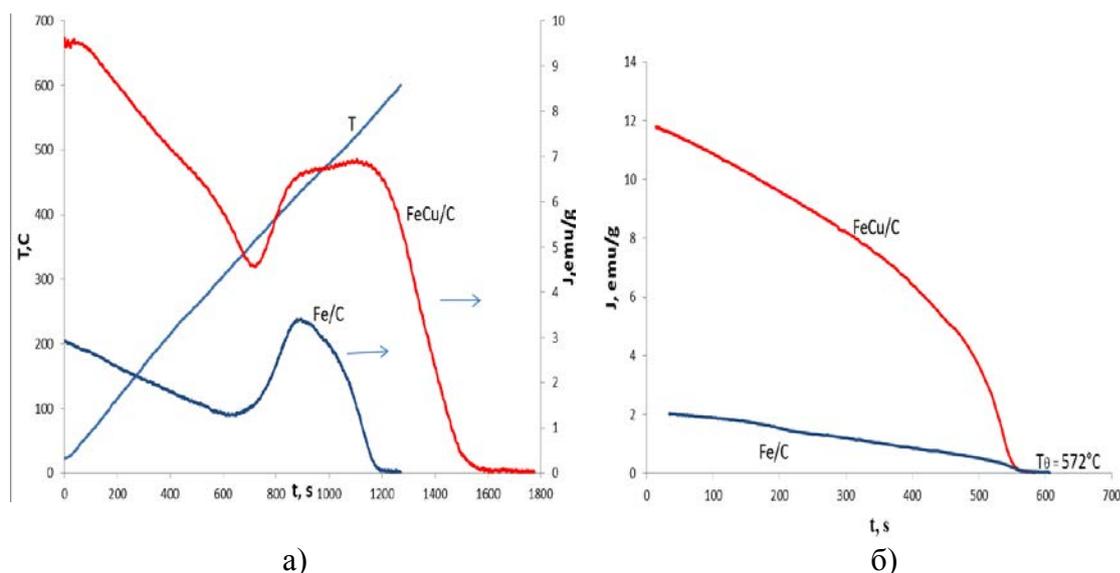


Рис. 1. Кинетика карбидирования железных катализаторов, нанесенных на Сакт. в токе СО (а) и терромагнитная кривая в токе Ar (б).

С1 СД-19

В токе синтез-газа CO/H₂ образуется карбид χ -Fe₂C₅ с T₀ = 247°C.

Таким образом, при активации железосодержащих катализаторов, нанесенных на активированный углерод, в токе CO и синтез-газе в процессе карбидирования образуются различные химические соединения. Для катализаторов 15масс.%Fe/C_{акт} и 15масс.%Fe+1масс.%/C_{акт} в токе CO образуется преимущественно магнетит, в токе CO/H₂ - преимущественно карбид Хэгга. Из-за наличия исходной намагниченности на образцах применение изо-конверсионного метода Фридмана для расчета кинетических параметров процессов карбидирования представляется некорректным.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00215а.

Литература:

- [1] Dry M.E. Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 2004. С. 533.
- [2] Wielers A.F.H., Hop C.E.C.A., van Beijnum J., van der Kraan A.M., Geus J.W. // J. Catal. 1990. V. 121. P. 364.

**Каталитическая активность анионообменных смол
модифицированных ионными жидкостями в реакции
диспропорционирования трихлорсилана**

Петухов А.Н., Воротынцев А.В., Воротынцев В.М.

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород
fox-off@mail.ru*

В настоящее время наиболее энерго- и экономически эффективным методом получения моносилана и дихлорсилана является каталитическое диспропорционирование трихлорсилана. Для осуществления этого процесса можно использовать различные типы катализаторов, таких как трихлорид алюминия, гетероциклические арены или ациклические нитрилы. Главным недостатком при их использовании в таком процессе являются источники примесей в продукте реакции. Таким образом, использование органических гомогенных катализаторов, содержащих атом азота в качестве донора электронной пары, вызывает ряд трудностей, связанных с выделением реакционных продуктов из реакционной смеси. Поэтому в качестве катализатора для реакции диспропорционирования трихлорсилана для получения моносилана, хорошо себя зарекомендовали нелетучие азотсодержащие анионообменные смолы, которые из-за низкой летучести не попадают в продуктов реакции, а их матрица является химически инертной по отношению к воздействию хлорсиланам.

В качестве катализаторов были использованы анионообменные смолы на основе сополимера стирола и винилпиридина, которые были модифицированы ионными жидкостями на основе катиона имидазола с хлорным анионом ([mim][Cl] и [bmim][Cl]).

В работе изучена кинетика реакции диспропорционирования трихлорсилана. Показано, что лимитирующей стадией процесса является десорбция тетрахлорида кремния с активных центров катализатора. Образцы анионообменных смол модифицированных ионными жидкостями показали более высокую каталитическую активность чем не модифицированные образцы смол. Было показано, что смола сохраняет каталитическую активность в интервале температур от 50 до 200°C для винилпиридиновых смол от 50 до 100 °C для стирольных смол, что говорит об стабильности иммобилизованной ионной жидкости в порах анионообменной смолы. Установлено, что основными продуктами являются тетрахлорид кремния и дихлорсилан содержание которых становится постоянным при времени контакта с анионообменной смолой - 2 секунд.

Определена температурная зависимость константы равновесия реакции диспропорционирования трихлорсилана, а также энергия активации: 35 ± 2 кДж/моль и 31 ± 2 кДж/моль, для анионообменные смолы на основе сополимера стирола и винилпиридина, соответственно. Было показано, что повышение температуры реакции благоприятно воздействует на каталитическое диспропорционирование кинетики реакции при использовании анионообменных смол модифицированных [mim][Cl] и [bmim][Cl], в связи с увеличением активности иммобилизованного компонента.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-60192 мол_а_дк.

Равновесия комплексообразования в растворах бромидов палладия и лития в тетрагидрофуране и ацетонитриле

Путин А.Ю., Кацман Е.А., Темкин О.Н., Брук Л.Г.

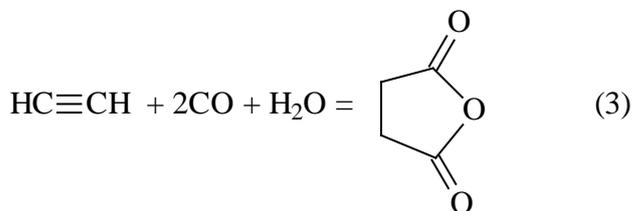
Московский технологический университет (МИТХТ), Москва
putinalekse@yandex.ru

Катализаторы на основе комплексов палладия широко применяются в органическом синтезе. Начиная с реакции окисления олефинов [1], палладиевые катализаторы используют в сотнях каталитических реакций [2]. В последние годы особенно активно их применяют в реакциях кросс-сочетания, которые являются мощным инструментом для синтеза сложных органических соединений [3]. Системы, включающие комплексы палладия, обладают большим диапазоном каталитических свойств в реакциях с участием монооксида углерода и других субстратов (алкинов, алкенов, диенов, парафинов, аренов, спиртов, фенолов, аминов) [4]. В результате этих процессов получают ценные продукты органического синтеза: карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, сложные эфиры, амиды, лактоны и др. [4]. В таких системах протекают и сопряжённые процессы [5, 6].

Так, в каталитической системе $\text{PdBr}_2 - \text{CuBr}_2 - \text{ТГФ} - \text{H}_2\text{O}$ проводят сопряжённый процесс гидрокарбокислирования алкенов (1, 2) с образованием карбоновых кислот при атмосферном давлении газовой смеси CO и O_2 , температуре 30°C [7, 8, 9].



В случае каталитической системы $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{CH}_3\text{CN} - \text{H}_2\text{O}$ при 40°C и 1 атм селективно получают янтарный ангидрид (3) [10].



Кинетические закономерности этих процессов изучены ранее [8–10], но недостаток информации о распределении комплексов палладия не позволял предложить достаточно детальные механизмы процессов. В связи с этим, основной целью данной работы является информация о равновесии комплексообразования палладия в системах $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{ТГФ}$ и $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{CH}_3\text{CN}$.

Полученная информация позволила определить, какие комплексы палладия преобладают в исходных каталитических системах карбонилирования алкенов ($\text{PdBr}_2 - \text{CuBr}_2 - \text{ТГФ}$) и алкинов ($\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{CH}_3\text{CN}$).

Изучение растворов систем $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{ТГФ}$ и $\text{PdBr}_2 - \text{LiBr} - \text{CH}_3\text{CN}$ методом электронной спектроскопии проводили с помощью спектрофотометра Specord M-40. Спектры регистрировали относительно растворителя (тетрагидрофурана) при температуре $23 \pm 2^\circ\text{C}$ в кварцевых кюветах толщиной 0.01 см и 0.5 см. Математическую обработку полученных данных проводили с помощью пакета программ «Кинетика» [11], используя гипотезы, включающие образование мономерных и димерных комплексов палладия (табл. 1). Вычислены константы равновесия стадий комплексообразования мономеров и димеров, а также коэффициенты экстинкции комплексов палладия.

Таблица 1. Рассмотренные модели комплексообразования

Стадии комплексообразования	Модели комплексообразования
(1) $\text{Pd}^{2+} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}^+$	«0, 1, 2, 3, 4»* – стадии 1, 2, 3, 4.
(2) $\text{PdBr}^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}_2$	«1, 2, 3, 4» – стадии 2, 3, 4.
(3) $\text{PdBr}_2 + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}_3^-$	«2, 3, 4» – стадии 3, 4.
(4) $\text{PdBr}_3^- + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{PdBr}_4^{2-}$	«3, 4» – стадия 4.
(5) $2\text{PdBr}_3^- \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$	Модель с $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ – стадии 2, 3, 4, 5.
(6) $\text{PdBr}_2 \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Br}_4$	Модель с Pd_2Br_4 – стадии 2, 3, 4, 6.
(7) $2\text{PdBr}^+ \rightleftharpoons \text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$	Модель с Pd_2Br_4 , $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ стадии 2, 3, 4, 5, 6. Модель с $\text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$, Pd_2Br_4 , $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ стадии 2, 3, 4, 5, 6, 7.

*цифрами в кавычках обозначены палладийсодержащие соединения:
0 – Pd^{2+} ; 1 – PdBr^+ , 2 – PdBr_2 , 3 – PdBr_3^- , 4 – PdBr_4^{2-}

Сравнение среднеквадратичных погрешностей описания результатов экспериментов для рассмотренных моделей показало, что модель, учитывающая образование $\text{Pd}_2\text{Br}_2^{2+}$, Pd_2Br_4 и $\text{Pd}_2\text{Br}_6^{2-}$ лучше всех моделей описывает экспериментальные данные. В рамках данной модели восстановлены спектры индивидуальных мономерных и димерных комплексов палладия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант №16-33-00371.

Литература:

- [1] Моисеев И.И. π - Комплексы в жидкофазном окислении олефинов. М., Наука, 1970. 242 с.
- [2] Malleron J.-L., Fiaud J.-C., Legros J.-Y. Handbook of palladium-catalyzed organic reactions. Synthetic aspects and catalytic cycles // Academic Press, 1997, 304 p.
- [3] Johansson Seechurn C.C.C., Kitching M.O., Colacot T.J., Snieckus V. // Angew. Chem. Int. Ed. 2012. Vol.51. Issue 21. P. 5062.
- [4] Брук Л.Г., Ошанина И.В., Городский С.Н., Темкин О.Н. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). 2006. Т.50. № 4. С. 103.
- [5] Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С. и др. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702.
- [6] Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 275.
- [7] Путин А.Ю., Букина Е.Ю., Кацман, Е.А. и др. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. №3. С. 480.
- [8] Тимашова Е.А., Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю. и др. // Тонкие химические технологии. 2014. Т. 9. № 3. С. 57.
- [9] Путин А.Ю., Бычкова Е.Ю., Трунилина К.В. и др. // Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 3. С. 373.
- [10] Oshanina I.V., Kozlova A.P., Vorontsov E.V., Bruk L.G., Temkin O.N. // J. Mol. Catal. 1995. Vol. 104. P. 9.
- [11] Кацман Е.А., Беренблюм А.С. Пакет программ для построения и анализа кинетических моделей и его применение // М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2010.

Изучение природы активных центров Pt/Al₂O₃ в реакции конденсации спиртов по реакции Гербе-Марковникова

Панченко В.Н.¹, Демидова Ю.С.¹, Симонов М.Н.^{1,2}, Симакова И.Л.¹, Мурзин Д.Ю.³

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Университет Або Академи, Турку, Финляндия

simakova@catalysis.ru

В настоящее время конденсация биоспиртов является перспективным направлением синтеза химических веществ с высокой стоимостью из возобновляемых ресурсов и вызывает большой научный интерес [1–3]. Конденсация спиртов, также известная как реакция Гербе-Марковникова, является важным промышленным процессом, для увеличения длины цепи спиртов [4]. Эту реакцию традиционно проводили в газовой фазе или в среде органических растворителей [5, 6]. С экономической и экологической точек зрения, проведение реакции без растворителя, несомненно, имеет большие преимущества. Ранее было показано, что при проведении реакции конденсации пентанола в присутствии щелочного агента без растворителя конверсия пентанола увеличивается в ряду катализаторов Ir/CeO₂ << Rh/Al₂O₃ < Pd/ZrO₂ < Ru/C < Ir/C < Pd/C < Pt/C < Pt/Al₂O₃. Селективность по 2-пропил-гептанолу растет в ряду Ir/CeO₂ << Ir/C < Ru/C < Rh/Al₂O₃ ~ Pd/C ~ Pt/C ~ Pd/ZrO₂ ~ Pt/Al₂O₃ [3]. На основании проведенных исследований предложена схема превращения спиртов по реакции Гербе-Марковникова (Рис.1) [1,3]. Исследование механизма реакции конденсации спиртов в отсутствие растворителя на катализаторе Pt/Al₂O₃ является важной и актуальной задачей.

Цель настоящей работы – изучение методом ИК-спектроскопии природы активных центров Pt/Al₂O₃, модифицированных щелочью, участвующих в катализе конденсации спиртов по реакции Гербе-Марковникова,.

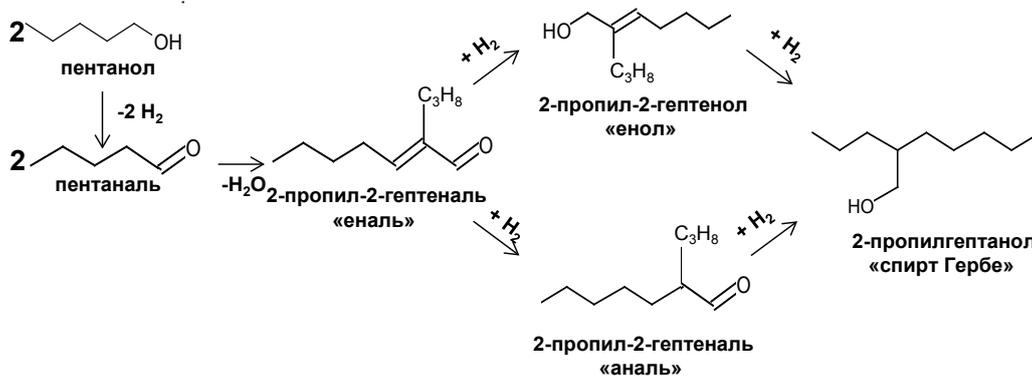


Рис. 1. Схема реакции синтеза разветвленных спиртов по реакции Гербе-Марковникова.

Катализатор 3% Pt/γ-Al₂O₃ был синтезирован нанесением раствора H₂PtCl₆ на фазовооднородный γ-Al₂O₃, прокаленный при T=560°C в течение 17 часов, с последующей сушкой и восстановлением в условиях ТПВ. Модифицирование образцов проводили добавлением дозированных количеств NaOH. Кислотно-основные свойства приготовленных образцов γ-Al₂O₃ и 3% Pt/γ-Al₂O₃, исходных и модифицированных NaOH, изучали методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул дейтерохлороформа. ИКДО спектры регистрировали на приборе Shimadzu FTIR-8400S, с использованием приставки DRS-8000 в области 400 - 7000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹.

На рис. 2 представлены ИКДО спектры адсорбированного дейтерохлороформа на поверхности γ - Al_2O_3 и катализатора 3% $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ до и после обработки NaOH .

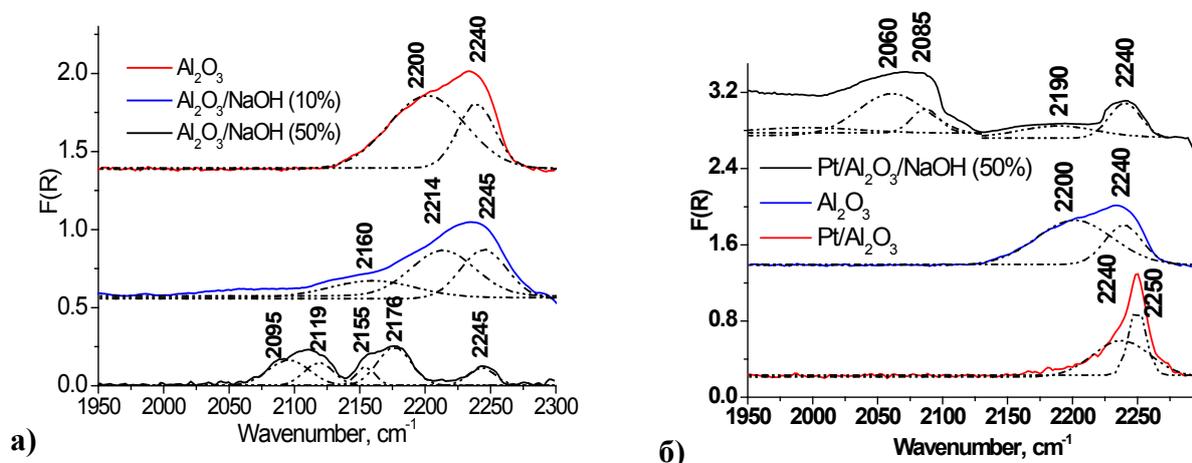


Рис. 2. ИК-спектры адсорбированного дейтерохлороформа на образцах а) γ - Al_2O_3 и б) 3% Pt/γ - Al_2O_3 , исходных и модифицированных NaOH .

В спектрах γ - Al_2O_3 наблюдаются две п.п. 2200 и 2240 cm^{-1} , характеризующие основные центры (Рис. 2а). Первая полоса соответствует средним по силе центрам, а вторая п.п. – слабым центрам. В спектре γ - Al_2O_3 , модифицированного NaOH в количестве 10 вес.%, наблюдается появление дополнительной полосы при 2160 cm^{-1} , которая отвечает очень сильным основным центрам, образующимся в результате формирования алюмината натрия. При нанесении 50 вес.% NaOH наблюдается дополнительно появление двух п.п. 2095 и 2119 cm^{-1} , соответствующих сильным основным центрам нанесенной фазы NaOH . В ИКДО спектрах образцов γ - Al_2O_3 и $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$, модифицированных 50 вес.% NaOH , содержатся близкие п.п (Рис. 2 а,б). Согласно полученной спектральной информации, при нанесении Pt на γ - Al_2O_3 происходит исчезновение основных центров средней силы (Рис. 2б). Нанесение 50 вес.% NaOH на образец Pt/γ - Al_2O_3 приводит к появлению алюмината натрия, обладающего сильной основностью, и отдельной фазы мелкокристаллического NaOH , имеющего сильные основные центры, которые могут выступать в качестве активных центров альдольной конденсации, ответственных за образование «еналья» (Рис. 1).

В каталитических экспериментах было показано, что реакция конденсации спиртов не происходит в отсутствие NaOH , а в присутствии водных растворов щелочи активность значительно ниже, чем с безводным NaOH [3]. Таким образом, высокая каталитическая активность образца $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ модифицированного безводным NaOH , связана с образованием очень сильных основных центров на поверхности катализатора, необходимых для осуществления стадии альдольной конденсации, в то время как дегидрирование/гидрирование протекает на металлических наночастицах Pt .

Авторы признательны Российскому Фонду Фундаментальных Исследований грант № 15-03-09329 за финансовую поддержку работы.

Литература:

- [1] Gabriels D., Hernandez W.Y., Sels B., Van der Voort P., Verberckmoes A. //Catal. Sci. Technol. 2015. Vol. 5, P. 3876-3902.
- [2] Alonso D.M., Bond J.Q., Serrano-Ruiz J.C., Dumesic J.A. //Green Chem. 2010. Vol. 12, P. 992-999.
- [3] И.Л. Симакова, Ю.С. Демидова, С.А. Приходько, М.Н. Симонов, А.Ю. Шабалин. //Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия 2016, Vol. 2. С. 201-211.
- [4] Kozlowski J. T., Davis R. J. // ACS Catal. 2013, Vol. 3, P. 1588–1600.
- [5] Gunanathan C., Milstein D. //Science 2013, Vol. 341, P. 249–261.
- [6] Sheldon R. A. //Catal. Today 2015, Vol. 247, P. 4–13.

Исследование кинетики углекислотной конверсии метана на катализаторе Ni/CeZrO₂, полученного путем непрерывного синтеза в сверхкритических условиях

Симонов М.Н.^{1,2}, Федорова В.Е.², Смирнова М.Ю.^{1,2}, Садыков В.А.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

smike@catalysis.ru

В настоящее время для создания альтернативных способов получения возобновляемой и экологически чистой энергии требуются новые технологии. Синтез-газ может использоваться как сырьё для синтеза ценных химических продуктов и в качестве источника водорода для топливных элементов. Процесс углекислотной конверсии метана (УКМ)



привлекает значительное внимание как процесс получения синтез-газа с отношением H₂/CO близким к единице, который является удобным сырьем для производства жидких углеводородов в синтезе Фишера-Тропша [1].

Никель-содержащие катализаторы, обладают высокой активностью в реакции УКМ и рассматриваются для практического применения из-за их низкой стоимости. Но у таких катализаторов есть недостатки, такие как спекание частиц никеля и интенсивное коксообразование. Решение этих проблем – нанесение никеля на оксидный носитель с высокой кислородной подвижностью, например, на сложный оксид со структурой флюорита CeO₂-ZrO₂. В условиях УКМ это обеспечивает высокую дисперсность металлического никеля, находящегося на поверхности оксидного носителя, что предотвращает коксование катализатора и увеличивает его активность и стабильность [2].

Синтез в сверхкритических спиртах включает в себя такие преимущества, как обеспечение высокой удельной поверхности оксида, пространственной однородности распределения элементов, а также легкость масштабирования процесса, тем самым являясь крайне привлекательной технологией получения наноматериалов с контролируемыми объемными и поверхностными свойствами. Целью данной работы являлось изучение каталитических свойств наноматериалов на основе никель-содержащих оксидов церия-циркония в реакции УКМ.

Образец Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ синтезировали сольвотермальным методом в реакторе проточного типа с использованием сверхкритического изопропанола. В качестве исходных веществ использовали растворы Ce(NO₃)₃·6H₂O и Zr(OBu)₄ (80% раствор в н-бутаноле) в изопропаноле. В раствор предшественника циркония добавляли двукратный мольный избыток ацетилацетона. Синтез порошка проводили при температуре 400°C и давлении 120 атм. Полученный осадок сушили и прокаливали при температуре 600°C. Для приготовления катализатора методом пропитки по влагоемкости на синтезированный оксид наносили никель из раствора нитрата никеля. Пропиточный раствор помимо нитрата никеля содержал добавки нитрата церия и оксихлорида циркония. После пропитки образец 5% Ni /0.5% Ce ,0.5% Zr / Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ сушили в микроволновой печи и прокаливали на воздухе при 600°C 2 часа.

Исследование каталитических свойств проводили на установке проточного типа, оснащённой инфракрасными и электрохимическими датчиками для анализа исходной и конечной реакционной смеси. Эксперименты проводили при атмосферном давлении, температуре от 500 до 800°C и времени контакта от 5 до 15 мс.

Экспериментально были получены данные о конверсиях CO₂ и CH₄, выходах H₂ и CO в зависимости от температуры, времени контакта и состава исходной реакционной

С1 СД-23

смеси. Увеличение времени контакта приводит к увеличению конверсии CO_2 и CH_4 и выходов H_2 и CO .

Рассчитаны константы скорости реакции в зависимости от температуры в предположении второго порядка реакции. Рассчитанные значения энергии активации находятся в диапазоне 61 – 91 кДж/моль.

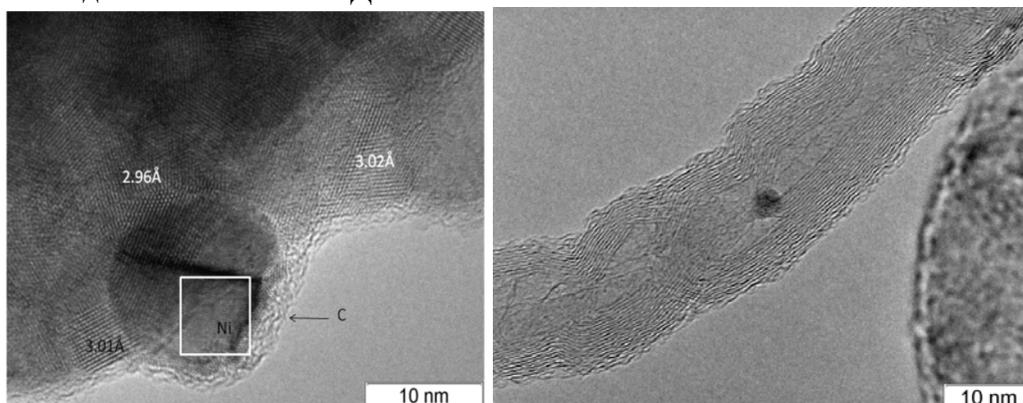


Рисунок 1. Электронные микрофотографии катализатора после испытаний в реакции УКМ.

Деактивация катализатора при относительно низкой температуре 650°C связана с коксообразованием на поверхности катализатора. Кроме того, вследствие роста нанотрубок происходит отрыв частиц никеля от поверхности носителя, что обуславливает необратимую деактивацию. Показано, что избыток CO_2 влияет на активность катализатора вследствие окисления никеля, при этом неактивное окисленное состояние активируется с ростом концентрации метана, восстанавливающего никель до металлического состояния.

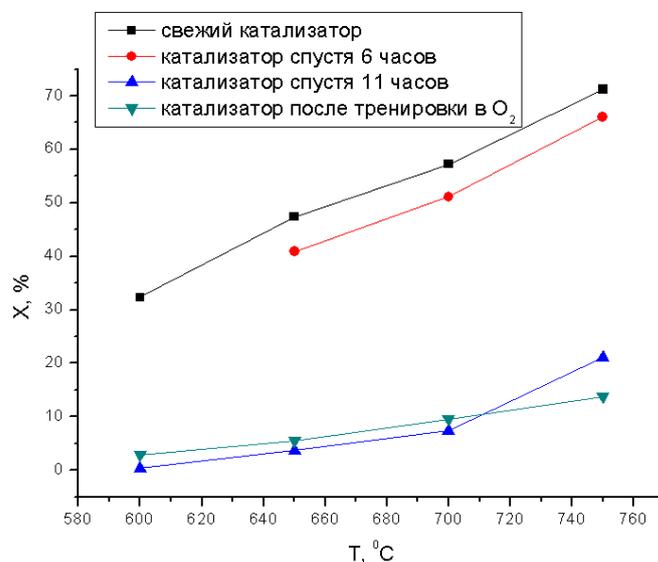


Рисунок 2. Зависимость конверсии метана от температуры.

Условия эксперимента: $\tau=7.5$ мс, $C^0(\text{CH}_4)=6.34$ об.%, $C^0(\text{CO}_2)=6.64$ об.%

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках проекта «NiCe» Эра Нет Рус Плюс по соглашению № 14.616.21.0036.

Литература:

- [1] Hu Y.H., Ruckenstein E. // Adv. Catalysis. 2004. V.48. P. 297.
- [2] Sadykov V.A, Kuznetsova T.G, Alikina G.M, et. al. //Catalysis Today. 2004. V.93-95. P.45-53.

Применение метода РФЭС для определения размера частиц благородного металла в модельных нанесенных катализаторах

Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Вовк Е.И.,
Нартова А.В., Бухтияров В.И.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

smirnov@catalysis.ru

Метод РФЭС даёт детальную информацию о химическом составе поверхности гетерогенных катализаторов и состоянии окисления образующих поверхность элементов. Значительные успехи в понимании механизма взаимодействия реакционной среды с поверхностью катализаторов были достигнуты при исследовании модельных систем, приготовленных в виде наночастиц активного компонента, нанесенных методом вакуумного напыления на тонкую пленку носителя на подложке из тугоплавкого металла [1]. Исследование «размерного эффекта» в катализе с использованием модельных систем требует одновременно получать данные о размере частиц нанесенного металла. Однако использование для этой цели методов микроскопии встречает серьезные трудности, связанные с переносом образца из одного прибора в другой через атмосферу, а также, в случае применения метода ПЭМ, с непрозрачностью подложки, на которой готовится модельный образец.

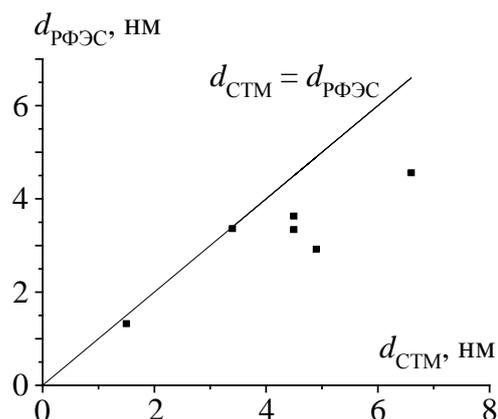
Применительно к модельным системам наиболее привлекательной для оценки размера частиц представляется методика, предложенная Дэвисом, в которой используются данные только метода РФЭС [2]. По данной методике средний размер рассчитывается из отношения интенсивностей двух фотоэмиссионных линий элемента, входящего в состав нанесенных частиц, с существенно различающимися кинетическими энергиями фотоэлектронов. Методика расчета основана на зависимости длины свободного пробега электрона в веществе от его кинетической энергии. Однако, данная методика не может быть применена к таким важным для катализа элементам как Au и Pt, если при записи РФЭ спектров используются стандартные излучения Al K α ($h\nu = 1486.6$ эВ) и Mg K α ($h\nu = 1253.6$ эВ) [2]. В нашей работе методика Дэвиса была впервые применена для оценки размера частиц Au, для чего были использованы линии Au 4f $_{7/2}$ и Au 3d $_{3/2}$ (кинетические энергии фотоэлектронов ~ 2900 и ~ 680 эВ), записанные в высокоэнергетическом излучении Ag L α ($h\nu = 2984.3$ эВ). В качестве носителя использовали кристалл высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ), совершенная структура и хорошая проводимость которого позволили применить метод СТМ для проверки достоверности оценок, полученных методом РФЭС. Для получения РФЭ спектров был использован спектрометр SPECS (Германия). СТМ анализ был выполнен на сверхвысоковакуумном микроскопе RHK 7000 VT (США). Модельные системы Au/ВОПГ готовили методом вакуумного напыления золота на поверхность ВОПГ, активированную кратковременным травлением ионами Ar $^+$ [3].

По данным СТМ, в приготовленных образцах Au/ВОПГ частицы золота округлой формы равномерно распределены по поверхности. Величины среднего диаметра частиц $d_{СТМ}$, определенные для серии образцов с помощью метода СТМ, приведены в Таблице. Определение диаметра частиц Au по данным РФЭС, $d_{РФЭС}$, выполнялся графическим решением уравнения [3]:

$$NIR \equiv \frac{I(4f) \cdot I_0(3d)}{I(3d) \cdot I_0(4f)} = \frac{F_{4f}(R)}{F_{3d}(R)}$$

Геометрические параметры частиц Au, нанесенных на ВОПГ.

Образец	$d_{\text{СТМ}}$, нм	$d_{\text{РФЭС}}$, нм		h , нм
		полусфера	сфера	
1	1.5	1.32	0.66	0.6
2	3.35	3.36	1.68	1.6
3	4.5	3.63	1.81	1.4
4	4.5	3.34	1.67	1.3
5	4.9	2.92	0.73	1.1
6	6.6	4.56	1.14	1.7



Здесь NIR – нормализованное отношение интенсивностей линий Au $4f_{7/2}$ и Au $3d_{3/2}$ для образца (I) и для золотой фольги (I_0); $F_{4f}(R)$ и $F_{3d}(R)$ – функции, зависящие от радиуса частиц, а также от формы частиц и длины свободного пробега в золоте фотоэлектронов, испускаемых с уровней Au $4f_{7/2}$ или Au $3d_{3/2}$ (λ_{4f} и λ_{3d}). Аналитические выражения для функций $F_{4f}(R)$ и $F_{3d}(R)$, выведенные для частиц сферической, полусферической и усеченной полусферической формы, даны в [4]. Величины $d_{\text{РФЭС}}$, рассчитанные для всех образцов в серии в предположении сферической и полусферической формы частиц, приведены в Таблице. Сравнение с величинами $d_{\text{СТМ}}$ показывает, что наилучшее согласие достигается в предположении полусферической формы частиц. Как показано на Рисунке, совпадение величин $d_{\text{РФЭС}}$ и $d_{\text{СТМ}}$ наблюдается для частиц с размером < 4 нм, тогда как для более крупных частиц было достигнуто удовлетворительное согласие, при этом $d_{\text{СТМ}} > d_{\text{РФЭС}}$. Предполагается, что расхождение обусловлено тем, что частицы имеют не идеальную полусферическую, а уплощенную форму, которую можно представить усеченной полусферой с радиусом R и высотой $h < R$. В предположении, что частицы имеют форму усеченной полусферы с диаметром в основании полусферы, равным $d_{\text{СТМ}}$, из данных РФЭС была выполнена оценка высоты h частицы; результаты вычислений приведены в Таблице.

В работе также обсуждаются данные, полученные для модельной системы Pt/ВОПГ, и перспективы использования методики Дэвиса для оценки среднего размера частиц активного компонента, нанесенного на тонкие оксидные пленки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-23-00146п.

Литература:

- [1] Bäumer M., Freund H.-J. // Prog. Surf. Sci. 1999. V. 61. P. 127.
- [2] Davis S.M. // J. Catal. 1989. V. 117. P. 432.
- [3] Калинин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. С. 371.
- [4] Smirnov M.Yu., Kalinkin A.V., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Bukhtiyarov V.I. // J. Phys. Chem. C. 2016. V. 120. P. 10419.

Сравнительное исследование методом РФЭС взаимодействия модельных и реальных катализаторов Pt/C с NO₂

Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Вовк Е.И., Симонов П.А., Герасимов Е.Ю.,
Сорокин А.М., Бухтияров В.И.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

smirnov@catalysis.ru

Значительные успехи в понимании механизма взаимодействия реакционной среды с поверхностью катализаторов были достигнуты при использовании метода РФЭС для исследования модельных планарных систем, приготовленных в виде наночастиц активного компонента, нанесенных методом вакуумного напыления на тонкую пленку носителя на подложке из проводящего материала [1]. В то же время возникает вопрос, насколько результаты, полученные при исследовании модельных систем, могут быть использованы для описания процессов, протекающих с участием реальных катализаторов того же химического состава. С целью ответа на данный вопрос в настоящей работе было проведено сравнительное исследование взаимодействия с NO₂ образцов реальных катализаторов Pt/Сибунит, с одной стороны, и модельных систем Pt/ВОПГ (высоко ориентированный пиролитический графит), с другой стороны.

Для приготовления образцов реальных катализаторов был применен метод редокс-гидролитического осаждения частиц оксида платины (II) на поверхность Сибунита при действии NaOOCN на подщелоченный раствор H₂PtCl₆ [2]. Модельные системы Pt/ВОПГ готовили методом вакуумного напыления платины на поверхность кристалла ВОПГ, активированную кратковременным травлением ионами Ar⁺ [3]. Обработку образцов реальных и модельных катализаторов в NO₂ проводили в камере подготовки РФЭ спектрометра SPECS (Германия), как это описано в [3], после чего производили запись РФЭ спектров образцов. Перед обработкой в NO₂ образцы Pt/Сибунит нагревали в вакууме при 100°C, чтобы перевести платину в металлическое состояние.

На рис. а показаны спектры Pt 4f, записанные для одного из образцов Pt/Сибунит в восстановленном состоянии и после взаимодействия с NO₂. На рис. в приведены изображение ПЭМ образца в исходном состоянии и гистограмма распределения частиц по размерам; средний размер частиц Pt – 1.9 нм. Видно, что после взаимодействия с NO₂ в спектре Pt 4f в дополнение к дублетной линии металлической платины появляется широкий дублет с энергией связи $E_{св}(Pt4f_{7/2}) \sim 73.9$ эВ, которая находится в промежутке между энергиями связи объемных оксидов Pt(II) и Pt(IV). Таким образом, появление дополнительной широкой линии в спектре можно связать с образованием смеси оксидов PtO и PtO₂. Спектры, полученные для образцов реального (рис. а) и модельного (рис. б) катализаторов после взаимодействия с NO₂ в эквивалентных условиях совпадают с точностью до спектрального разрешения. Более высокое разрешение, достигнутое в спектре модельного образца, позволяет выделить в нем линии металлической платины и оксидов PtO и PtO₂. По данным СТМ, частицы платины распределены по поверхности ВОПГ равномерно; средний размер частиц (2.5 нм) мало отличается от соответствующей величины в образце Pt/Сибунит, взятом для сравнения (рис. г). Следует обратить внимание на то, что в процессе взаимодействия с NO₂ как в реальных, так и в модельных образцах Pt/C происходит окисление поверхности углеродного носителя, на что указывает усиление сигнала O 1s от кислорода, связанного с углеродом.

Полученные в работе результаты указывают на правомочность использования модельных планарных систем для исследования механизмов взаимодействия нанесенных катализаторов с реакционной средой методом РФЭС.

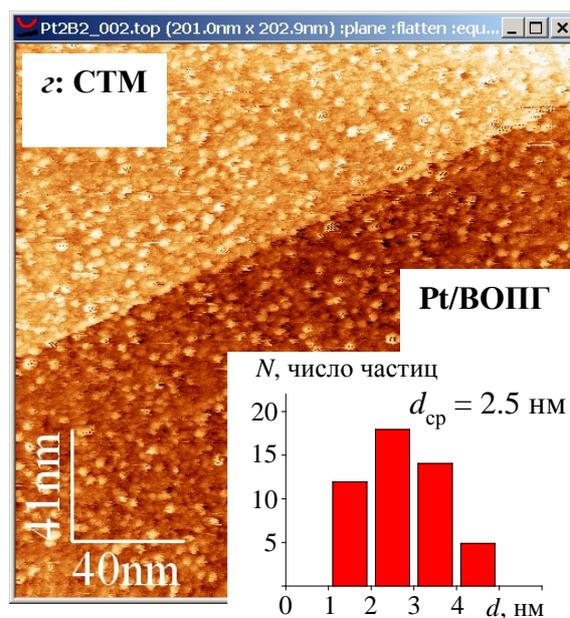
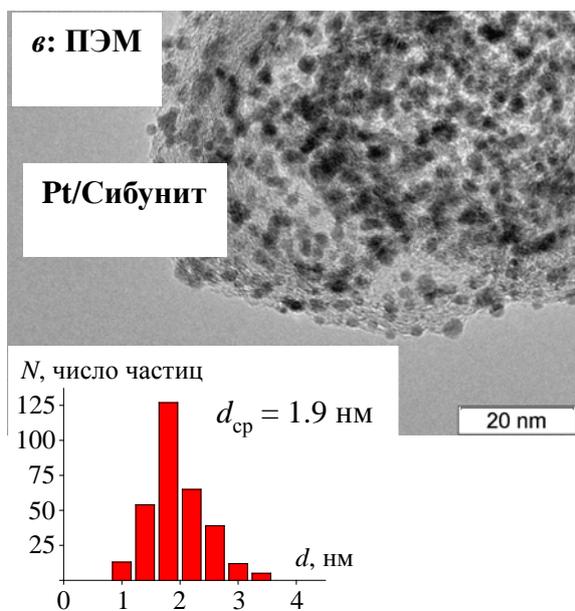
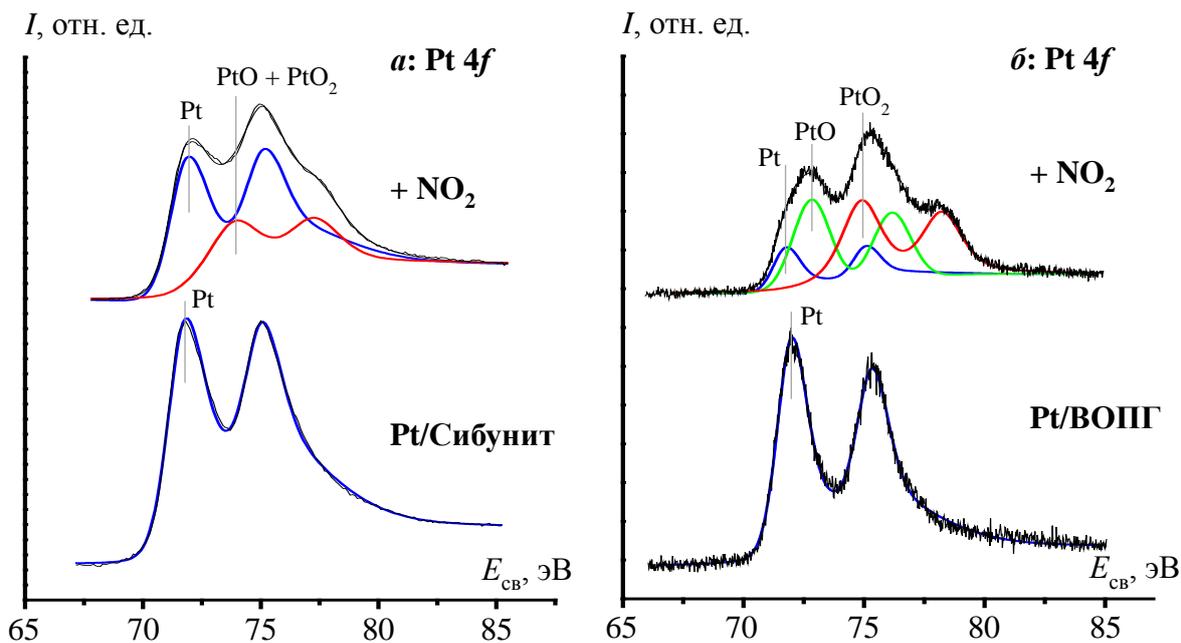


Рисунок. Спектры Pt 4f образца реального (а) и модельного (б) катализаторов Pt/C до и после взаимодействия с NO₂ при RT и давлении 3×10^{-6} мбар; в: изображение образца Pt/Сибунит, полученное методом ПЭМ; г: изображение образца Pt/ВОПГ, полученное методом СТМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-23-00146п.

Литература:

- [1] Bäumer M., Freund H.-J. // Prog. Surf. Sci. 1999. V. 61. P. 127.
- [2] Воропаев И.Н., Симонов П.А., Романенко А.В. // ЖНХ. 2009. Т. 54. С. 1605.
- [3] Калинин А.В., Сорокин А.М., Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55, С. 371.

Исследование методом DRIFT активации катализатора процесса Фишера-Тропша

Соломоник И.Г.^{1,2}, Агафонов Ю.А.³

1 - Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,
Троцк, Москва

2 - ООО «ИНФРА Технологии», Москва

3 - Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
solomonik@tisnum.ru

Стадия активации сформованного и восстановленного катализатора синтеза Фишера-Тропша (СФТ) является совершенно необходимой для выхода процесса на режим эксплуатации катализатора; при этой длительной разработке протекает ряд сложных процессов химической и физической природы [1]. Наряду с продолжающимся взаимодействием кобальтсодержащего компонента с носителем и гидротермальной обработкой последнего; заполнением пористой системы катализатора вследствие капиллярной конденсации [2] и формированием плёнки продуктов на поверхности катализатора; установлением стационарных состояний в процессах тепломассопереноса, важнейшую роль играет изменения металлсодержащих центров и свободной поверхности в присутствии реакционной среды.

Методические особенности

Адсорбция СО и синтез-газа исследована для *in situ* восстановленного модельного пропиточного катализатора 20% Co/SiO₂ при помощи ИК-спектроскопии диффузного отражения с использованием Фурье-спектрометра (DRIFT) на приборе Protege 460 E.S.P.; оптическое окно кюветы выполнено из CaF₂. Конструкция U-образной кварцевой кюветы позволяла проводить проток газа через фракцию катализатора 0,1-0,25мм (или его смесь с порошком монокристаллических KBr либо NaCl), вакуумирование и регистрацию ИК-спектров. Т.к. высокопроцентный по металлу образец катализатора обладает сильным фоновым поглощением, а спектральные изменения после обработок достаточно малы, то основные данные зарегистрированы для сильно разбавленных (0.2% масс. в расчёте на 20% Co/SiO₂), растёртых совместно до однородного состояния порошков с KBr или NaCl. Используемый в качестве зонда СО (являющийся реактантом в СФТ) очищался циклическим вымораживанием, после пробоподготовки (до напуска молекулы- зонда) образец вакуумировали 10⁻² – 10⁻³ тор.

Результаты и обсуждение

Варьирование условий обработки систем позволило показать, что даже после длительного восстановления при 450°C на поверхности катализатора по интенсивным п.п. 1500-1700 см⁻¹ наблюдаются карбонатно-карбоксилатные структуры и по п.п. 1384 см⁻¹ нитрат-ион NO³⁻, содержание которого снижается при быстром подъёме температуры восстановления (по сравнению с постепенным). Более того, для предварительно разложенного в вакууме катализатора поверхностный нитрат-ион практически отсутствует. В зависимости от времени контакта СО с катализатором для области п. п., соответствующей взаимодействию СО с ионами Co²⁺ [3,4], наблюдается изменение интенсивности спектров (рис.1). Появляются увеличивающиеся с течением времени п.п. СО-Co²⁺ (2160 см⁻¹), Na⁺-СО (2120, 2170 см⁻¹) [5], а также 2113, 2097, 2074, 2063, 2015 см⁻¹. и в области карбонатно-карбоксилатных структур (1550-1700 см⁻¹). В области же валентных колебаний ОН-групп интенсивность п.п. 3696, 3706, 3719, 3730 см⁻¹ последовательно снижается, что указывает на происходящий лигандный обмен между гидроксилами и оксидом углерода. В ходе СФТ, в том числе при активации катализато-

С1 СД-26

ра, происходит частичное реокисление восстановленного кобальта водой, что (рис.2) промоделировано окислением системы в токе воздуха.

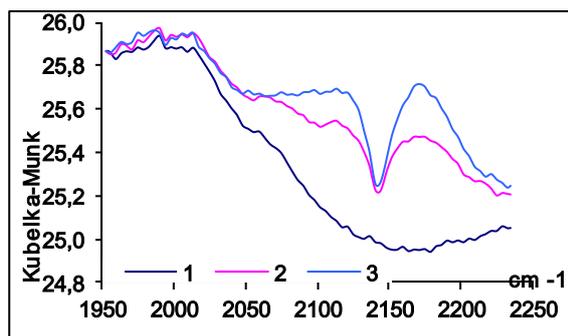


Рис. 1. Кривые 1 [а) 250°C, 10² тор, б) +CO, H₂ 1 ч. 450°C; в) +3 ч., 500°C, 10⁻²]; 2 – после обраб. 1 адс. 100 тор. CO; 3 – выдержка в усл. 2 50 ч. Смесь с NaCl

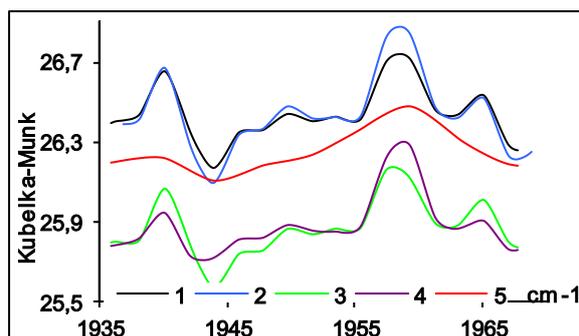


Рис. 2. Кривые 1 [а) восст, затем окисл. и вак 450°C + адс. 20 тор CO]; 2 – после обраб. 1 150°C, 150 тор CO; 3 – восст., затем вак. 450°C; 4 – после 3 вак. 450°C 5 ч; 5 – после 4 окисл. 450°C 4 ч. и вак. 4 ч. Смесь с KBr

Совокупность экспериментального материала позволяет сделать следующие **выводы**: **1.** При формировании катализатора СФТ в его составе образуется как Co^0 , так и ионы Co^{2+} , $\text{Co}^{\delta+}$. **2.** Содержание кобальта с различными степенями окисления определяется генезисом катализатора. Высокотемпературная обработка катализатора в атмосфере CO сопровождается увеличением поверхностной концентрации $\text{Co}^{\delta+}$. **3.** ИК-спектр адсорбированного на восстановленном кобальтовом катализаторе оксида углерода чрезвычайно сложен и содержит большое количество полос поглощения. Для контроля за состоянием кобальтсодержащего компонента поверхности в качестве аналитических предлагаются п.п. 2160 cm^{-1} – для Co^{2+} ; 2060 cm^{-1} – для $\text{Co}^{\delta+}$; 2030, 1960 cm^{-1} – для Co^0 . **4.** Процесс замещения гидроксидов из координационной сферы иона металла на оксид углерода может быть лимитирующим при активации катализатора в СФТ. Возможно, что предобработка катализатора избыточным по сравнению со стационарным режимом давлением синтез-газа позволит сократить время пускового режима. **5.** В составе катализатора, вследствие взаимодействия расплава солей с носителем при формировании контакта, может существовать невосстанавливаемый в водороде даже при 450°C поверхностный нитрат-ион.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки РФ в рамках Госзадания ФГБНУ ТИСНУМ.

Литература:

- [1] Solomonik I.G., Khaskov M.A., Khatkova E. Yu., Ermolaev V.S., Mordkovich V.Z. // The 10th Natural Gas Conversion Symposium, Doha, Qatar, March 2-7 2013. Abstracts. #705,
- [2] Ермолаев В.С., Мордкович В.З., Соломоник И.Г. // Теор. Основы хим. Технологии, 2010, Т.44, № 5, с. 516
- [3] Jiang M, Koizumi N., Ozaki T., Yamada M. // Appl. Catal. A: General 2001 v.209, p.59
- [4] Rygh L. E. S., Ellestad O. H., Klæboe P., Nielsen C. J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000 v. 2, p.1835
- [5] Паукштис Е. А., Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе, Новосибирск, Наука, Сиб. отд., 1992 с.254

Кинетическое исследование процесса гидродеоксигенирования жирных кислот

Степачёва А.А.¹, Сапунов В.Н.², Матвеева В.Г.¹, Сульман М.Г.¹, Сульман Э.М.¹

1 - Тверской государственный технический университет, Тверь

2 - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

a.a.stepacheva@mail.ru

Масличная биомасса – это широко используемое сырье для производства альтернативного топлива, называемого биодизель. Однако, классическое биодизельное топливо в форме метиловых эфиров жирных кислот (МЭЖК), имеет ряд проблем, в частности, зависимость топливных свойств от типа сырья и необходимость дополнительной модификации для улучшения качества продукта. С экономической точки зрения производство МЭЖК также вызывает сомнения из-за колебания цен на растительные масла и, следовательно, цены на биотопливо [1]. Эти проблемы могут быть решены путем разработки новых технологий конверсии триглицеридов в различные соединения. Одной из таких технологий является процесс деоксигенирования с получением углеводородов дизельного ряда [2].

На сегодняшний день представлено большое количество исследований в области деоксигенирования, направленных на поиск высокоэффективных несурьфидированных катализаторов, позволяющих получать биотопливо высокого качества. Наиболее изученными являются Ni и Pd катализаторы на основе неорганических подложек [1-3]. Данная работа посвящена изучению кинетических закономерностей каталитического гидродеоксигенирования стеариновой кислоты в присутствии полимер стабилизированных катализаторов на основе палладия, на основании которых был выдвинут механизм процесса.

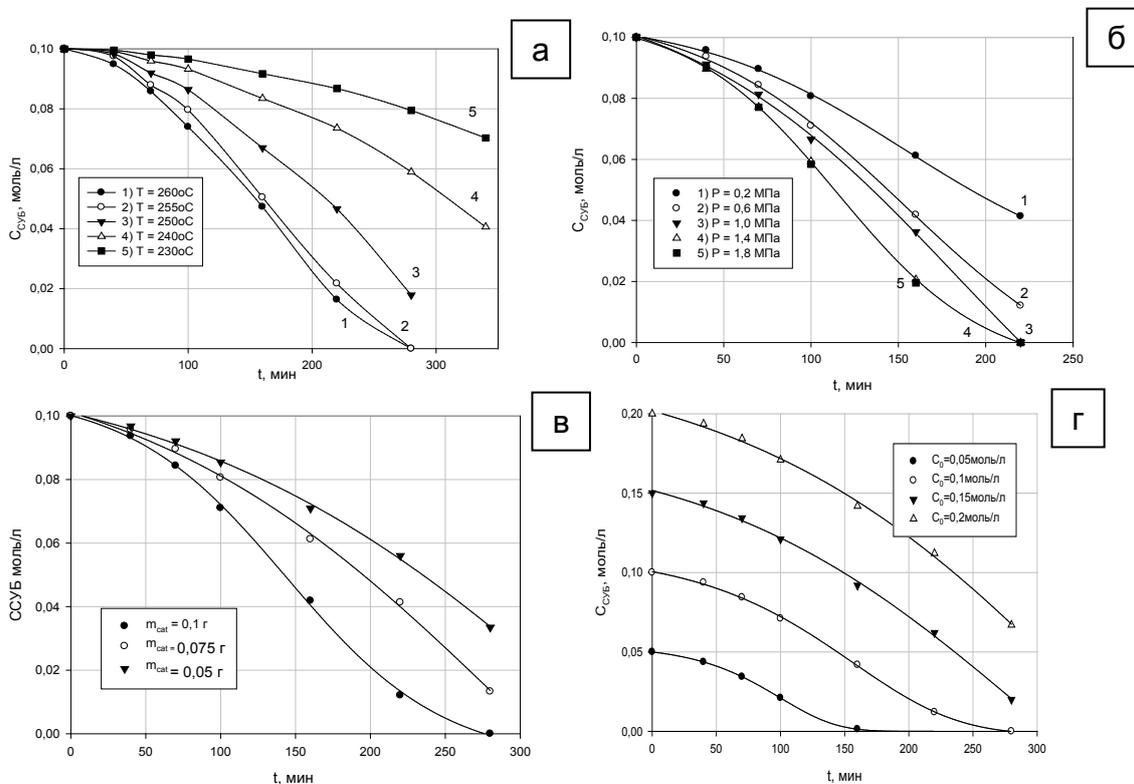


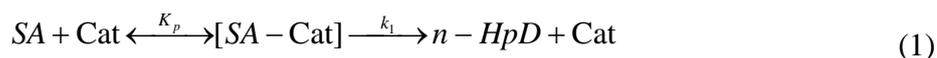
Рисунок 1 – Кинетические кривые расходования стеариновой кислоты при варьировании температуры (а), парциального давления водорода (б), массы катализатора (в) и начальной концентрации субстрата (г)

С1 СД-27

Кинетические эксперименты выполнялись в стальном реакторе-автоклаве Parr – 4307. В процессе исследования варьировались следующие параметры: концентрация катализатора $[cat]_0$ ($1.6 \cdot 10^{-4} \sim 3 \cdot 10^{-4}$ моль(Pd)/л), начальная концентрация стеариновой кислоты $[C]_0$ (0.05 ~ 0.2 моль/л), температура (230 ~ 260°C), парциальное давление водорода (0.2 ~ 1.8 МПа). В качестве растворителя использовался н-додекан, как один из компонентов дизельного топлива. Эксперименты проводились в присутствии катализатора 1%-Pd/MN-270 на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола марки MN-270 (Purolite Ltd, UK).

На рисунке 1 представлены кинетические кривые расходования стеариновой кислоты, полученные в результате исследования.

На основании кинетических кривых, полученных в результате исследований, было найдено, что процесс гидродеоксигенирования стеариновой кислоты проходит три основные стадии: (i) четко выраженное ускорение реакции при небольших конверсиях субстрата; (ii) фаза развитого процесса, достигающая в некоторых случаях конверсии от ~10% до ~90% и характеризующаяся постоянством скорости реакции; и (iii) завершающая фаза, когда скорость реакции уменьшается по мере расходования стеариновой кислоты. Схема процесса может быть представлена следующим образом: установление равновесия между субстратом и активными центрами катализатора и последующее превращение субстрата в продукт реакции (1).



SA – стеариновая кислота; n-HpD – н-гептадекан (основной продукт); Cat – концентрация активных центров на поверхности катализатора; K_p – константа адсорбции субстрата на поверхности катализатора; k_1 – константа скорости реакции.

Кинетическое уравнение по предложенной схеме, принимая во внимание процесс активации катализатора, может быть представлено в виде (2):

$$\frac{d[SA]}{dt} = - \frac{\alpha \cdot k_1 \cdot K_p \cdot [SA]}{(1 + K_p \cdot [SA])} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{[Cat^*]_i}{[Cat]_0}; \quad k_1 = \left(\frac{1.5 \cdot 1.5 \cdot \sqrt{P_{H_2}}}{1 + 1.5 \cdot \sqrt{P_{H_2}}} \right) \exp\left(10.473 - \frac{2404}{T}\right) \cdot k_{01}$$

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект 16-08-00041.

Литература:

- [1] Rios L.A., Restrepo G.M., Valencia S.H., Franco A.C., Echeverri D.A.Z. // Scientia et Technica Ano XII. 2006. Vol. 31. P. 221.
- [2] Beller H.R., Lee T.S., Katz L. // Nat. Prod. Rep.. 2015. Vol. 32. P. 1508.
- [3] W. Song, C. Zhao, J. A. Lercher // Chem. -Eur. J. 2013. Vol. 19. P. 9833.

Высокоактивные и стабильные Pd/Fe₂O₃ катализаторы низкотемпературного окисления СО в присутствии паров воды

Стонкус О.А.^{1,2}, Славинская Е.М.^{1,2}, Носков А.С.¹, Боронин А.И.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

stonkus@catalysis.ru

Реакция окисления СО имеет важное практическое значение для нейтрализации вредных газов промышленности и выхлопов автомобильного транспорта, а также для очистки воздуха закрытых помещений. Особенно востребовано низкотемпературное окисление СО, осуществляемое при комнатной температуре и влажности окружающего воздуха.

Для синтеза активных и стабильных в присутствии паров воды катализаторов в данной работе использован подход по модифицированию носителя Fe₂O₃ или FeOOH путем введения углерод-содержащего (гидрофобного) компонента – диметилформамида (DMF) [HCON(CH₃)₂]. Целью настоящей работы является изучение влияния природы железосодержащего носителя, содержания палладия и условий его нанесения на физико-химические и каталитические свойства катализатора Pd/Fe₂O₃(FeOOH) в реакции окисления СО при комнатной температуре как в отсутствие, так и присутствии паров воды в реакционной смеси.

На Рис. 1 представлены зависимости конверсии СО от времени для катализаторов, приготовленных на оксиде железа и различающихся условиями нанесения палладия. Катализатор Pd(T)/Fe₂O₃, приготовленный традиционным методом пропитки без добавления DMF, проявляет высокую активность в окислении СО при комнатной температуре (Рис. 1а). В присутствии паров воды активность существенно ниже, чем в «сухой» смеси, и конверсия СО снижается со временем.

Катализатор 1%Pd(D)/Fe₂O₃, полученный пропиткой носителя, предварительно обработанного диметилформамидом, раствором азотнокислого палладия, оказался малоактивным в окислении СО (Рис. 1б), в то время как катализатор 1%Pd(DF)/Fe₂O₃, полученный аналогично 1%Pd(D)/Fe₂O₃, но включающий стадию обработки его раствором формиата натрия, демонстрирует высокую активность и стабильность в присутствии воды.

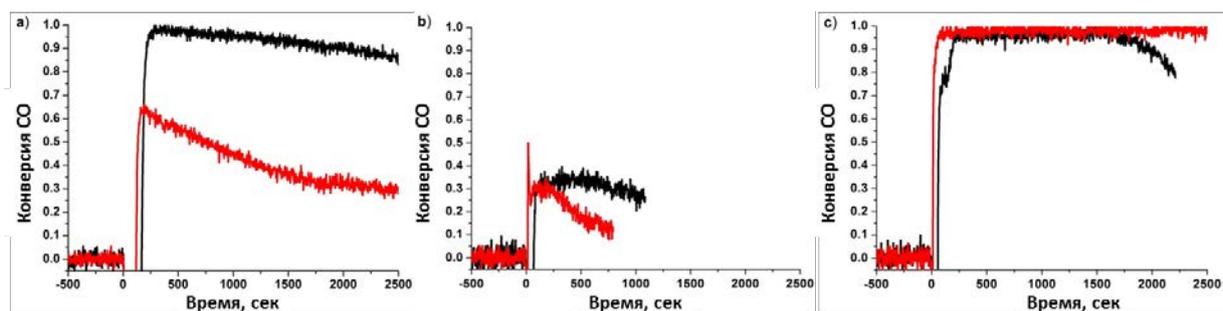


Рис. 1 – Зависимость конверсии СО от времени для катализаторов 1%Pd(T)/Fe₂O₃ (а), 1%Pd(D)/Fe₂O₃ (б), 1%Pd(DF)/Fe₂O₃ (с) при температуре 20°C и содержании СО 100 ppm в отсутствие (черный) и в присутствии паров воды (красный).

Для определения структурного и электронного состояния нанесенного палладия в зависимости от условий приготовления, катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов (ИКС, РФЭС, ПЭМ).

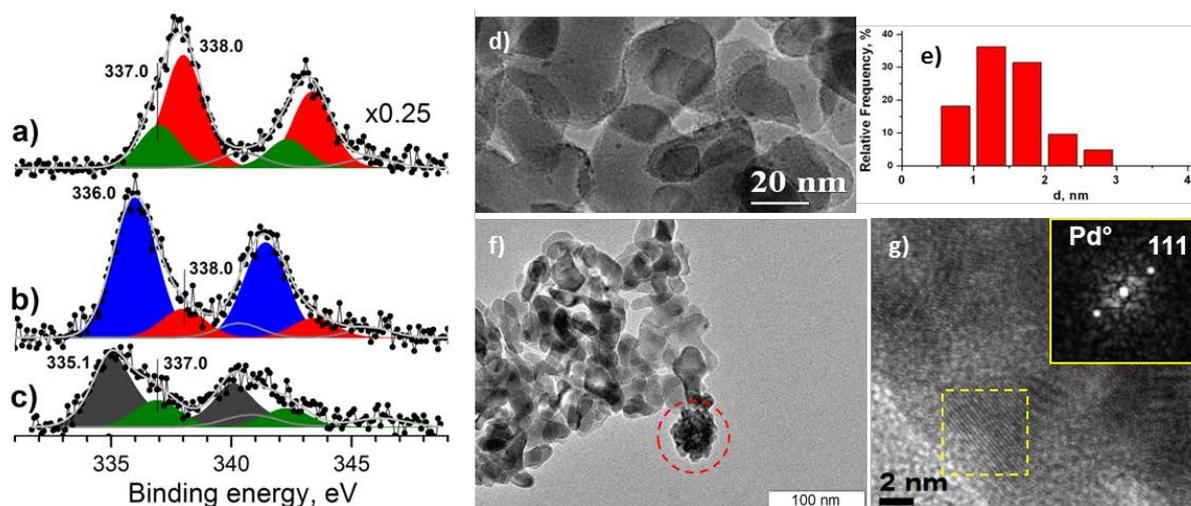


Рис. 2 – а-с) Спектры линии Pd3d с вычтенным фоном неупруго рассеянных электронов и разложением на индивидуальные дублетные компоненты для образцов 1%Pd(T)/Fe₂O₃ (а, спектр уменьшен в 4 раза), 1%Pd(D)/Fe₂O₃ (b), 1%Pd(DF)/Fe₂O₃ (c); d-g) ПЭМ-снимок катализатора 1%Pd(T)/Fe₂O₃ и распределение частиц Pd по размерам; f-g) ПЭМ-снимок катализатора 1%Pd(DF)/Fe₂O₃ и снимок высокого разрешения от выделенной области с идентификацией рефлексов от Pd⁰ на картине Фурье.

Установлено, что традиционный метод пропитки приводит к преимущественно ионному состоянию палладия на поверхности Fe₂O₃ (Рис. 2а), которое может легко переходить в металлические наночастицы размером ~1.5 нм в восстановительных условиях (Рис. 2d-e). Это обеспечивает активность катализатора в «сухой» смеси. Однако активность падает в присутствии воды, вследствие ее конденсации в мезопорах носителя и формирования карбонатов, блокирующих активные центры катализатора.

Обработка носителя с помощью DMF приводит к формированию высокодисперсных стабильных Pd-DMF комплексов на поверхности, которые не восстанавливаются в реакционных условиях, вследствие чего катализатор не проявляет активности в реакции (Рис. 2b).

Обработка катализатора с помощью формиата натрия позволяет восстановить эти комплексы и сформировать высокодисперсные кластеры палладия, расположенные, предположительно, вдоль межблочных границ носителя, а также наночастицы Pd⁰ и PdO (Рис. 2c, f-g). Катализаторы, полученные таким способом на носителях Fe₂O₃ и FeOOH, характеризуются наиболее высокой активностью в окислении СО при низкой температуре и не дезактивируются в течение нескольких часов в присутствии паров воды.

Благодарности:

Авторы выражают благодарность Ивановой А.С. и Карасюк Н.В. за приготовление катализаторов, Гуляеву Р.В. за съемку спектров РФЭС. Работа выполнена при финансовой поддержке проекта ББФ V.44.1.15.

Литература:

[1] Ivanova, A. S.; Slavinskaya, E. M.; Stonkus, O. A.; Gulyaev, R. V.; Glazneva, T. S.; Noskov, A. S.; Boronin, A. I. *Catal. Sci. Technol.* 2016, 6 (11), 3918–3928.

Кинетика конверсии целлюлозы в субкритической воде с использованием катализаторов нового типа

Филатова А.Е.¹, Манаенков О.В.¹, Кислица О.В.¹, Долуда В.Ю.¹, Матвеева В.Г.¹,
Сульман Э.М.¹, Сидоров А.И.¹, Ребров Е.В.^{1,2}

1 - Тверской государственный технический университет, кафедра биотехнологии и химии, Тверь

2 - University of Warwick, School of Engineering, Coventry, UK
afilatowa@mail.ru

Достаточно давно известен одностадийный процесс конверсии целлюлозы до полиолов (*one-pot* процесс), в присутствии гетерогенных металлосодержащих катализаторов[1], однако в литературе практически отсутствуют исследования, направленные на изучение кинетических аспектов этого процесса. Очевидно, что результаты таких исследований могут способствовать повышению эффективности конверсии целлюлозы, стать фундаментальной основой новых, усовершенствованных технологий переработки целлюлозной биомассы в ценные химикаты [2, 3].

Данная работа посвящена исследованиям кинетики процесса конверсии микрокристаллической целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии Ru-содержащего катализатора на основе сверхсшитого полистирола (СПС). Реакцию конверсии целлюлозы проводили в одноячеечном стальном реакторе высокого давления PARR 4843 (USA) объемом 50 см³. В качестве растворителя использовалась дистиллированная вода, при субкритических условиях. Эксперименты проводились в присутствии катализатора 3%-Ru/MN-270 на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола марки MN-270 (Purolite Ltd, UK). Реакцию проводили при следующих условиях: 205 °С, 60 минут, 6 МПа Н₂, 600 об/мин, соотношения Ru/целлюлоза 0,042/1. Предварительное изучение реакции конверсии целлюлозы показало, что лимитирующей стадией всего процесса является стадия гидрогенолиза глюкозы. В связи с этим, проводили кинетические эксперименты с чистой глюкозой при варьировании времени реакции: 0, 10, 30, 60 и 90 минут.

На основе экспериментальных данных были предложены возможные пути превращений и схема гидрогенолиза целлюлозы (рис. 1). Для обобщения экспериментальных данных, полученных при различных значениях нагрузки на катализатор q , целесообразно провести переход к безразмерным концентрациям субстрата и продукта (формула 1):

$$X_i = C_i/C_0, \quad (1)$$

где $i = 1; 2; 3; 4; 5; 6; 7$ для субстрата и продукта, соответственно, C_i - текущая концентрация продукта, моль/л; C_0 - текущая концентрация субстрата, моль/л.

Методом обратного интегрирования было рассчитано порядка 14 математических моделей. По расчетным данным были построены зависимости концентраций веществ от времени реакции. Было проведено сравнение зависимостей построенных для экспериментально полученных данных и рассчитанных для каждой модели. Из всех вариантов систем дифференциальных уравнений была выбрана матмодель (2), в которой экспериментальные точки хорошо согласуются с расчетной кривой (рис. 2).

$$\begin{aligned} W_A &= -k_1[A] - k_2[A]; W_B = k_1[A] - k_3[B] - k_4[B] - k_5[B] - k_6[B]; \\ W_C &= k_3[B] - k_7[C]; W_D = k_6[B] + k_7[C]; W_E = k_2[A] + k_4[B]; W_F = k_5[B], \end{aligned} \quad (2)$$

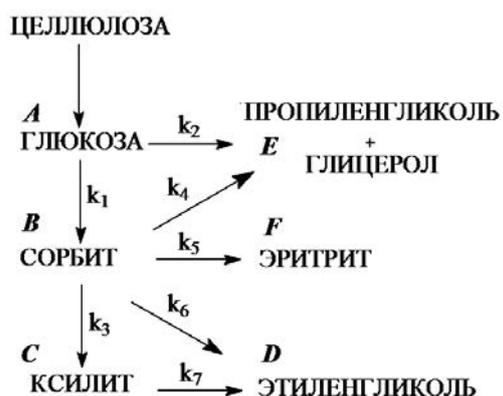
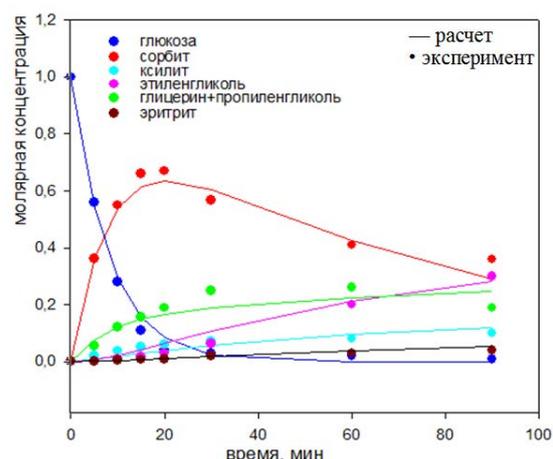


Рис. 1 Схема гидрогенолиза целлюлозы.

Рис. 2 Зависимость $X \sim \tau$ для гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3 % Ru/СПС MN 270.

Такая математическая модель удовлетворительно описывает кинетику гидрогенолиза глюкозы. Полученная модель является формальным описанием кинетики гидрогенолиза глюкозы на катализаторе 3% Ru/СПС MN 270. На основании этой модели можно предположить о том, что на поверхности катализатора при протекании реакции гидрогенолиза глюкозы не происходит адсорбции субстрата. В данной модели предполагается отсутствие адсорбционных (или координационных) взаимодействий в исследуемой системе. На основании выбранной математической модели были рассчитаны константы скорости реакции конверсии целлюлозы представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Значения констант скоростей реакций по схеме на рис. 1.

Константа	Значение, моль/моль)н·с ⁻¹	Константа	Значение, моль/моль)н·с ⁻¹
k_1	0.103	k_5	$1.24 \cdot 10^{-3}$
k_2	$2.08 \cdot 10^{-2}$	k_6	$1.33 \cdot 10^{-3}$
k_3	$8.62 \cdot 10^{-3}$	k_7	$4.13 \cdot 10^{-2}$
k_4	$1.88 \cdot 10^{-3}$	При СКО $\sigma = 2,6 \cdot 10^{-2}$.	

Благодарности. Работа была выполнена в рамках проектов 15-38-20345, 16-08-00401, 15-08-00455, финансируемых РФФИ и 13-08-00126, финансируемого РНФ.

Литература:

- [1] Verendel J.J., Church T.L., Andersson P.G. Catalytic One-Pot Production of Small Organics from Polysaccharides // Synthesis. 2011. 11. P. 1649-1677.
- [2] Zheng M., Pang J., Wang A., Zhang T. One-pot catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol and other chemicals: From fundamental discovery to potential commercialization // Chin. J. Cat. 2014. 35. P. 602 - 613.
- [3] Xiao Z., Jin S., Pang M., Liang C. Conversion of highly concentrated cellulose to 1,2-propanediol and ethylene glycol over highly efficient CuCr catalysts // Green Chem. 2013. 15. P. 891-895.

**Каталитические и физико-химические свойства
Со/Н-цеолит-SO₄²⁻/ZrO₂ композиционных систем
низкотемпературной переработки прямогонных бензинов**

Абасов С.И., Тагиев Д.Б., Агаева С.Б, Наджафова М.А, Мамедова М.Т.,
Искендерова А.А., Иманова А.А., Насибова А.Р.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН, Баку,
Азербайджан*
memmedova-melahet@mail.ru

Настоящее сообщение посвящено результатам изучения непосредственного вовлечения прямогонного бензина (ПГБ - к.к 180⁰С) в низкотемпературный изомеризационно-диспропорционный процесс на композиционных Со/Н-цеолит-SO₄²⁻/ZrO₂ системах и физико-химических свойств этих систем.

Объектами исследования служили композиционные каталитические системы: 10%ZrO₂/ 0.4%Со, 2%SO₄²⁻/HMOR; 10%ZrO₂/0.4%Со, 6%SO₄²⁻/HMOR; 10%ZrO₂/0.4%Со/ 2%SO₄²⁻/ HZSM-5; 10%ZrO₂/0.4%Со/6%SO₄²⁻/HZSM-5. ЭПР спектры этих образцов были сняты на радиоспектрометре “Bruker Bio Spin”. В качестве сырья использовали бензиновую фракцию ПГБ, полученную на Бакинском НПЗ им. Г. Алиева состава: примесь газообразных алканов до С₄ -1%, изо-С₅ -1%, н-С₅-1,2%, изо-С₆ -5%, н-С₆ -3,8%, изо-С₇-22%, н-С₇-6,5-% и смесь более высокомолекулярных алканов С₇₊-59,5 %. Каталитические свойства определяли на каталитической установке проточного типа, анализ продуктов реакции проводили газохроматографически.

Результаты контактирования ПГБ с композиционными катализаторами металл/Н-цеолит-SO₄²⁻/ZrO₂ показали, что высокомолекулярные компоненты С₇₊ в интервале температур 180 – 220⁰С подвергаются 20.8-58.8% конверсии, в результате которой в продуктах возрастает содержание среднемолекулярных алканов С₅-С₆, (18.2 - 48.2%), состоящих на 46-78% из высокооктановых изомеров. Изменение концентрации компонентов С₇₊ и накопление углеводородов С₅-С₆ зависит от концентрации сульфат ионов и природы цеолитного компонента(таблица). Установлено, что композиционный катализатор, приготовленный на основе цеолита HZSM-5 и содержащей 2% SO₄ (в пересчёте на SO₃) при контактировании с прямогонными бензинами при 180⁰С позволяет снизить содержание высокомолекулярных углеводородов в катализате до 35% и повысить сумму углеводородов С₅-С₆, состоящую на 56.9% из высокооктановых изомеров, от 11.0 % до 48.2%. При этом в катализате отсутствуют нежелательные алифатические углеводороды С₁ - С₃. Благодаря бимолекулярной активации н- и слаборазветвленных углеводородов происходит усреднение (синкретизация) молекулярного веса углеводородов с преимущественным образованием изо-С₅-С₆ алканов, что имеет важное значение для повышения ресурса высокооктановых алканов и в целом, решения проблемы синтеза качественных бензинов с вовлечением в процесс попутного нефтяного газа.

Таблица. Превращение прямогонных бензинов на Со/Н-цеолит – SO₄²⁻/ZrO₂ катализаторах. t=180⁰С, τ=30 мин; CH/H₂=1:3; о.с.=2.5 ч⁻¹

Катализатор	Конверсия%, С ₇₊ ,	∑(С ₅ -С ₆), %	∑i(С ₅ -С ₆),%
10%Zr O ₂ / 0.4% Со/ 6%SO ₄ ²⁻ /HZSM	25.7	23.3	46
10%Zr O ₂ /0.4% Со/2%SO ₄ ²⁻ / HMOR	20.8	18.2	78
10%Zr O ₂ /0.4% Со/2%SO ₄ ²⁻ / HZSM	58.8	48.2	56.9
10%ZrO ₂ / 0.4Со/ 6%SO ₄ ²⁻ / HMOR	37.7	37.6	60.6

С1 СД-30

Из представленных на рис.1. ЭПР спектров видно, что композиционные катализаторы имеет сложную структуру. Спектр 2%SO₄²⁻/10%ZrO₂ представляет собой суперпозицию триплета с $\Delta H_{\text{шур.}}=1.30$ мТл, $g=2.00$, центрального синглета ($\Delta H_{\text{шур.}}=1.8$ мТл, $g=2.00$) и синглета ($\Delta H_{\text{шур.}}=5$ мТл, $g=4.26$). Спектр ЭПР катализатора 6%SO₄²⁻/10%ZrO₂, состоит из синглета ($\Delta H_{\text{шур.}}=1.8$ мТл, $g=2.00$) и слабого синглета с $g=4.26$, (рис.1.-Ia')

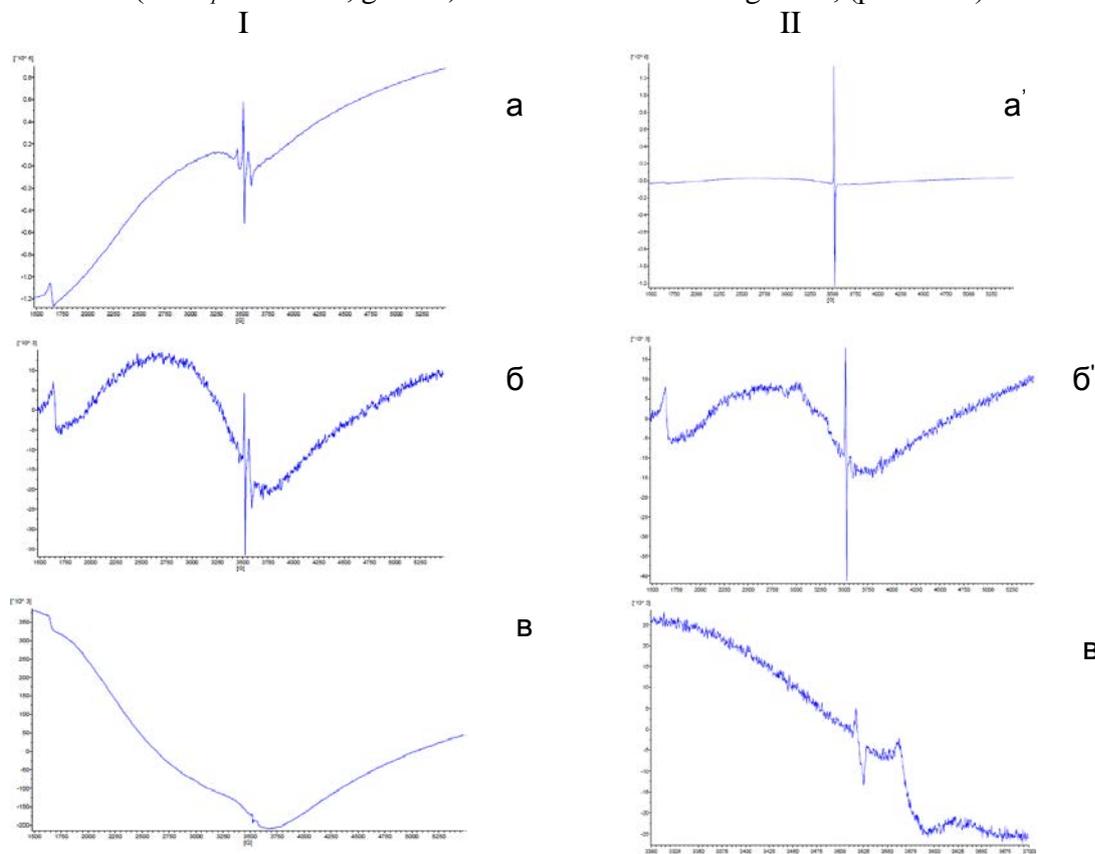


Рис.1. Спектры ЭПР 2%(I) и 6%(II) SO₄²⁻, 10%ZrO₂ в Co/HMOR и HZSM-5
 Ia-SO₄²⁻/10%ZrO₂;Iб- SO₄²⁻/10% ZrO₂/Co/HMOR; Iв-SO₄²⁻/10%ZrO₂ /Co/HZSM-5.
 Ia'-SO₄²⁻/10%ZrO₂;IIб'- SO₄²⁻/10%ZrO₂/Co/HMOR;IIв'-SO₄²⁻/10%ZrO₂/Co/HZSM-5.

При добавлении в образец Co/HMOR сульфатированного диоксида циркония (10%ZrO₂/ 6%SO₄²⁻), спектр ЭПР (рис.1.-II б') представляет собой линию от Cr³⁺, содержащегося в мордените ($\Delta H_{\text{шур.}}=99,0$ мТл, $g=2.12$), синглета ($\Delta H_{\text{шур.}}=1.8$ мТл, $g=2.00$) и синглета с $g=4.26$. Как видно из приведённого спектра ЭПР (рис.1.-IIб'), на катализаторе 10%ZrO₂/Co/6%SO₄²⁻/HMOR, концентрация радикалов незначительно изменяется, а при замене морденита на HZSM-5 наблюдаемый синглет исчезает, появляются два синглета(рис.1.- IIв'). В отличие от 6% SO₄²⁻/10% ZrO₂ Co/HZSM-5, спектр ЭПР при добавлении 2% SO₄²⁻/10% ZrO₂ в Co/HZSM-5 полностью исчезает (рис.1.-Iв).Сопоставление результатов ЭПР исследований образцов с каталитическими свойствами показало, что существует взаимодействие между компонентами композиционной каталитической системы, приводящее к изменению спектров ЭПР. Результатом подобных взаимодействий является синергизм, приводящий к активности композиционных систем в исследуемом процессе. Учитывая отсутствие активности отдельных компонентов композиционной системы в процессе требуются дополнительные исследования выяснения природы их взаимодействия.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития науки при Президенте Азербайджанской Республики - Грант №EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/20/4".

Особенности механизма дегидрирования пропана на нанесённых галлиевых катализаторах

Агафонов Ю.А., Гайдай Н.А., Лapidус А.Л.

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
plassey@mail.ru

Галлиевые катализаторы исследуются в конверсии парафинов достаточно давно и отличаются высокой селективностью и стабильностью работы при ароматизации и дегидрировании парафинов и олефинов [1-2], однако, информация о механизмах этих процессов и структуре активных центров ограничена. В настоящее время активно изучаются новые материалы на основе кристаллических пористых силикатов (MCM, SBA, MFI), в структуру которых вводятся различные ионы металлов в качестве катализаторов многочисленных процессов [2-3]. Такие системы обладают рядом важных качеств: инертный кристаллический каркас с регулируемым размером пор и каналов, развитая поверхность (до 1500 м²/г), устойчивость к окислительно-восстановительным средам и высоким температурам.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование стандартных оксидно-галлиевых катализаторов, приготовленных методом осаждения на силикагель, и образцов, приготовленных одностадийным синтезом (со структурой типа MCM41), в

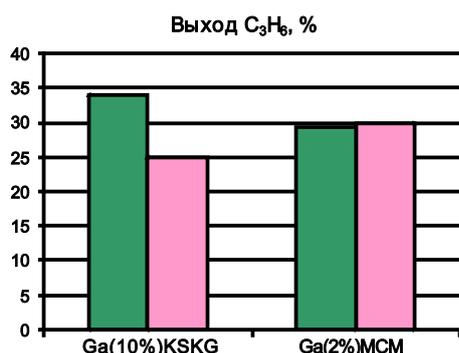


Рис. 1. Выход пропилена через 30 мин и 5 ч работы

реакциях конверсии пропана. Кроме того, показано влияние предобработки, введения оксидов CO и CO₂ на эффективность дегидрирования пропана. Исследования проводились в стационарных и нестационарных условиях (метод отклика). Катализаторы изучены методами: БЭТ, ТПВ-Н₂, ТПД-NH₃, рентгеновской дифракции.

Сравнение активности катализаторов, приготовленных методом осаждения на силикагель KSKG и одностадийного синтеза материалов со структурой MCM41, показывает (рис. 1, приведено сравнение выхода пропилена через 30 мин и через 5 часов после начала работы на смеси - C₃H₈:N₂ = 15:85, при T=600°C и ω = 200ч⁻¹ для окисленных катализаторов), что в случае оксидно-галлиевых систем, использование одностадийного синтеза имеет явное преимущество перед методом осаждения, вероятно, вследствие эффективного внедрения галлия в силикатную матрицу и диспергирования активной фазы. Удельная активность и стабильность работы катализаторов на основе MCM значительно выше, чем для пропиточных систем на основе KSKG.

Далее было изучено влияние CO на эффективность дегидрирования пропана в присутствии окисленных катализаторов GaO_x/KSKG (T=600°C и ω = 200ч⁻¹). Видно (рис. 2), что введение CO до концентрации 18% повышает стабильность работы. Чтобы более четко

сравнение активности катализаторов, приготовленных методом осаждения на силикагель KSKG и одностадийного синтеза материалов со структурой MCM41, показывает (рис. 1, приведено сравнение выхода пропилена через 30 мин и через 5 часов после начала работы на смеси - C₃H₈:N₂ = 15:85, при T=600°C и ω = 200ч⁻¹ для окисленных катализаторов), что в случае оксидно-галлиевых систем, использование одностадийного синтеза имеет явное преимущество перед методом осаждения, вероятно, вследствие эффективного внедрения галлия в силикатную матрицу и диспергирования активной фазы. Удельная активность и стабильность работы катализаторов на основе MCM значительно выше, чем для пропиточных систем на основе KSKG.

Далее было изучено влияние CO на эффективность дегидрирования пропана в присутствии окисленных катализаторов GaO_x/KSKG (T=600°C и ω = 200ч⁻¹). Видно (рис. 2), что введение CO до концентрации 18% повышает стабильность работы. Чтобы более четко

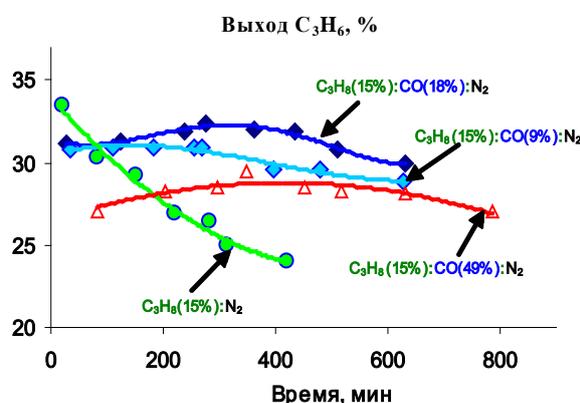


Рис. 2. Выход пропилена от времени работы на Ga(10%)KSKG при разном содержании CO

определить эффект, было исследовано влияние условий предобработки. На рис. 3 показано, как влияет окислительная и восстановительная обработка на эффективность получения пропилена (смесь и условия как для рис.1). Видно, что с ростом степени восстановления поверхности возрастает стабильность работы катализатора. При этом, в начальный период работы наблюдается высокий выход пропилена на частично окисленных образцах и сравнительно низкий выход в случае восстановленных. Это, вероятно, связано с более прочной адсорбцией олефинов на восстановленной поверхности и коксоотложением, при этом скорость этого процесса быстро падает в течение первых трех часов. Для окисленных образцов, напротив, наблюдается падение выхода пропилена на протяжении всего эксперимента. Анализ влияния CO на активность восстановленных образцов показывает, что эффект, обнаруженный в случае окисленных катализаторов, связан именно с тем, что CO восстанавливает образцы в процессе работы. Таким образом, восстановленная поверхность пропиточных катализаторов работает более стабильно, чем окисленная, что указывает на возможное участие гидридных форм в дегидрировании пропана.

В случае, катализаторов, приготовленных одностадийным синтезом, обнаруживается новый эффект, связанный с высокой дисперсностью активной фазы. Обнаружено, что катализаторы проявляют очень высокую стабильность работы как в окисленном, так и в восстановленном состоянии, при этом, выход пропилена на восстановленной поверхности выше. Вероятно, высокая дисперсность нанесения и прочность связывания приводят к тому, что снижается диффузия и агломерация активной фазы, при этом большое расстояние между центрами адсорбции препятствует полимеризации олефинов и коксоотложению.

Кроме того нами показано, что в случае систем $\text{GaO}_x/\text{KCKГ}$, замещение протонов в гидроксильных группах поверхности на ионы щелочных металлов не снижает заметно активность катализаторов в дегидрировании, показывая, что гидроксильный покров не играет важной роли в процессе. Для систем на основе МСМ и КСКГ наблюдается негативный эффект от введения CO_2 , обнаруживается задержка появления пропилена в присутствии CO_2 в нестационарных экспериментах и падает выход пропилена в стационарных условиях, что может быть связано с окислением активных гидридов на поверхности.

В работе установлена положительная роль восстановления и диспергирования активной галлиевой поверхности, как на активность, так и на стабильность работы, находит подтверждения гипотеза о гидридном механизме дегидрирования парафинов.

Литература:

- [1]. A.L. Lapidus, M.N. Mikhailov, A.A. Dergachev, G.M. Zhidomirov, I.V. Mishin// *React.Kinet.Catal.Lett.* V.87. №2. 2006. p.249-254
- [2]. Collins S.E., Baltanás M.A., Fierro J.L.G., Bonivardi A.L.// *Journal of Catalysis.* 2002. V.211. I.1. pp.252-264
- [3]. Botavina M.A., Agafonov Yu. A., Gaidai N. A., Groppo E., Corberán V. C., Lapidus A.L., Martra G.// *Catal. Sci. Technol.* 2016. V.6. pp.840-850

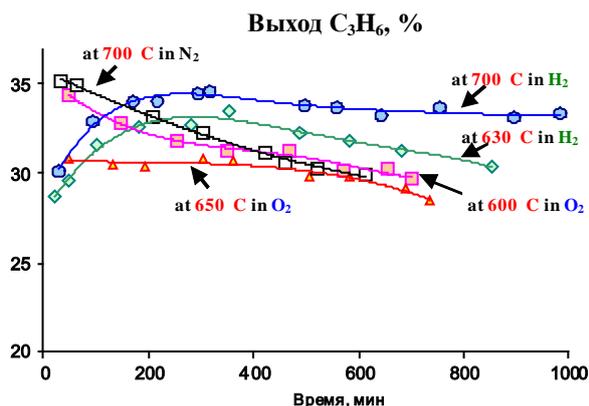


Рис. 3. Выход пропилена на $\text{Ga}(10\%)/\text{KCKГ}$ от времени работы при разных условиях предобработки

Катализаторы гидропроцессов на основе NiW сульфидных наночастиц, синтезированных *in situ* в термостабильных мезопористых фенолформальдегидных полимерах

Бороноев М.П.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹

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

2 - Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
maxbv04@gmail.com

В виду увеличения спроса на нефтехимические продукты с высокой добавленной стоимостью и ужесточения экологических нормативов разработка высокоэффективных катализаторов гидропроцессов является необходимой задачей [1].

Недавно нашей группой была исследована возможность применения органических термостабильных носителей на основе упорядоченных мезопористых фенолформальдегидных полимеров и полиароматических каркасов в качестве носителей NiW и NiMo катализаторов в гидрировании и гидрокрекинге модельных соединений газойлевых фракций [2, 3]. Образование активных компонентов происходило путем разложения тетрабутиламмониевых комплексов типа $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{MeS}_4)_2]$ (Me = W, Mo), нанесенных на носители пропиткой из растворов в ТГФ.

В данной работе был разработан метод введения сульфидов вольфрама в мезопористые фенолформальдегидные полимеры с использованием ионного обмена. На первой стадии носитель модифицировали четвертичными катионами аммония путем хлорметилирования и последующего введения триэтиламина. Далее модифицированный носитель суспендировали в растворе $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_2[\text{Ni}(\text{WS}_4)_2]$ в ТГФ и вели перемешивание в течение 12 ч, после чего прекурсор катализатора отделяли фильтрованием, промывали водой и сушили. Исследовано гидрирование нафталина, 1-метилнафталина, 2-метилнафталина и легкого газойля каталитического крекинга при температурах 350-400°C и давлении водорода 50-70 атм. Полученный *in situ* катализатор был исследован методами РФЭС и ПЭМ.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-08-05451 А).

Литература:

- [1] Rana M.S., Samano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I // Fuel. 2007. V. 86. P. 1216-1231.
- [2] Karahanov E., Boronoev M., Ignatyeva V., Maximov A., Filippova T., Kardasheva Yu. // J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2016. V. 26. P. 1253-1258.
- [3] Karakhanov E., Kardasheva Y., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A. // Catalysts. 2016. V. 6. P. 122-132.

Каталитический аминолиз циклокарбонатов в присутствии триазабициклодецена. Теоретическое и экспериментальное исследование механизма реакции

Забалов М.В., Левина М.А., Тигер Р.П.

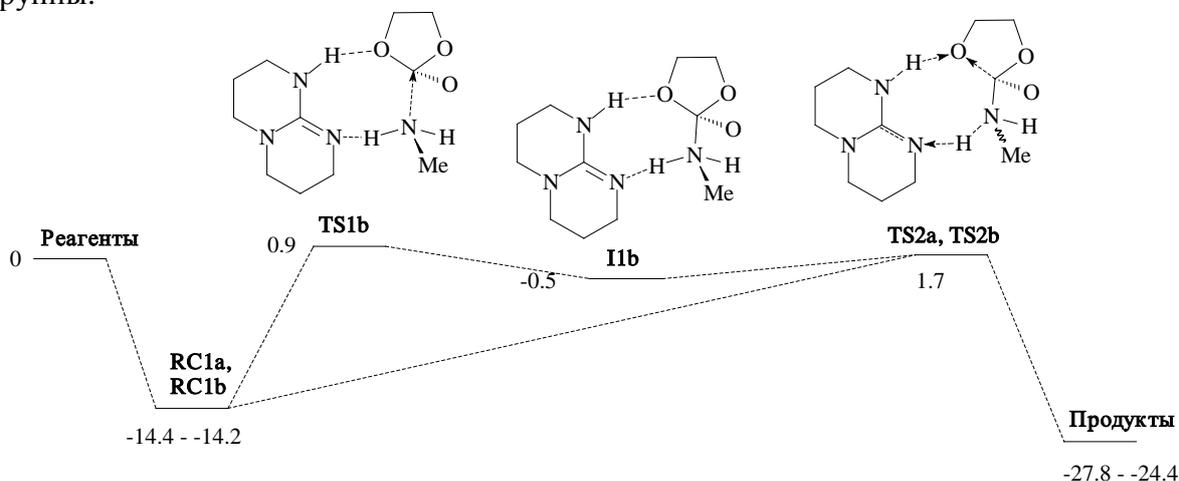
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

zabalov@chph.ras.ru

Реакции циклокарбонатов с первичными аминами лежат в основе нового направления зеленой химии полиуретанов, возникшего в связи с современными экологическими проблемами производства этих полимеров, основанного на использовании высокотоксичных изоцианатов, получаемых с использованием фосгена. Гидроксиуретаны, образующиеся в этой реакции, не только более термостойки, чем обычные уретаны, но и за счет своих гидроксильных групп способны к последующей модификации. Образование гидроксиуретана обычно протекает по двум параллельным каналам с участием одной и двух молекул амина, и наблюдаемая константа скорости псевдо-первого порядка зависит от концентрации амина по закону: $k_{\text{набл}} = k_1 [\text{RNH}_2] + k_2 [\text{RNH}_2]^2$. Вторая молекула амина, играя роль катализатора, встраивается в циклическую структуру переходного состояния, что приводит к снижению энергии активации реакции [1, 2]. Из ряда органических катализаторов наиболее активен триазабициклодецен (ТВД), кинетические закономерности действия которого и механизм катализа изучены в настоящей работе. Наблюдаемая константа скорости линейно зависит от концентрации катализатора и наибольший эффект присутствие катализатора оказывает на канал с участием одной молекулы амина (k_1), чем на канал с участием двух молекул амина (k_2). Экспериментальная величина эффективной энергии активации модельной реакции каталитического н-бутиламинолиза этиленкарбоната в диметилсульфоксиде составляет 2.3 ккал/моль, что вдвое ниже энергии активации некаталитической реакции.

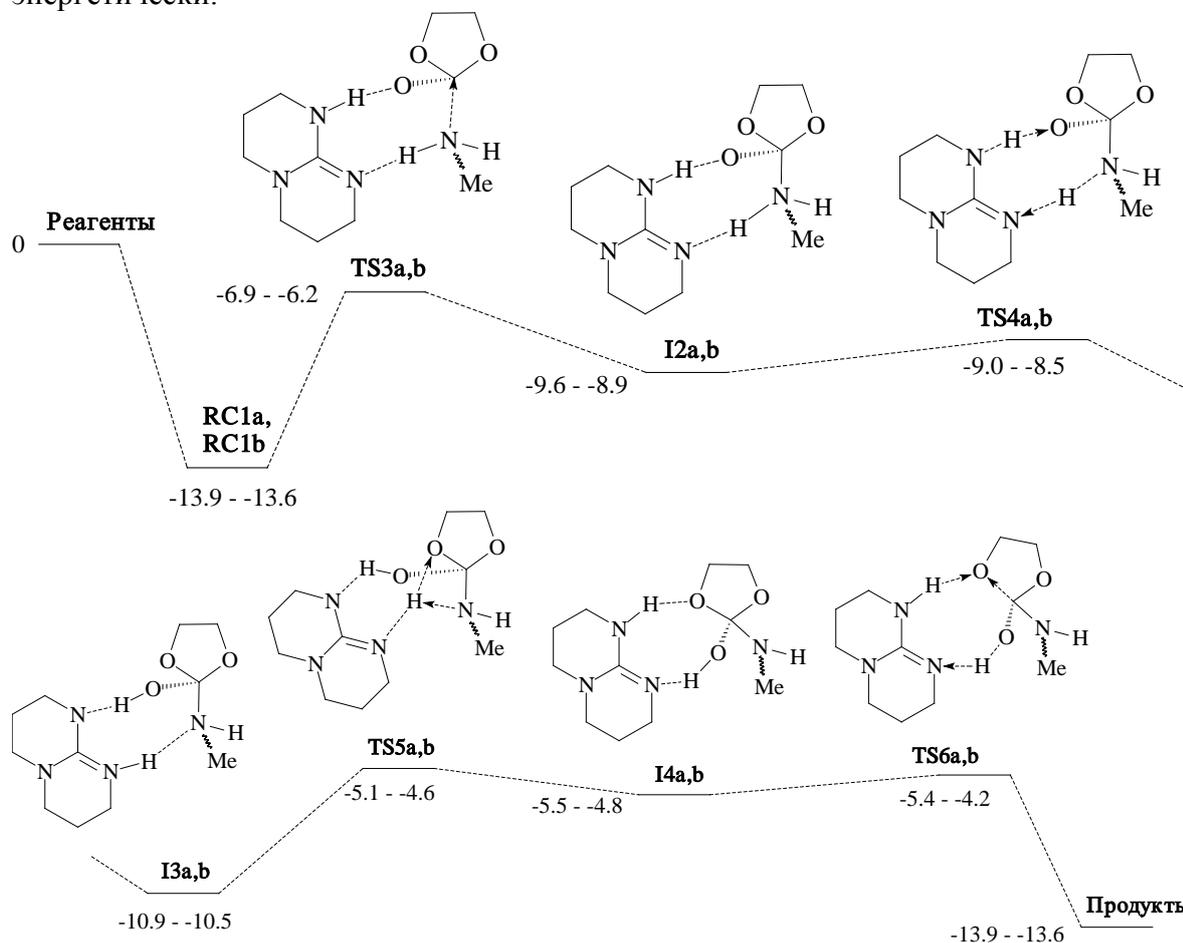
Механизм реакции был установлен на примере катализируемого ТВД присоединения метиламина к этиленкарбонату с использованием квантово-химических методов расчета (РВЕ/TZ2P). Найдено четыре возможных пути превращения:

1) Концертный путь, в котором присоединение метиламина и разрыв связи С-О в цикле происходят за один акт. Иногда при этом на ППЭ образуется малоустойчивый интермедиат, не влияющий на процесс в целом. ТВД выполняет важную функцию – перенос протона с метиламина на атом кислорода для образования гидроксильной группы.



С1 СД-33

2) Стадийный путь, при котором присоединение метиламина и разрыв связи С-О в цикле разнесены во времени и между этими процессами образуются ряд устойчивых интермедиатов. Здесь TBD играет ту же роль, что и в концертном пути, причем перенос протона с участием TBD происходит несколько раз. Этот путь наиболее выгоден энергетически.



Лимитирующей стадией является разрыв связи С-О или переориентация протона с N на алкоксильный О.

3) Путь, при котором TBD «сольватирует» реагенты, не участвуя в переносе протона. Несмотря на невыгодность этого пути по сравнению с первым и вторым, этот путь все равно энергетически менее затратный, чем некаталитический.

4) Обсуждаемый в литературе путь реакции, при котором сначала TBD присоединяется к карбонильному углероду, образуя активированное промежуточное соединение, а затем в этом интермедиате происходит нуклеофильное замещение TBD на метиламин. Наши расчеты показали, что присоединение TBD в энергетическом отношении более затратное, чем присоединение самого метиламина. Поэтому данный путь реакции на самом деле не реализуется.

Из расчетов следует, что под действием TBD энергетический барьер аминолитического циклокарбоната снижается в два раза по сравнению с некаталитической реакцией.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-03-00026).

Литература:

[1] Левина М.А., Крашенинников В.Г., Забалов М.В., Тигер Р.П.// Высокомолекул. соед. 2014. Т. 56-Б. С. 152.

[2] Забалов М.В., Левина М.А., Крашенинников В.Г., Тигер Р.П.// Известия АН, Сер. хим. 2014. № 8. С. 1740.

Каталитическое сульфирование аренов и протодесульфирование аренсульфоновых кислот как одностадийный процесс

Козлов В.А.¹, Иванов С.Н.², Койфман О.И.¹

1 - Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

2 - Ивановский государственный университет, Иваново

kozlov@isuct.ru

К настоящему времени в современной научной и учебной литературе [1] устоялись представления об электрофильном замещении в ароматическом ряду как о **двухстадийном** кислотно-каталитическом процессе, протекающем через π - и σ - комплексы с образованием аренииевого иона, т.е. с полным переносом положительного заряда с электрофильного реагента на ароматическое ядро, сопровождающимся разрушением ароматической системы. Другой, альтернативный **одностадийный механизм, отличающийся** согласованным перераспределением связей в переходном состоянии и делокализацией положительного заряда по всем участникам процесса, необоснованно исключен из обсуждения. Ниже нами изложена давно имеющаяся в литературе эта альтернативная точка зрения [2], недавно получившая возрождение и экспериментальное обоснование [3] и характеризующая процессы сульфирования и гидролиза аренсульфоновых кислот как одностадийные, проходящие в водно-кислотной среде через одно и то же переходное состояние. В этом случае протозамещение электроноакцепторного заместителя (или протодесульфирование), протекающее с участием гидратированного протона, предусматривает переход его с «сильно основного» носителя - молекулы воды на малоосновной носитель - ароматическое ядро в ипсо- положение, дезактивированное заместителем. Такое замещение осуществляется практически без переноса заряда на ароматическое ядро и предусматривает полное сохранение ароматической системы.

Современные представления о структуре сольватированного протона и кислотности сред [4] позволяют провести корректное сопоставление альтернативных механизмов. Так, в водных растворах сильных кислот гидратированный протон (H^+_{aq}) связан с шестью спектроскопически различимыми молекулами воды $H^+(H_2O)_6$ (или $H_{13}O_6^+$), которые определяют границу влияния положительного заряда протона. Базовым звеном таких гидратных структур является ион $H_5O_2^+$ (ион Цунделя) - простейший устойчивый сольват протона. Каталитическое влияние протона обусловлено как непосредственно протонированием основания, так и участием его гидратной оболочки, характеризующей влияние среды. В этом проявляется комплексный характер величины функции кислотности H_0 , представляющей собой сумму двух сопряженных параметров: концентрационного вклада (lgC_{H^+}) и «избыточной» кислотности X Кокса: $-H_0 = [lgC_{H^+} + X]$,

Нами показано: при протонировании гидратированного основания должны участвовать как минимум два протона (один протон необходим для образования ионизованной формы - гидрат-сольватного комплекса, а другой должен связывать избыточную воду); растворимость гидроксоний-аренсульфонатов характеризуется минимумом в области 65-70%-ной H_2SO_4 и определяется кислотностью среды (h_0) с участием трёх сопряженных гидратных форм: анионной $ArSO_3^- \cdot H_2O$, гидроксоний-аренсульфонатной $ArSO_3^- \cdot H_3O^+$ и ассоциата гидроксония с H-формой кислоты $ArSO_3H \cdot H_3O^+$. С увеличением концентрации кислоты перевод анионной формы в сопряженную H-форму сульфокислоты проходит при последовательном участии двух сольватированных протонов; протодесульфирование (гидролиз) аренсульфоновых кислот в водных растворах кислот характеризуется линейной зависимостью $lgk_{гф} = f(lgh_0)$ в широком диапазоне кислотности ($-H_0 = 0 \div 8$).

Каталитическое гидрирование полициклических ароматических углеводов на Pt/C

Каленчук А.Н.^{2,1}, Богдан В.И.^{1,2}

*1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук
(ИОХ РАН), Москва*

*2 - Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»,
химический факультет, Москва
akalenchuk@yandex.ru*

Повышение качества моторных топлив и масел является движущей силой исследований, связанных с деароматизацией нефти. В последние годы значение процесса повысилось из-за ужесточения требований к содержанию в конечных продуктах ароматических углеводов и, особенно, полициклических ароматических углеводов (ПАУ), обладающих повышенными токсичными и канцерогенными свойствами [1]. Разработка эффективных технологий переработки подобных соединений во многом зависит от понимания взаимосвязи между катализатором и гидрируемым субстратом.

Изучали закономерности превращения полициклических ароматических углеводов (бифенил, нафталин, антрацен, терфенил) в среде водорода до получения полностью гидрогенизированных продуктов. Каталитическое насыщение водородом исследуемых ПАУ с перемешиванием реакционной массы проводили в лабораторном автоклаве высокого давления марки PARR-5500 с использованием нанодисперсного катализатора 3 мас. % Pt/C (Aldrich). Гидрирование бифенила и терфенила проводили при температуре 180°C и давлении 70 атм, а нафталина и антрацена – при 270°C и 90 атм. Гидрирование проводили в периодическом режиме до достижения конверсии исходного субстрата селективности по конечному продукту не менее 99.5%. Время гидрирования и количество поглощаемого водорода определяли по падению давления на манометре автоклава. С помощью программ математического моделирования проводили расчёты констант скоростей и констант равновесия всех процессов, проходящих при гидрировании каждого из субстратов.

В результате проведённых исследований показаны корреляционные зависимости, связывающие структуру исследуемых ПАУ с их активностью в отношении поглощения водорода. Детализированы направления гидрирования исследуемых субстратов. Показано снижение скорости гидрирования по мере насыщения бензольных колец водородом, а также различие скоростей гидрирования между конденсированными и линейно-сочленёнными ПАУ. Установлено влияние скорости реакции изомеризации стерических изомеров субстратов на кинетику реакции. Показана симбатная взаимосвязь скоростей гидрирования исследуемых ПАУ и стандартных молярных энтальпий образования.

Литература:

[1] Магомедов Р.Н., Попова А.З., Марютина Т.А., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н.// Нефтехимия. 2015. Т.55, №4, с.267.

Новый взгляд на роль биокатализа в коррозии металлов

Радостин С.Ю., Калинина А.А., Македошин А.С., Соколова Т.Н.,
Карташов В.Р.

*Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
Нижний Новгород*
777aleksa777_87@mail.ru

К настоящему времени утвердилось мнение, что биокоррозия носит опосредованный характер и стимулируется экзометаболитами микроорганизмов. Нами было выдвинуто предположение, что важную роль в ускорении коррозионного процесса играют побочные продукты одноэлектронного восстановления O_2 ферментами электронтранспортной цепи микроорганизмов, в числе которых O_2^- . Схема участия O_2^- в иницировании коррозии металлов, экспериментальное подтверждение его транспорта в околоклеточную среду изложены нами в ряде работ [1-3]. Очевидно, что должна быть корреляция между экзодегидрогеназной активностью бактерий, количеством образующегося супероксидного иона и коррозионной активностью бактерий по отношению к металлам на начальном этапе. Для выявления этой симбатности исследована кинетика восстановления соли иодонитротетразолия хлорида (ИНТ) суспензией клеток в физиологическом растворе (оптическая плотность $0,45 \pm 0,05$, 670 нм) в ряду бактерий: *Bacillus subtilis*, *Pseudomonas aerogenosa*, *Pseudomonas fluorescense*, *Clostridium spp*, *Proteus vulgaris*. Известно, что ИНТ широко используется как тест-реагент для оценки НАДН-дегидрогеназной активности клеток. Скорость восстановления ИНТ определяли спектрофотометрически по накоплению моноиодформаза при $\lambda = 490$ нм. Установлено, что кривые накопления моноиодформаза как продукта восстановления ИНТ бактериями *Bacillus subtilis*, *Clostridium spp* носят лэнгмюровский характер, бактерией *Pseudomonas aerogenosa* – S – образный характер, бактерией *Pseudomonas fluorescense* – линейный. Реакция под воздействием *Proteus vulgaris* протекает настолько медленно, что полную кинетическую кривую за время жизнедеятельности бактерий в условиях эксперимента получить не удалось. При температуре 37⁰C, C_0 (ИНТ) = $5,8 \cdot 10^{-5}$ М начальные скорости имеют значения $3,3 \cdot 10^{-8}$, $2,5 \cdot 10^{-8}$, $7,1 \cdot 10^{-9}$, $3,6 \cdot 10^{-9}$, $1,7 \cdot 10^{-9}$ (моль \cdot л⁻¹ \cdot с⁻¹) соответственно для бактерий *Bacillus subtilis*, *Clostridium spp*, *Pseudomonas aerogenosa*, *Pseudomonas fluorescense*, *Proteus vulgaris*.

Коррозионная активность исследуемого ряда бактерий оценивалась по отношению к цинку. Обнаружена корреляция между дегидрогеназной и коррозионной активностью бактерий на начальном этапе.

Литература:

- [1] Belov D.V.; Kalinina A. A.; Sokolova T. N.; Smirnov V. F.; Chelnokova M. V.; Kartashov V. R. //APPLIED BIOCHEMISTRY AND MICROBIOLOGY 2013 V.48 Issue 3 P. 270-274
[2] Челнокова М.В., Белов Д.В., Калинина А.А., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф., Карташов В.Р. //Коррозия: материалы, защита. 2011. № 3. С. 19-26
[3] Челнокова М.В., Белов Д.В., Соколова Т.Н., Смирнов В.Ф., Калинина А.А., Карташов В.Р. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2011. Т. 54. № 10. С. 133-136

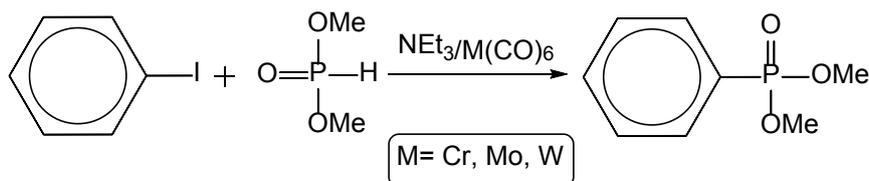
Катализируемое гомокарбонильными комплексами металлов 6 группы получение фенилфосфоната из йодбензола

Курамшин А.И., Адельшина М.В., Плотникова А.В., Галкин В.И.

*Химический институт Казанского (Приволжского) федерального университета,
Казань*

fea_naro@mail.ru

Мы обнаружили процесс каталитического дейодфосфорилирование йодбензола диметилфосфитом, протекающий в присутствии карбонильных комплексов металлов группы хрома.



Реакция протекает в реакционной смеси, полученной при смешивании эквимольных количеств йодбензола, диметилфосфита и триэтиламина в присутствии 10 мольных процентов гексакарбонилметалла без создания инертной атмосферы. Для всех трех металлоорганических катализаторов продуктом реакции является О,О-диметилфенилфосфонат, идентифицированный по характеристикам, совпадающими со справочными данными.

Для гексакарбонилхрома, наблюдается полная конверсия диметилфосфита и максимальный выход фенилфосфоната, при переходе от хрома к вольфраму понижается и конверсия диметилфосфита, и увеличивается выход целевого фосфорсодержащего продукта.

Катализатор	Конверсия диметилфосфита	Выход О,О-диметилфосфита
Cr(CO) ₆	100%	73%
Mo(CO) ₆	74%	56%
W(CO) ₆	57%	50%

Механизм реакции пока не установлен, но ряд наблюдаемой активности катализаторов позволяет предположить, что активность каталитической системы обуславливается скоростью образования металлоорганических производных состава ($\eta^6\text{-PhI}$)M(CO)₃, которая падает при переходе от хрома к вольфраму [1]. Известно, что координация ароматической системы с переходными металлами упрощает нуклеофильное замещение связанного с ареновым центром галогена.

Высказанное выше предположение подтверждается также еще и тем, что рядом из нас ранее было осуществлено дехлорфосфорилирование хлорбензола, находящегося в координационной сфере хрома, однако продукт этого процесса – фенилдиэтилфосфит не был выделен из координационной сферы переходного металла [2].

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Литература:

[1] Comprehensive Organometallic Chemistry – Pergamon press 1980. V. 3. – P. 783 – 1384

[2] Kuramshin A.I., Gazizov A.S., Kuramshina E.S., Cherkasov R.A.// Russ. J. Gen. Chem. – 2000. – V.70. – №.8. – P. 1306-1307

Каталитическое окисление озоном лигнина и его структурных моделей в присутствии ионов переходных металлов

Бенько Е.М., Мамлеева Н.А., Митрофанова А.Н., Лунин В.В.

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

mamleevana@bk.ru

Современные технологии, в основе которых лежат интенсивные окислительные методы, открывают перспективы для решения проблем делигнификации лигноцеллюлозных материалов, очистки сточных вод от поллютантов, устойчивых к окислению, а также для получения ряда целевых химических соединений.

Исследован широкий круг соединений – лигнин, его водорастворимый аналог – лигносульфонат натрия (ЛС), модельные соединения гваяцильного (гваякол, ванилин) и вератрильного ряда (вератрол, вератровый альдегид, вератровый спирт, вератровая кислота) в реакциях с озоном в присутствии ионов Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} .

Проведен кинетический анализ экспериментальных данных с применением теории газожидкостных реакций, осложненных массопереносом (теория Данкверста). Рассмотрены различные модели газожидкостных реакций применительно к реакциям озона с ароматическими соединениями в водном растворе. На основании кинетических данных, результатов, полученных методами ИКС, ЯМР, УФ- спектроскопии и хроматографии, определены основные направления превращений лигнина.

Показано, что при озонировании исследуемых соединений происходит деструкция ароматического кольца, приводящая к образованию сопряженных структур с двойными связями, которые при последующем озонировании разрушаются с образованием алифатических альдегидов и кислот.

Установлено, что присутствие ионов металлов в системе O_3/Me^{n+} не влияет на скорость разрушения ароматического кольца, но вызывает увеличение скорости окислительной деструкции промежуточных продуктов озонирования (насыщенные карбоновые кислоты, кетокислоты, альдегиды), при этом многократно возрастает расход озона.

В зависимости от природы переходного металла возможны различные варианты механизма каталитического действия, приводящего к генерации разнообразных активных частиц (радикалов, ион - радикалов).

Предложен механизм окисления ЛГ в озono-каталитической системе, в основе которого лежит представление об образовании промежуточных комплексов ЛГ и продуктов его окисления озоном с окисленной и восстановленной формой металла. Наиболее высокой эффективностью характеризуется каталитическая система O_3/Mn^{+2} . Предполагается, что в системе O_3/Mn^{+2} лигнин окисляется не только озоном, но и ионами Mn^{3+} , инициирующими радикальные процессы.

Показана эффективность совместного использования озона и ионов переходных металлов для деструкции ЛГ, а также устойчивых к окислению карбоновых кислот, кетокислот и альдегидов.

Природа активных центров и механизм селективного окисления метана на медь- и железосодержащих катализаторах на основе цеолитов и металлоорганических каркасов

Пидько Е.А.

1 - Университет ИТМО, Санкт-Петербург

2 - Эйндховенский технологический университет, Эйндховен, Нидерланды

pidko@scamt.ru

Природный газ, а именно его основной компонент – метан, является наиболее экологичным из доступных углеводородных субстратов для производства синтетических топлив и продуктов химического синтеза. Селективное низкотемпературное превращение природного газа в жидкие энергоносители, например в метанол, представляет собой одну из основных нерешенных задач современного катализа.¹ Ранее было показано, что реакция низкотемпературного окисления метана в метанол может быть успешно реализована при использовании железо- и медь-содержащих цеолитных катализаторов.^{2,3} Было предположено, что активные центры в этих цеолитных каталитических системах сходны по структуре и реакционной способности к аналогичным центрам в энзимах типа метан монооксигеназа.^{3,4} Тем не менее, эти предположения до сих пор не получили достаточного экспериментального и теоретического подтверждения. Вопросы относительно молекулярной природы реакционных центров таких цеолитных катализаторов и механизмов каталитической конверсии метана остаются открытыми.

В данной работе эти вопросы были всесторонне изучены методами расчетной химии. Основными объектами исследования были выбраны медь и железо-содержащие катализаторы на основе цеолитов типа пентасил (ZSM-5), а также перспективные гетерогенные катализаторы на основе металлоорганических каркасов MIL-53. Электронная структура и стабильность различных Fe- и Cu-содержащих катионных комплексов, инкапсулированных в поры цеолитов ZSM-5, были изучены при помощи периодических расчетов в рамках теории функционала электронной плотности в сочетании с методом неэмпирического термодинамического анализа. Данный подход позволяет оценить стабильность химических систем в условиях термической активации каталитических материалов.⁴⁻⁶ Был использован пакет программ Vienna Ab Initio Simulation Package для квантово-химических расчетов в рамках теории функционала плотности (PBE функционал, базис плоские волны). Спиновые состояния парамагнитных комплексов и влияния конфигурационных взаимодействий были также изучены методом кластерного моделирования в рамках приближения KB методом CASPT2.

На этом этапе были выявлены наиболее вероятные активные комплексы окисления метана в метанол. Высокотемпературная активация цеолита Cu/ZSM-5 в условиях недостатка O₂ приводит к образованию биядерных катионов Cu₂O²⁺, в то время как активация в атмосфере кислорода стабилизирует трехядерные структуры Cu₃O₃²⁺ (Рис. 1).^{5,6} Обе системы проявляют активность в реакциях окисления. Активные центры Fe/ZSM-5 представлены различными гидроксिलированными биядерными комплексами Fe(III) в условиях каталитической реакции в водном растворе H₂O₂.⁴ Активация метана была также исследована на многоядерных Fe(III) центрах в решетке MIL-53 по аналогии с цеолитными системами.

C1 СД-39

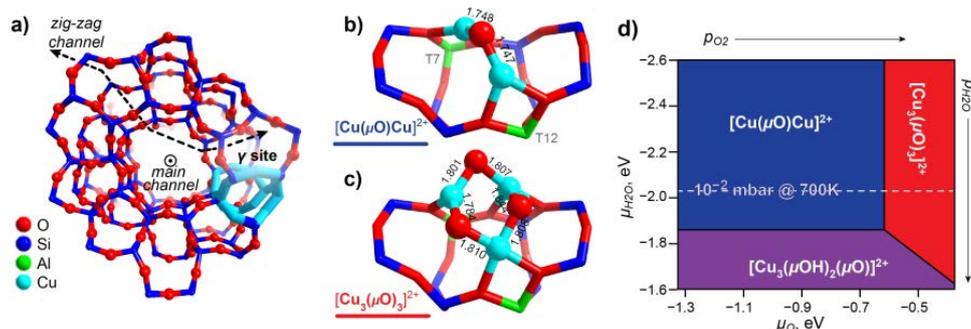


Рис. 1 (а) Структура цеолита типа пентасил и расположение катионной γ -позиции, которая предпочтительно стабилизирует многоядерные катионы: (b) би- и (c) триядерные μ -оксо-Сu кластеры. Подобные структуры доминируют в активированном катализаторе Cu/ZSM-5 согласно результатам неэмперического термодинамического анализа (d) – 2D проекция зависимости свободной энергии Гиббса комплексов типа $Cu_xO_mH_n$ от μ_O и μ_{H_2O} .

Два модельных каталитических процесса, где молекулярный кислород или пероксид водорода выступают в качестве окислителя, были изучены для медь- и железо-содержащих каталитических систем. В обоих случаях активация С-Н связей происходит при взаимодействии с кислород-содержащими радикалами, стабилизированными в активном комплексе. Активация метана на активных центрах Cu/ZSM-5 приводит к образованию ОН лиганда и свободного CH_3 радикала. Их рекомбинация в метанол возможна лишь в случае троядерного активного центра. Аналогичные результаты были получены для катализаторов Cu/MOR. В кластерах Fe/ZSM-5 и Fe-замещенном MIL-53 дваядерные Fe(оксо,гидроксо) катионные комплексы проявляют высокую реакционную способность к активации метана, проходящая по аналогичному механизму. Анализ электронной структуры активных комплексов выявил ключевую роль O^- центров для активации С-Н связей. Стабилизация соответствующего электронного состояния обуславливается взаимодействием с несколькими парамагнитными ионами переходных металлов.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке ведущих университетов Российской Федерации (субсидия 074-U01) в рамках программы ITMO Fellowship and Professorship Program.

Литература:

- [1] A.I. Olivos-Suarez, À. Szécsényi, E.J.M. Hensen, J. Ruiz-Martinez, E.A. Pidko, J. Gascon, ACS Catal. 6 (2016) 2965.
- [2] J.S. Woertink, P.J. Smeets, M.H. Groothaert, M.A. Vance, B.F. Sels, R.A. Schoonheydt, E.I. Solomon, Proc. Natl. Acad. Sci. 106 (2009) 18908-18913.
- [3] C. Hammond, M. M. Forde, M. Hasbi Ab Rahim, A. Thetford, Q. He, R. L. Jenkins, N. Dimitratos, J.A. Lopez-Sanchez, N. F. Dummer, D. M. Murphy, A. F. Carley, S. H. Taylor, D. J. Willock, E.E. Stangland, J. Kang, H. Hagen, C. J. Kiely, G. J. Hutchings, Angew. Chem. Int. Ed. 51 (2012) 5129.
- [4] G. Li, E.A. Pidko, R.A. van Santen, C. Li, E.J.M. Hensen, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 413-426.
- [5] G. Li, P. Vassilev, M. Sanchez-Sanchez, J. Lercher, E.J.M. Hensen, E.A. Pidko, J. Catal. 338 (2016) 305.
- [6] S. Grundner, M. Markovits, G. Li, M. Tromp, E.A. Pidko, E.J.M. Hensen, A. Jentys, M. Sanchez-Sanchez, J.A. Lercher, Nat. Commun. 6 (2015) 7546.

Гомокарбонильные комплексы металлов группы хрома в катализе электрофильного варианта реакции Пудовика

Курамшин А.И., Адельшина М.В., Плотникова А.В., Галкин В.И.

*Химический институт Казанского (Приволжского) федерального университета,
Казань*

fea_naro@mail.ru

Ранее нами было обнаружено, что взаимодействие диалкилфосфитов с гексакарбонильными комплексами металлов группы хрома приводит к стабилизации координационной сферой переходного металла гидрокси-таутомерной формы диалкилфосфита, которая проявляет значительную кислотность [1]. Для проверки возможности использования такого фосфаметаллорганического соединения в качестве каталитически активного интермедиата электрофильного присоединения диалкилфосфитов к не активированным электроноакцепторными заместителями олефинам, мы изучили реакцию диметилфосфита с фенилацетиленом в присутствии каталитических количеств (10 молярных процентов) карбонильных комплексов металлов 6 группы.



Реакция протекает региоселективно по правилу Марковникова, продуктов присоединения атома фосфора к терминальному атому углерода фенилацетилена не наблюдается. Для гексакарбонилхрома наблюдается полная конверсия диметилфосфита и максимальный выход фенилфосфоната, наименьшая производительность отмечена для молибденсодержащего катализатора.

Катализатор	Конверсия диметилфосфита, %	Выход О,О-диметил(1-фенилвинил)фосфоната, %
Cr(CO) ₆	100	88
Mo(CO) ₆	46	39
W(CO) ₆	60	55

Региоселективность присоединения и каталитическая активность комплексов, совпадающая с увеличением кислотности σ^{λ^4} -фосфаметаллорганических соединений [1], позволили нам предположить, что при протекании каталитической реакции происходит электрофильное присоединение ОН-формы диалкилфосфита к тройной связи с последующей фосфит-фосфонатной перегруппировкой.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

Литература:

[1] A.V. Plotnikova, A.I. Kuramshin, V.I. Galkin // Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. – 2016. DOI: 10.1080/10426507.2016.1216115

Применение катализаторов нефтепереработки для гидрогенизации смол из углей различной степени метаморфизма

Рохина Е.Ф., Шевченко Г.Г., Рохин А.В.

Иркутский государственный университет, Иркутск
carbon@chem.isu.ru

Угольные смолы – жидкие продукты любого способа переработки углей – после модификации могут использоваться как сырье в органическом синтезе. Эффективность гидрооблагораживания угольных смол может быть повышена подбором катализаторов с определенным сочетанием гидрирующей, изомеризирующей и расщепляющей активности. Огромное значение следует уделять стабильности катализаторов к каталитическим ядам, так как угольные смолы содержат в высоких концентрациях соединения серы, азота и кислорода. Нами были опробованы преимущественно сульфидные катализаторы, содержащие вольфрам, никель, кобальт, молибден, алюминий и палладий. Процесс каталитической деструктивной гидрогенизации проводили в статических и динамических условиях с использованием катализаторов нефтепереработки. Температура процесса варьировалась от 200 до 400⁰С

В настоящей работе приводятся результаты, полученные при гидрогенизации смолы полукоксования черемховского, ново-метелкинского, березовского углей, смолы скоростного пиролиза КАУ в статических условиях при заданных параметрах: температура 350⁰С и 400⁰С, катализатор никельвольфрамсульфидный, при повышенном давлении.

Образцы смол резко отличались по составу и способу получения, поэтому для изучения состава исходных смол и гидрогенизатов применялся комплекс химических, физико-химических и спектральных методов. Анализ полученных данных показал, что состав гидрогенизатов достаточно сильно различается в зависимости от параметров процесса и состава исходного сырья (рис. 1 и 2). При гидрогенизации низко- и высоко-сернистых смол наблюдалось активное поглощение водорода с повышением атомного отношения Н/С с 1,35 до 1,78, а наибольшее изменение претерпевает связь С–S.

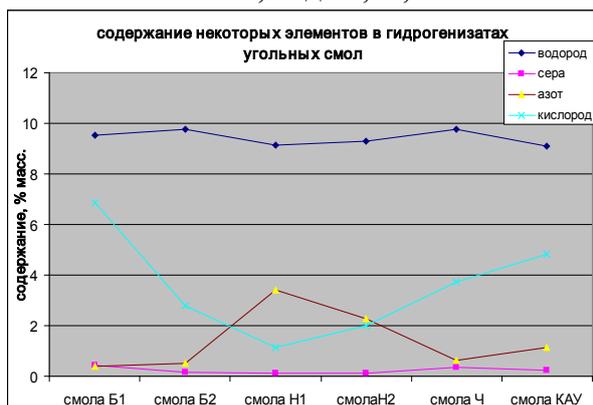


Рис. 1

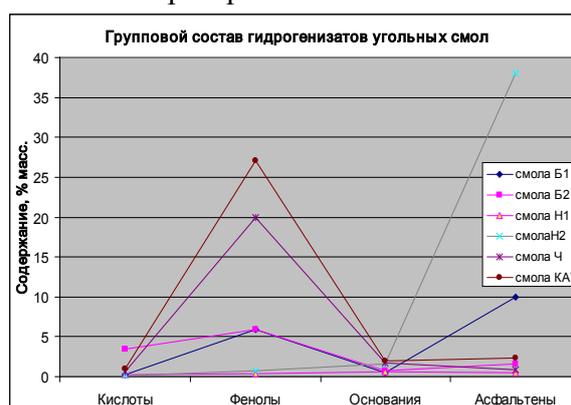


Рис.2

- Б1- гидрогенизат из смолы березовского угля, получен при 350⁰С,
- Б2 - гидрогенизат из смолы березовского угля, получен при 400⁰С,
- Н1 - гидрогенизат из смолы ново-метелкинского угля, получен при 350⁰С,
- Н2 - гидрогенизат из смолы ново-метелкинского угля, получен при 400⁰С,
- Ч - гидрогенизат из смолы черемховского угля, получен при 400⁰С,
- КАУ- гидрогенизат из смолы канско-ачинского угля, получен при 400⁰С

При повышении температуры процесса гидрогенизации уменьшаются различия в составе образующихся продуктов. Наиболее разнообразны по составу гидрогенизаты, полученные при 350⁰С. Установлено, что действие катализаторов различно, но общей закономерностью является почти полное восстановление карбонильных групп и появление гидроксильных групп. По ИК-спектрам хорошо прослеживается изменение интенсивности полос поглощения в области частот 1700, 1100-1300 и 3200-3500 см⁻¹, особенно значительные при температурах выше 350⁰С. Так, чётко выделяется полоса поглощения 1720 см⁻¹ при 350⁰С, которая затем исчезает при 400⁰С. Наблюдаются изменения интенсивности полос поглощения при 1380, 1480, 2929, 2860 см⁻¹ и хорошо проявляется полоса при 3040 см⁻¹, характерная для ароматических структур.

Изучение фрагментного состава гидрогенизатов методом ЯМР ¹Н и ¹³С подтверждает влияние комплекса параметров – катализатор, состав исходного сырья и температура процесса – на состав получаемых продуктов. Изменение параметра ароматичности в большей степени характерно для смолы КАУ; хорошо прослеживается корреляция значений N_{ar} (из спектров ЯМР ¹Н) и f_a (из спектров ЯМР ¹³С) для всех видов смол; в смоле полукоксования присутствуют алифатические фрагменты большей длины, чем в смоле КАУ; увеличение содержания фенолов подтверждается данными ЯМР и т.д. Установлено, что в гидрогенизатах смолы КАУ ниже содержание ароматических структур, степень замещения их выше, а алкильные заместители короче, чем в гидрогенизатах смол полукоксования. Данные по N_{ar} , N_{β} , S_{ar} , $-CH_2-$ согласуются с результатами хроматографических и химических методов и показывают, что реакции гидрогенизации смолы КАУ в идентичных условиях протекают интенсивнее чем черемховской смолы. Выход светлых фракций увеличивается с повышением давления водорода и температуры процесса, но для гидрогенизатов смолы КАУ в этих условиях он ниже, чем для остальных смол, что по-видимому зависит от способа получения исходной смолы.

Рассмотрено применение количественной спектроскопии ЯМР ¹Н и ¹³С с целью оптимизации процессов получения продуктов с заданным составом и свойствами при деструктивной гидрогенизации угольных смол. Применение метода ЯМР-спектроскопии позволило получить характеристику сложных объектов, для которых использование других методов затруднено [1, 2]. Сопоставление состава сложных соединений до и после какого-либо процесса может служить характеристикой глубины превращений и протекания различных конкурирующих реакций (гидрирования, крекинга, изомеризации, диспропорционирования и др.)

Таким образом, в результате проведенных исследований были найдены условия каталитической гидрогенизации, позволяющие перевести тяжелые фракции смол термической деструкции углей в гидрооблагороженный продукт. В полученных гидрогенизатах удалось снизить содержание кислородных группировок, увеличить выход низших фенолов, повысить выход светлых фракций (выкипающих в пределах н.к.–300⁰С) и показано, что в достаточно мягких условиях при применении катализаторов нефтепереработки на основе тяжелых смол термодеструкции углей можно получать сырье пригодное для органического синтеза.

Литература:

- [1] Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарв Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. – М.: Химия, 2001. – 408 с.
- [2] Рохина Е.Ф., Шевченко Г.Г., Рохин А.В. Гидрогенизационная переработка угольных смол с целью получения сырья для химической промышленности // Комплексный подход к использованию и переработке угля: Материалы Международной науч.- практ. конф., Душанбе, 4-7 июня 2013. – Душанбе, 2013. – С. 103 -105.

Механизм реакций процесса окислительного хлорирования метана под давлением

Силина И.С.^{1,2}, Брук Л.Г.¹, Кацман Е.А.¹, Трегер Ю.А.², Розанов В.Н.², Флид М.Р.²

1 - Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва

2 - ООО Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва
irina.s.silina@gmail.com

В настоящее время в России остро стоит вопрос расширения сырьевой базы производства низших олефинов, в частности, за счет квалифицированной переработки природного газа. Одним из наиболее перспективных является так называемый процесс МХТО – пиролиз хлористого метила (ХМ), полученного окислительным хлорированием метана. Процесс описывается следующими реакциями:

- Оксихлорирование метана (ОХМ)
 $\text{CH}_4 + \text{HCl} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 157 \text{ кДж/моль};$
- Превращение хлористого метила в олефины
 $n \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_{4++} + n \text{HCl} + 10-70 \text{ кДж/моль}.$

Поскольку весь хлористый водород, образующийся на стадии пиролиза, возвращается на стадию ОХМ, то процесс получается сбалансированным по хлору.

Целью исследования было изучение процесса ОХМ при повышенном давлении.

Эксперименты проводили в проточном стальном реакторе в интервале температур 300 – 420°C и давлений 0,1 – 0,9 МПа, с неподвижным слоем катализатора, содержащим соли CuCl_2 , KCl и LaCl_3 , нанесенные на алюмосиликат с удельной поверхностью 19 м²/г. Максимально достигнутые показатели: селективность превращения метана в хлорметаны (CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4) до 96,3% (остальное – оксиды углерода). Доля ХМ в сумме хлорметанов – 92,1%, конверсия кислорода – до 97,7%, конверсия хлористого водорода – близка к 100%.

Показано, что производительность по целевому продукту – ХМ – при атмосферном давлении составляет 120 г/(л_{к-ра}*час), а при 0,9 МПа – 680 г/(л_{к-ра}*час). Таким образом, производительность процесса по ХМ описывается уравнением $\Pi = k \cdot P^{0.86}$, где k – коэффициент пропорциональности, P – давление процесса.

Стабильность работы катализатора в значительной мере зависит от содержания в нем активных компонентов. Для этого необходимо эксплуатировать катализатор в условиях, предполагающих минимальный унос активной фазы. Проведенные эксперименты по оценке интенсивности уноса компонентов катализатора в ходе процесса показали², что с реакционным газом уносится практически только CuCl_2 , а не образующийся в ходе реакции CuCl . Для снижения уноса хлорида меди в катализатор добавляется KCl , а для увеличения активности – LaCl_3 , что в результате приводит к повышению стабильности работы катализатора.

Кинетические исследования проводили при следующих условиях: катализатор: CuCl_2 (3,18% мас.) – KCl (2,5% мас.) – LaCl_3 (1,0% мас.), носитель – алюмосиликат с размером зерна 1-2 мм, $T=400^\circ\text{C}$, $P=0,1-0,9$ МПа, время контакта 0,03 с. Расчеты проводили в пакете программ «Кинетика»³. Степенное уравнение, адекватно описывающее скорость образования хлористого метила, имеет вид:

$$r = k \cdot P_{\text{CH}_4}^{0.77} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0.64}$$

где k – наблюдаемая константа скорости (55,52 л^{0.4}/(ч·моль^{0.4})), коэффициент корреляции – 0,96.

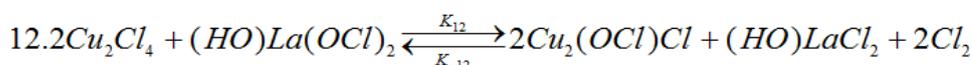
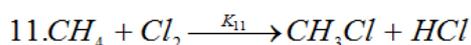
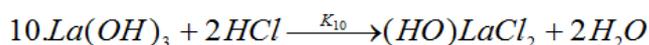
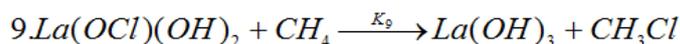
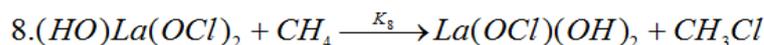
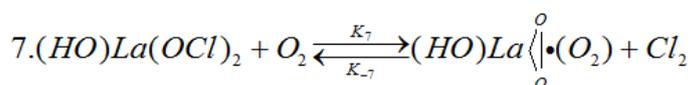
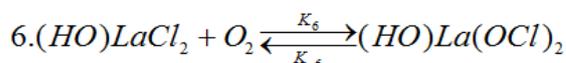
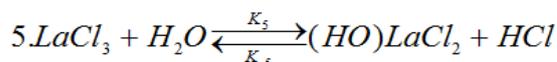
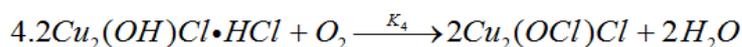
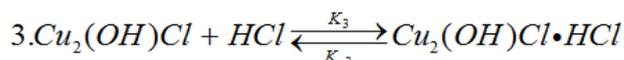
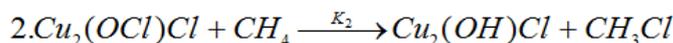
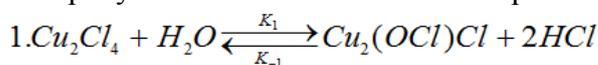
С учетом опытов при повышенном давлении уравнение принимает вид:

С1 СД-42

$$r = \underline{k} \cdot P_{\text{CH}_4}^{0,70} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,44},$$

где $\underline{k} = 4,72 \text{ л}^{0,15}/(\text{ч} \cdot \text{моль}^{0,15})$, коэффициент корреляции 0,925.

Указанные уравнения иллюстрируют значительное влияние парциального давления воды на процесс ОХМ. Был предложен механизм, включающий стадии взаимодействия хлоридов меди и лантана с водой, которые объясняют наблюдаемый синергетический эффект присутствия в составе катализатора CuCl_2 и LaCl_3 :



Коэффициенты корреляции равны без учета давления 0,986 и с учетом опытов при повышенном давлении 0,974.

Поскольку константа скорости 11-й реакции близка к нулю ($k_{11}=4,755\text{E-}18$), можно предположить, что хлорирование метана происходит преимущественно лантан- и медьсодержащими металлокомплексами катализатора, а не молекулярным хлором.

Таким образом, для процесса ОХМ разработана адекватная структурная кинетическая модель, включающая сопряжение маршрутов с участием CuCl_2 и LaCl_3 , позволяющая описать зависимость скорости образования CH_3Cl от парциальных давлений реагентов в широких диапазонах их варьирования. Доказана важность одновременного присутствия солей меди и лантана в составе катализатора, а также значительное влияние парциального давления воды на процесс в целом.

Проект выполнен в рамках государственного контракта № 16.523.11.3018 от 25 мая 2012г., тема: «Разработка технологии переработки хлористого метила, полученного из природного газа, в этилен для производства ценных товарных продуктов, преимущественно полимеров».

Литература:

- [1] Трегер Ю.А., Трусов Л.И., Розанов В.Н., Силина И.С., Мурашова О.П., Яськова В.Я., Брук Л.Г. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3. С.
- [2] Розанов В.Н., Трегер Ю.А., Силина И.С. Исследование стабильности катализаторов окислительного хлорирования метана. / Катализ в промышленности. – 2016. Vol. 16, № 4. С. 51–56.
- [3] Кацман Е.А., Беренблюм А.С. Пакет программ для построения и анализа кинетических моделей и его применение. Учебно-методическое пособие. Москва: ИПЦ МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2010. 48 с.

Роль углеродной структуры и состава функциональных поверхностных групп углеродных наноматериалов в каталитической конверсии С₂-С₄-спиртов

Тверитинова Е.А., Житнев Ю.Н., Кулакова И.И., Черняк С.А., Архипова Е.А.,
Савилов С.В., Лунин В.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва
eatver@mail.ru

Углеродные наноматериалы (УНМ) с различной структурой, морфологией и составом поверхностных групп были использованы в качестве катализаторов конверсии алифатических спиртов С₂-С₄. Конверсия этанола, пропанола-1, пропанола-2, бутанола-1, бутанола-2 и *трет*-бутанола проводилась на УНМ, имеющих мезопористую графеновую структуру с высокоразвитой поверхностью: на наноалмазе (НА) детонационного синтеза, (sp³-углеродная структура), углеродных нанотрубках (УНТ) (sp²-искривлённая структура), углеродных наночешуйках (УНЧ) и наночешуйках, допированных азотом (УНЧ-N) (sp²-плоская структура). Исследования проводились с использованием методов РФА, РФЭС, СЭМ, ПЭМ, БЭТ, ДТА и импульсного микрокаталитического метода. Согласно данным электронной микроскопии, частицы НА представляют агрегаты размером до 100 мкм, состоящими из первичных частиц сферической формы размером ~ 5 нм. УНТ (окисленные и неокисленные) имели длину более 5 мкм и диаметр от 18 до 25 нм. УНЧ как чистые, так и допированные азотом, имели одинаковую морфологию и представляли собой прямоугольные с закруглёнными углами 3-6 –слойные графеновые плоскости размером 25x25 нм.

Продуктами конверсии первичных спиртов на неокисленных УНТ преимущественно являются альдегиды, селективность к которым в ряду первичных спиртов уменьшается с ростом числа углеродных атомов в молекуле спирта. Окисление УНТ на воздухе (УНТ-ОВ) не приводит к изменению селективности по ацетальдегиду у этанола, несколько уменьшает селективность по пропанолу у пропанола-1 и значительно уменьшает селективность по бутанолу у бутанола-1. В меньшей степени влияние окисления УНТ на воздухе сказывается на селективности по продуктам дегидратации у вторичных спиртов. Высокий уровень селективности по продуктам дегидратации наблюдается и на неокисленных УНТ, и на УНТ-ОВ. Окисление УНТ азотной кислотой в течение 9 часов приводит к значительному изменению селективности первичных и вторичных спиртов по продуктам дегидратации. У пропанола-2, бутанола-2 и *трет*-бутанола 100% конверсия и 100% селективность по продуктам дегидратации сохраняется во всём исследованном интервале температур. У этанола селективность по продуктам дегидратации увеличивается от 3% на УНТ и УНТ-В до 88% на УНТ, окисленных HNO₃ в течение 9 часов (УНТ-ОК). У пропанола-1 и бутанола-1 селективность по продуктам дегидратации близка к 100%, тогда как на УНТ и УНТ-В она была значительно ниже: 26% у пропанола-1, 28% у бутанола-1 на УНТ; 35% у пропанола-1 и 52% у бутанола-1 на УНТ-В.

Недопированные УНЧ не показали никакой каталитической активности в конверсии алифатических спиртов, хотя имеют такую же углеродную структуру, как и УНТ (sp²-гибридизация). Удельная поверхность недопированных УНЧ (326 м²/г) значительно превышает эту величину у всех исследованных типов УНТ (191-197 м²/г). Однако морфология УНЧ и УНТ различна. Графеновые слои УНЧ плоские, тогда как у УНТ графеновые слои свёрнуты в трубки. Согласно данным РФЭС, недопированные УНЧ содержат 1,8% кислорода. Эта величина превышает содержание кислорода у УНТ

и УНТ-В. Высокое значение удельной поверхности углеродных материалов и пористость ещё не являются достаточными условиями для проявления каталитической активности наноуглеродных материалов. Присутствие кислородсодержащих групп тоже не является достаточным условием для катализа. Важно, в состав каких функциональных групп входит кислород. У УНТ, судя по составу продуктов конверсии спиртов, а также на основании анализа РФЭС-спектров высокого разрешения, это карбоксильные, карбонильные, эфирные, ангидридные группы. Отсутствие активности у УНЧ свидетельствует об отсутствии таковых на поверхности УНЧ. Кислородсодержащие группы на УНЧ – это скорее всего не активные в кислотном основном катализе С-ОН группы.

Допирование азотом УНЧ вносит свои коррективы в каталитическую активность спиртов. УНЧ-N активны в конверсии первичных спиртов и инертны к вторичным спиртам. Появление каталитической активности у УНЧ-N следует связать с присутствием у них азотных групп. УНЧ-N, по данным РФЭС, содержат различные формы азота, входящие как в структуру углеродной матрицы (четвертичный азот и азот пиридиновых оснований), так и в виде поверхностных $-\text{NO}_2$ и $-\text{NO}_3$ групп, связанных с углеродными атомами. Атомы азота обеспечивают дополнительную электронную плотность, что сказывается в проявлении каталитической активности. Скорее всего, отсутствие каталитической активности УНЧ-N в конверсии пропанола-2, бутанола-2 и *tret*-бутанола связано с адсорбируемостью нелинейных спиртов (вторичных и третичных) на УНЧ-N, что, в свою очередь, обусловлено структурой молекул этих спиртов, т.е. играет роль стерический фактор.

Сравнительное исследование конверсии на углеродных наноматериалах с sp^2 -углеродной конфигурацией показало, что эффективными катализаторами конверсии спиртов являются УНТ, тогда как УНЧ не проявили каталитической активности, что позволило сделать вывод о ключевой роли в катализе кривизны углеродной матрицы УНТ, приводящей к образованию дефектов в виде пяти- и семичленных циклов, которые в катализе являются активными центрами.

В отличие от УНТ, для конверсии алифатических спиртов на НА характерно преимущественное образование продуктов дегидрогенизации (кроме, *tret*-бутанола). РФЭС-исследование НА показало высокое содержание кислорода (7,4%), который в основном, принадлежит С=О, С-О- и COOR группам. Кроме того, НА содержит 1,74% азота, включённого в его структуру, в виде $-\text{NO}_2$ и $-\text{NO}_3$ поверхностных групп. Отсутствие нескомпенсированных связей на поверхности НА, по данным РФА, позволяет считать, что sp^3 -углеродная структура НА в катализе не участвует. Каталитическими свойствами в конверсии спиртов обладают только поверхностные функциональные группы, которые в кислотном основном катализе служат кислотными и основными льюисовскими центрами. Не исключено, что 1.74% азота на поверхности НА вносят свой вклад в конверсию спиртов. Присутствие азота увеличивает электронную плотность, что облегчает отщепление водорода спиртовой группы, способствуя дегидрогенизации спиртов. Высокий уровень селективности по продуктам дегидрогенизации для всех спиртов, кроме *tret*-бутанола, сохраняется в широком диапазоне температур. В отличие от УНТ, температурные зависимости конверсии алифатических спиртов на НА сдвинуты в сторону более высоких температур.

Исследование конверсии алифатических спиртов на углеродных наноматериалах выявило особенности их каталитических свойств, связанные как с их углеродной структурой, так и составом поверхностных функциональных групп.

Конверсия легких алканов на хромсодержащих зольных микросферах

Шекунова В.М.¹, Филофеев С.В.¹, Цыганова Е.И.¹, Обьедков А.М.², Некоркина Т.А.¹

*1 - Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород*

*2 - Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Нижний Новгород
shacunova@mail.ru*

Известно, что модифицирование цеолитов катионами цинка, кадмия, кобальта и др. не только увеличивают конверсию углеводородов, но и существенно меняют селективность реакций. Включение в состав катализаторов катионов переходных металлов может приводить к появлению, наряду с кислотными, новых активных центров, способных непосредственно взаимодействовать с углеводородами и придавать катализатору бифункциональный характер.

В данной работе изучено каталитическое разложение легких углеводородов C₁–C₄ в присутствии хромсодержащих алюмосиликатных зольных микросфер, полученных путем нанесения на алюмосиликатные микросферы (ЗМ) соединений хрома с использованием двух методов: химического осаждения из паровой фазы металлоорганического соединения и пропитки. Для каждого из них определены условия формирования слоя катализатора: бисаренхроморганическая жидкость (ХОЖ) – для МОСVD и раствор нитрата хрома – для метода пропитки.

Алюмосиликатные зольные микросферы (ТУ 14.2-25595170-001-2003), которые использовались в качестве носителей для получения хромсодержащих катализаторов, представляют собой рабочие отходы тепловых электростанций, широко применяемые в качестве наполнителей для различных композиционных материалов. В их состав входят, мас. %: SiO₂ – 62.0, Al₂O₃ – 27.0, K₂O – 3.5, Fe₂O₃ – 3.1, CaO – 1.4, MgO – 1.2, TiO₂ – 0.8, Na₂O – 0.6. Полые ЗМ с диаметром от 20 до 400 мкм характеризуются такими свойствами как низкая насыпная плотность (0.32–0.68 г/см³) и теплопроводность, высокая прочность, инертность к органическим растворителям, кислотам и щелочам, возможность металлизации поверхности.

Исследование каталитического превращения углеводородной смеси с участием хромсодержащих алюмосиликатных зольных микросфер проводили на лабораторной установке проточного типа при давлении близком к атмосферному, используя стальной трубчатый реактор с внутренним диаметром 6 мм в интервале температур 500–830°C, скорости пропускания углеводородной смеси 25–100 мл/мин, времени контакта (τ) реагирующей смеси с катализатором 0.67–17.0 с. В работе использовалась углеводородная смесь – технический продукт Нефтехимзавода ОАО «Сибур-Нефтехим» следующего состава, мас. %: метан 0.3; этан 0.2; пропан 78.9; *n*-бутан 11.8; *изо*-бутан 8.8.

Основными газофазными продуктами превращения углеводородной смеси были метан, этан, этилен, пропилен и водород. Количество образующихся метана, этана и этилена увеличивалось с ростом температуры. В интервале температур 710–830°C образуется водород в количестве не превышающем 5–10 мас.%, что свидетельствует о незначительном вкладе реакции дегидрирования в процесс каталитического превращения углеводородного сырья. Показано, что содержание пропилена так же возрастает с температурой, за исключением процессов с участием ЗМ с высоким диаметром сфер (200–315 мкм), что, вероятно, связано с участием пропилена во вторичных процессах при температуре выше 800°C, протекающих с образованием продуктов уплотнения.

В области низких температурах 710–770°C (гетерогенная область процесса) выход этилена и пропилена существенно зависит от размера ЗМ и от природы хромсодержащего покрытия, при температурах 800–830°C эта зависимость значительно меньше (гомогенная область). По выходу этилена и его селективности лучшие результаты наблюдались у ЗМ с размером 200–315 мкм с покрытием из пиролитического хрома. Стоит отметить, что с повышением температуры от 710 до 830°C для всех исследованных ЗМ, как с хромсодержащими покрытиями, так и без покрытия наблюдалось увеличение селективности по этилену с 6.3 до 52.8 %. По выходу пропилена при 800°C лучшие результаты (29.9 мас.%) наблюдались у ЗМ с размером 200–315 мкм, обработанных нитратом хрома с содержанием 0.5 мас.% хрома. Для данного катализатора отмечен так же самый высокий выход метана (18.0 мас.%) при наивысшей конверсии (72.9%).

Рассчитаны кинетические и активационные параметры разложения пропана и образования продуктов превращения смеси углеводородов (метана и этилена) в реакторе с ЗМ без обработки и при нанесении на их поверхность соединений хрома. Наибольшее значение величины константы скорости образования C_2H_4 и CH_4 при 800°C отмечено для ЗМ, обработанных нитратом хрома с содержанием 0.5 мас. % Cr (III). Для данного катализатора рассчитаны наименьшие значения энергии активации образования C_2H_4 (154.4 кДж/моль) и CH_4 (137.5 кДж/моль).

Самая низкая скорость образования C_2H_4 ($13.9 \times 10^2, c^{-1}$), зафиксирована для необработанных ЗМ с наименьшим диаметром, для них же рассчитана наибольшая энергия активации (305.0 кДж/моль). Для CH_4 наименьшая скорость образования ($10.8 \times 10^2, c^{-1}$) наблюдалась на ЗМ, обработанных ХОЖ с диаметром сфер 200–315 мкм. Значение энергии активации (245.3 кДж/моль) в последнем случае в 1,8 раза больше энергии активации образования метана на ЗМ, обработанных нитратом хрома (137.5 кДж/моль).

Известно, что при термическом пиролизе из-за высокой каталитической активности пирозмеевиков, изготовленных в основном из хромоникелевых сплавов, на внутренней поверхности идет интенсивное коксоотложение с образованием карбидов металлов, о чем свидетельствуют данные ИК спектрального анализа, а именно, широкая полоса поглощения с максимумом при 914 см^{-1} . Такой кокс трудно поддается удалению. Нами показано, что в ИК спектрах коксовых отложений, образующихся в процессе превращения легких углеводородов в присутствии ЗМ, вышеназванная полоса отсутствует, отмечается наличие углерода с неупорядоченной структурой в области $1350\text{--}1600\text{ см}^{-1}$. Образующийся аморфный кокс сравнительно легко удаляется выжиганием в потоке воздуха в течение трех часов при температуре 500–600°C. Электронно-микроскопический анализ на сканирующем зондовом микроскопе СЗМ Solver PRO подтвердил данные ИК-спектроскопии образующейся сажи.

Таким образом, в результате каталитического превращения углеводородной смеси $C_1\text{--}C_4$ в присутствии хромсодержащих алюмосиликатных зольных микросфер лучшие результаты по выходу этилена, его селективности и низкому сажеобразованию наблюдались на ЗМ с размером 200–315 мкм, покрытых пиролитическим хромом. Наибольший выход пропилена, метана и конверсия углеводородов – у ЗМ (200–315 мкм), обработанных нитратом хрома с содержанием 0.5 мас. % хрома (III).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ № 3.640.2014/К.

Исследование кинетических закономерностей газофазного синтеза пентафторэтана (хладон-125) на Cr-Al катализаторе

Петров Р.В., Зирка А.А., Решетников С.И.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
petrov@catalysis.ru

Хладоны (галогенсодержащие углеводороды) широко применяются в основном в качестве хладагентов, а также пропеллентов, вспенивателей, аэрозольных препаратов, чистящих средств и т.п. Использование полностью фторированных углеводородов является актуальной задачей, поскольку в отличие от хлоруглеводородов они не оказывают разрушающего действия на озоновый слой. Одним из озонобезопасных хладонов этанового ряда является пентафторэтан $\text{CHF}_2\text{-CF}_3$ (хладон-125), который в отечественной промышленности получают гидрофторированием тетрахлорэтилена $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ фтористым водородом HF в газовой фазе на Cr-Mg катализаторе [1]. В Институте катализа СО РАН разработан перспективный Cr-Al катализатор [2], отличающийся от промышленного составом и пористой структурой. Поэтому целью данной работы было исследование кинетических закономерностей процесса гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан на активном Cr-Al катализаторе, разработанном в ИК СО РАН.

Экспериментальное исследование кинетических закономерностей процесса проводили на лабораторной установке при температуре $T = 300\text{--}360^\circ\text{C}$, времени контакта 1–15 секунд, давление 4 атм, мольное соотношение HF:ТХЭ = 11, фракции катализатора 0.25–0.5 мм.

Брутто реакция получения пентафторэтана гидрофторированием тетрахлорэтилена записывается в следующем виде:



Получено, что константа скорости k , характеризующая активность катализатора, в координатах Аррениуса достаточно точно описываются линейной зависимостью:

$$\ln k = \ln k_0 - E_A/R \cdot (1/(T + 273))$$

Предэкспоненциальный множитель k_0 составил величину $1.4 \cdot 10^{13}$ 1/с, а энергия активации E_A равна 154 кДж/моль. Расчеты константы скорости расходования тетрахлорэтилена по приведенной выше формуле для Cr-Al катализатора и ее сравнение с константой скорости реакции для Cr-Mg [3] катализатора показали, что при средней температуре проведения процесса 350°C активность Cr-Al катализатора почти на порядок выше, чем отечественного промышленного Cr-Mg катализатора.

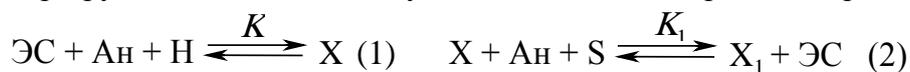
Благодарность. Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант РФФИ 15-08-04789-а.

Литература:

- [1] Пат. 2141467 РФ. Способ получения пентафторэтана / С.К. Шереметьев, И.Г. Трукшин, В.Г. Барабанов. Оpubл. 20.11.1999.
 [2] Пат. 2431524 РФ. Катализатор, способ его приготовления и способ фторирования галогенированных углеродов / Л.Г. Симонова, С.И. Решетников, Л.А. Исупова, А.А. Зирка, Ю.О. Булгакова, А.В. Глазырин, И.В. Харина, В.Ю. Кругляков, Т.В. Ларина, В.Н. Пармон, В.Г. Барабанов, Н.Г. Зубрицкая. Оpubл. 20.10.2011.
 [3] Зирка А.А., Решетников С.И. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. №5. С. 694.

С1 СД-46

экстремальный характер зависимости $V_{\text{ТрС}}$ от состава смешанного растворителя ($\text{CH}_3\text{CN} + \text{БУХ}$), содержащего трет-бутанол. Предложена схема, объясняющая видоизменение зависимости $V_{\text{ТрС}} = k[\text{анилин}]^{-0.63}[\text{ЭС}]^{0.86}[\text{ТСК}]^1$ в смешанном растворителе разрушением комплекса с увеличением концентрации спирта в растворе:



Равновесное образование в CH_3CN тройного комплекса X (Н – символ кислоты), реагирующего с O_2 - (1). Равновесное разрушение X в смешанном растворителе при взаимодействии его с S, компонентом растворителя БУХ, образование комплекса X_1 , аддукта неспособного к окислению - (2).

В реакции гидрохинона (ГХ) с эпоксидом стирола в спиртовой среде БУХ выявлена отчетливая квазирадикальная составляющая. Изучена кинетика сложного механизма окисления ТрС ($\text{ЭС} + \text{ТСК} + \text{ГХ}$). Гидрохинон, расходуясь, вызывает ускорение расходования ЭС и накопления продуктов превращения ЭС в присутствии ТСК: БА (см. табл.) и ФУА.

Табл. Соотношения ΔV_j в зависимости от [ГХ] в ТрС($\text{ЭС} + \text{ТСК} + \text{ГХ}$). O_2 , БУХ, 343К.

№	[ГХ], моль/л	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25
1	$\Delta V_{\text{O}_2} \cdot 10^{-5}$, моль/л.с	1.27	0.9	1.7	2.1	2.4	2.5
2	$\Delta V_{\text{БА}} \cdot 10^{-5}$, моль/л.с	0.97	0.67	1.1	1.4	1.6	1.7
3	$\Delta V_{\text{ЭС}} \cdot 10^{-4}$, моль/л.с	1.83	0.4	0.85	1.25	1.7	2.13
4	$(\Delta V_{\text{БА}} / \Delta V_{\text{O}_2}) \cdot 10^2$, %	76.4	74	65	66	66	68
5	$(\Delta V_{\text{БА}} / \Delta V_{\text{ЭС}}) \cdot 10^2$, %	5.30	16.8	12.9	11.2	9.4	8.0
6	$(\Delta V_{\text{O}_2} / \Delta V_{\text{ЭС}}) \cdot 10^2$, %	6.93	24	20	17	14	12

ГХ заметно (по сравнению с ДС) повышает соотношение скоростей реакций поглощения молекулярного кислорода и брутто-расходования ЭС в ТрС ($\text{ЭС} + \text{ТСК} + \text{ГХ}$). $(\Delta V_{\text{O}_2} / \Delta V_{\text{ЭС}})_{\text{ТрС}} \approx 0.24$ и $(\Delta V_{\text{O}_2} / \Delta V_{\text{ЭС}})_{\text{ДС}} \approx 0.07$, см. табл. 1. При небольших $[\text{ГХ}]_0$ доля квазирадикального окислительного маршрута трехкратно превышает этот показатель для ДС ($\text{ЭС} + \text{ТСК}$). Исходя из имеющихся данных, наиболее вероятно предположение о том, что введение ГХ, не меняя сущности механизма превращения двойной системы, модифицирует ее, ускоряя превращение ЭС по различным каналам, в том числе с поглощением кислорода и образованием фенилацетальдегида.

Литература:

- [1] Петров Л.В., Соляников В.М. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. № 3. С. 225.
- [2] Хлебников А.Ф., Новиков М.С., Костиков Р.Р. // Успехи химии. 2005. Т.74. № 2. С. 183.
- [3] Cremer D., Schmidt T., Sander W., Bishop P. // J. Org.Chem. 1989. V. 54. P. 2515.
- [4] Петров Л.В., Соляников В.М. // Изв. АН. Сер. хим. 2015. № 1. С. 107.

Исследование прочностных характеристик композиционных носителей катализаторов на основе Al_2O_3 и цеолитов

Белопухов Е.А.^{1,2}, Белый А.С.^{1,2}

1 - Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

2 - Омский государственный технический университет, Омск

eugebel@ihcp.ru

При выборе гетерогенного катализатора в промышленности прочность является важной эксплуатационной характеристикой, которая входит в список гарантируемых показателей. В некоторых случаях замена катализатора на установках происходит именно по причине разрушения гранул и уноса обломков и пыли вместе с продуктом вследствие снижения механической прочности при эксплуатации, а не из-за потери каталитической активности.

Формование чистых цеолитов – сложная и трудоемкая задача, поэтому для получения прочных катализаторов цеолиты смешивают со связующим, в данной работе эту роль выполняет $\gamma-Al_2O_3$. Механическая прочность полученных композитных цеолитсодержащих катализаторов зависит от многих факторов: прочностных характеристик его составляющих, текстуры вторичной структуры, а также способа приготовления.

Целью данной работы является исследование прочностных характеристик композиционных носителей для катализаторов на основе $\gamma-Al_2O_3$ и цеолитов MOR, BEA, ZSM-5 и Y в зависимости от их состава и текстурных характеристик. Для исследования влияния соотношения Al_2O_3 /цеолит на механическую прочность композитов были синтезированы образцы с разным содержанием цеолита. Так содержание цеолита в образцах варьировали от 1 до 50 % мас.

Измерение прочности экструдированных композитов проводили на прочномере катализаторов «Линтел» ПК-21, в статических условиях методом поперечного разреза. Количество одновременно испытываемых образцов – 24, статистическая абсолютная погрешность измерения сил в диапазоне от 1,5 до 15 Н – не более 0,2 Н, а в диапазоне от 15 до 150 Н – не более 1 %. Описательные статистики прочностных характеристик рассчитаны в среде статистической обработки R. Текстурные характеристики образцов исследовали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

Зависимость прочности композитов от их состава носит нелинейный характер. Так введение 1-30 % цеолита в структуру Al_2O_3 не приводит к заметному снижению прочности, несмотря на то, что такое модифицирование ведет к соответствующему снижению содержания связующего компонента. Показана связь прочностных характеристик с текстурой композитов. Предпринята попытка выделить из общей прочности вклады составляющих композит компонентов.

Результаты исследования механической прочности носителей сопоставлены с активностью платиновых катализаторов, приготовленных на их основе, в реакции гидроизомеризации гептана и смеси бензол–гептан.

Ввиду малой исследованности прочностных свойств композиционных носителей и катализаторов данная работа представляется актуальной как в плане фундаментальных знаний, так и с точки зрения возможного увеличения срока службы промышленных катализаторов.

Активация поверхности монокристаллических катализаторов

Борщ В.Н., Жук С.Я., Сачкова Н.В.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,
Черноголовка
borsch@ism.ac.ru*

Применение переходных металлов, редких земель и их сплавов в монокристаллической форме как катализаторов различных процессов, несмотря на их высокие физико-механические свойства, сталкивается со значительными трудностями из-за сложности получения высокой удельной поверхности. Нами ранее был разработан новый класс полиметаллических катализаторов, получаемых химической обработкой сложных СВС-интерметаллидов и обладающих высокой активностью и селективностью в окислительных и восстановительных процессах. Предлагается использовать такой подход (т.е. образование активной фазы (АФ) путем разложения интерметаллида), через формирование интерметаллидного слоя на поверхности в процессе высокотемпературного алюминирования (алитирования) полиметаллических сплавов. Интерметаллиды или твердые растворы с алюминием способны образовывать большинство каталитически активных металлов. В качестве примера была использована сетка из хромоникелевой нержавеющей стали из проволоки диаметром 0.3 мм с ячейками 0.5x0.5 мм². Шлиф проволоки такой сетки после ее прокали в порошке алюминия АСД-1 при $t=620^{\circ}\text{C}$ в течение 4 часов в инертной среде показан на рис.1.

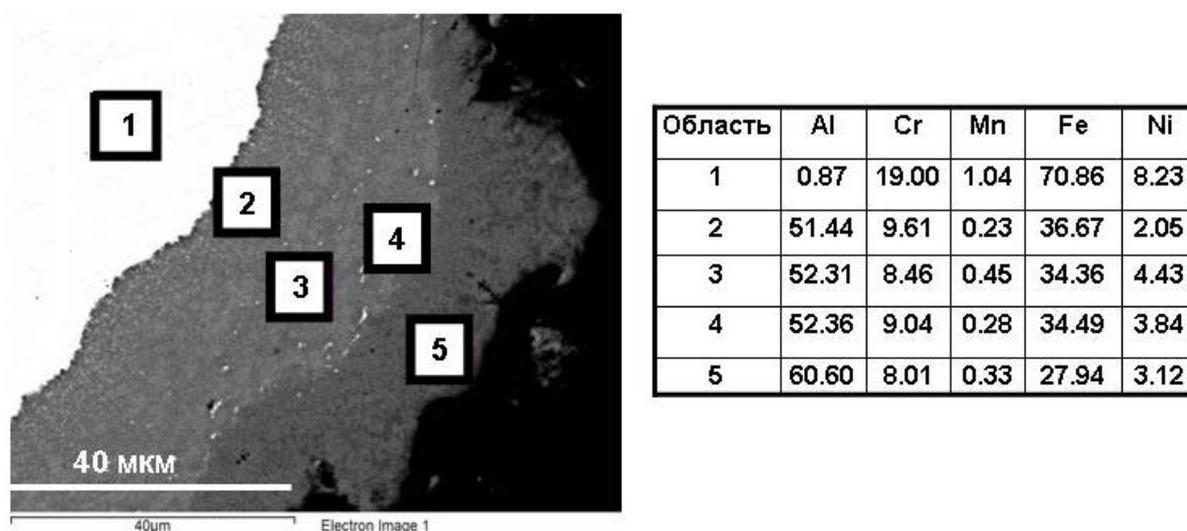


Рис.1. Микрофотография и элементный анализ (%масс.) (СЭМ) части поперечного шлифа проволоки в составе алюминированной нержавеющей сетки (светлая область – металлическое ядро, серые области – алюминированная зона)

В алюминированной зоне наблюдаются две области с четко выраженной границей между ними: внешняя, обогащенная алюминием за счет образования высших интерметаллидов железа, и внутренняя зона с более низкой концентрацией алюминия за счет повышенного содержания низших интерметаллидов. Концентрация легирующих компонентов (Cr, Ni, Mn) примерно однородна по всей зоне. Более детальный анализ показал, что Cr и Ni концентрируются в форме низших интерметаллидов в мелких (0.5-1.0 мкм) зернах, причем их концентрация в зернах до двух раз выше, чем в окружающей матрице.

Алюминированная сетка была подвергнута выщелачиванию и стабилизации по методике, отработанной для интерметаллидных катализаторов [1]. Удельная поверхность обработанной сетки по БЭТ на азоте составила $8.7 \text{ м}^2/\text{г}$. Это достаточно много, учитывая, что выщелоченный слой составляет не более 30% по объему от исходной проволоки, а плотность этого слоя в несколько раз меньше плотности исходного сплава.

Морфология АФ на поверхности после обработки представлена двумя типами образований: «снежки» и «елочки» (рис.2). В первом типе обнаружено повышенное по сравнению с подложкой содержание хрома, а во втором – никеля. По-видимому, эти образования сформировались из отмеченных выше никель- и хромсодержащих зерен. При высоком разрешении можно видеть, что эти структуры сложены из тонких нанометровых пластин. Подложка, на которой они располагаются, по составу близка к исходному сплаву и представляет собой рыхлый слой с субмикро- и нанопорами.

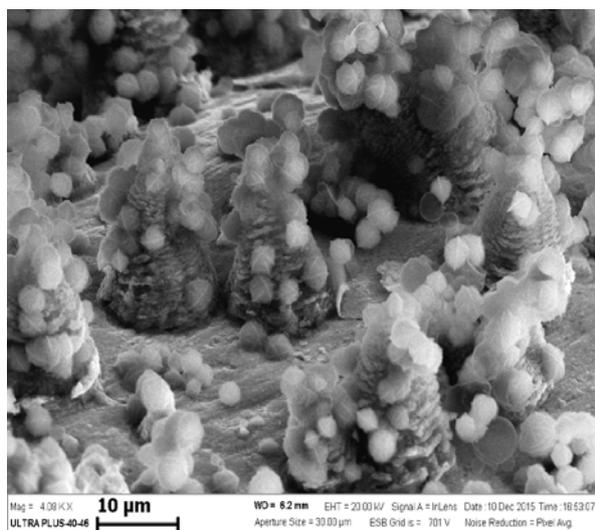


Рис.2. Микрофотография (СЭМ) поверхности обработанной сетки

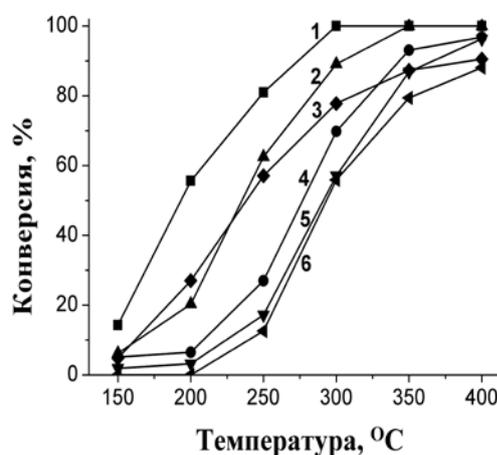


Рис.3. Зависимость конверсии СО и пропана на обработанной сетке от температуры при различных скоростях потока газа.
СО: 1 – 200 мл/мин, 2 – 500 мл/мин, 3 – 1 л/мин. Пропан: 4 – 200 мл/мин, 5 – 500 мл/мин, 6 – 1 л/мин.

Скрученный из обработанной сетки цилиндр диаметром 7 мм, длиной 32 мм и массой 2.29 г был испытан в кварцевом проточном реакторе при различных температурах в процессе глубокого окисления на смеси газов состава: 0.2 % об. пропана, 0.64 % об. СО, 1.5 % об. O_2 , остальное – азот. Результаты представлены на рис.3. Отметим, что активность полученного катализатора достаточно высока. Заметное окисление СО при низкой скорости наблюдается уже при 150°C , а пропана – при 250°C . Исходная сетка не проявила активности вплоть до 400°C .

Таким образом, предлагаемый метод формирования активного слоя на поверхности полиметаллических подложек имеет большие перспективы для создания эффективных гетерогенных катализаторов различных процессов.

Литература:

[1] Пугачева Е.В., Борщ В.Н., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И.// Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 11-12. С. 12

Особенности формирования бемита при дегидратации крупных флокул гиббсита в гидротермальных условиях в технологии микросферического носителя

Егорова С.Р., Мухамедьярова А.Н., Бекмухамедов Г.Э., Ламберов А.А.

Казанский федеральный университет, Казань

Segorova07@gmail.com

Бемит широко применяется в промышленных масштабах как предшественник оксидов алюминия. При 350-750 °С бемит переходит в γ - Al_2O_3 , который необходим для производства катализаторов процессов нефтепереработки и нефтехимии, носителей катализаторов, адсорбентов и осушителей, мембран и фильтров. При нагревании при температуре выше 1000 °С бемит переходит в корунд, который применяется в промышленности как носитель катализаторов парциального окисления, для получения керамических и конструкционных материалов. В форме крупных флокул микронных размеров бемит находит широкое применение в качестве носителя или предшественника алюмооксидных носителей микросферических катализаторов ряда нефтехимических процессов, в которых контакт углеводородов с катализатором осуществляется в условиях псевдооживления. Так, в процессах дегидрирования изобутана, изопентана, окислительного хлорирования этилена применяют катализаторы, синтезированные на основе микросферических алюмооксидных носителей.

Специфические свойства алюмооксидных катализаторов и носителей катализаторов, такие как величины удельной поверхности и порометрического объема, форма и размеры пор, прочность гранул во многом определяются структурными характеристиками его предшественника, а именно, размерами, морфологией, характером компоновки частиц бемита, которые в свою очередь определяются способом его синтеза.

Бемит может быть синтезирован прямой гидротермальной обработкой гиббсита, который производится в промышленных масштабах методом Байера и является наиболее дешевым и доступным исходным сырьем. Гиббсит при 120-380 °С и соответствующих давлениях насыщенных паров воды дегидратируется в бемит по схеме: $\gamma - Al(OH)_3 \rightarrow \gamma - AlO(OH) + H_2O$. Варьируя условия процесса (температуру, pH суспензии, длительность), возможно проводить направленную кристаллизацию и формировать целевые свойства бемита и получаемых из него оксидов алюминия.

Однако, методом Байера кристаллизуются крупные агрегаты кристаллов гиббсита (флокулы), которые имеют форму близкую к сферической и часто достигают более 200 мкм в диаметре. Поэтому представляет научный и практический интерес изучение влияния условий гидротермальной обработки крупных флокул гиббсита на морфологические особенности кристаллизующихся при этом частиц бемита и их размеры. В настоящей работе представлены результаты синтеза частиц бемита различной морфологии (параллелепипеды, пластины и чешуйки) при гидротермальной обработке флокул гиббсита производства ETI ALYMINUM A.S. (Турция) размером 40-180 мкм в условиях «сухого» пара и в водной суспензии без использования и с использованием промежуточной термической обработки. Термическую обработку флокул гиббсита проводили в муфельной печи при 350 °С в течение 180 мин, гидротермальную обработку флокул гиббсита и продукта термической обработки гиббсита проводили в автоклаве «Limbo li» фирмы «Büchiglasuster» в водной суспензии.

С2 СД-03

Регулирование условий гидротермальной обработки крупных флокул гиббсита позволяет синтезировать кристаллы бемита с различной морфологией и размерами на микро- и макроуровнях, что является важным при синтезе неорганических материалов на его основе. Полностью диспергированные флокулы бемита с 2D частицами в форме пластин получены гидротермальной обработкой гиббсита в условиях «сухого пара». В водной суспензии внутри растрескивающихся флокул по механизму растворения-осаждения кристаллизуются 3D частицы бемита в виде ромбов и параллелепипедов. Формируется непористый бемит с величиной удельной поверхности 1,3-3,4 м²/г. Термическая обработка гиббсита при атмосферном давлении сопровождается формированием внутри сохраняющих свою целостность флокул 3D частиц мелкокристаллического и крупнокристаллического бемитов с формой параллелепипедов. После гидротермальной обработки продукта термической обработки гиббсита в флокулах получены три типа частиц бемита - 3D частицы крупнокристаллического каркасного в форме блоков, сформированного на стадии термической обработки гиббсита и при совершенствовании структуры мелкокристаллического бемита; 2D частицы внутрифлокулярного бемита с кристаллами чешуйчатой формы с размерами частиц ~50-500 нм, образованными плотной стыковкой фрагментов стержневидной формы толщиной ~10-50 нм, сформированные при перекристаллизации частиц $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рисунки 1 и 2); 3D частицы бемита в форме ромбов и параллелепипедов с длиной ребра ~200-700 нм, сформированные при перекристаллизации частиц $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ на внешней поверхности флокул. Бемит чешуйчатой формы образуется путем слоистой упаковки пленочных кристаллов ромбоподобной формы, что способствует получению величин порометрического объема 0,1 см³/г, удельной поверхности 29 м²/г.

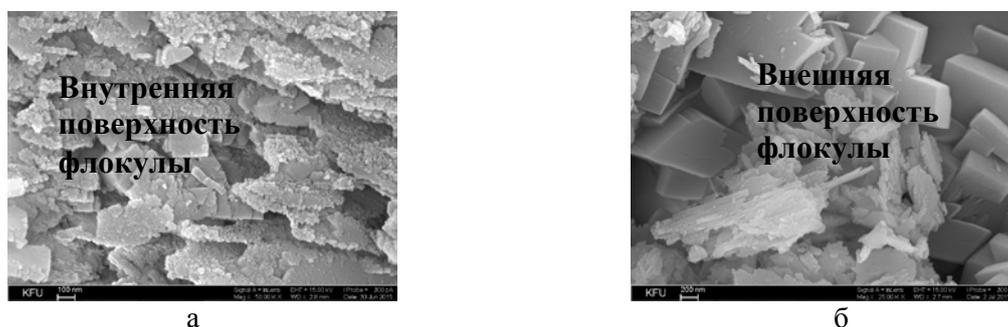


Рисунок 1 – Снимки СЭМ внутренней (а) и внешней (б) поверхности флокул, полученных гидротермальной обработкой продукта термической обработки гиббсита

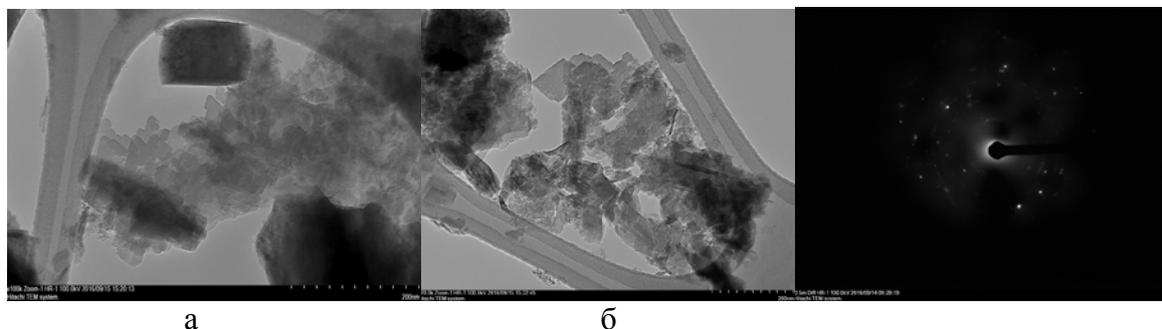


Рисунок 2 - ТЭМ микрофотография образца, полученного гидротермальной обработкой продукта термической обработки гиббсита (а) и выбранный участок поверхности для дифракции электронов индивидуальной структуры (б)

Формирование высокопористых металл-углеродных катализаторов на основе карбонизованного ПАН и наночастиц Co-Ru

Ефимов М.Н.¹, Павлов А.А.², Миронова Е.Ю.¹, Жильева Н.А.¹, Дзидзигури Э.Л.²,
Земцов Л.М.¹, Карпачева Г.П.¹

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

*2 - Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Москва*

efimov@ips.ac.ru

Считается, что альтернативная энергетика будет играть все большую роль в разрешении различных экологических и энергетических проблем. Ввиду этого усиливается интерес к альтернативным источникам энергии. Реакция паровой конверсии этанола представляет собой процесс получения водорода из этанола, доступного, возобновляемого и экологически чистого сырья, технологии производства которого из органических отходов и биомассы с помощью ферментов микробного происхождения уже разработаны.

Предложен новый метод синтеза металл-углеродных нанокомпозитов путем одновременного пиролиза и химической активации прекурсора на основе полиакрилонитрила (ПАН), $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ и $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ в присутствии КОН под действием ИК-излучения. Соотношение металлов Co:Ru=9:1. Главной особенностью метода является одновременное формирование металлических наночастиц, углеродной матрицы и ее активация в течение пиролиза полимера под действием ИК-излучения.

Массовое соотношение прекурсор:КОН=1:1. Процесс активации проводился при 800 °С и времени выдержки 2 мин.

Синтезированные металл-углеродные нанокомпозиты характеризуются высокой удельной площадью поверхности (более 1200 м²/г). По данным рентгенофазового анализа в процессе синтеза происходит образование твердого раствора Co-Ru. При этом в системе помимо аморфного дефектного углерода присутствуют упорядоченные углеродные структуры, центрами формирования которых являются наночастицы кобальта.

Показана эффективность металл-углеродных нанокомпозитов C/Co и C/Co-Ru в качестве катализаторов реакции парового риформинга этанола. Каталитическая активность систем C/Co и C/Co-Ru сопоставима с активностью аналогичных систем с использованием благородных металлов, что делает кобальтсодержащие катализаторы более привлекательными с экономической точки зрения.

Получение каталитически активного сплава Re-Ni электроосаждением и химико-каталитическим способом

Жуликов В.В.¹, Гамбург Ю.Д.¹, Крутских В.М.¹, Кузнецов В.В.², Баталов Р.С.²

1 - Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

2 - Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

mrvladimirzh@list.ru

Сплавы Re-Ni представляются перспективными в связи с их каталитическими свойствами: как рений, так и никель обладают низким перенапряжением реакции выделения водорода (РВВ), следовательно могут катализировать некоторые процессы катодного восстановления, в частности могут служить заменой катализаторов на основе платины. В настоящее время большинство покрытий на основе рения получают методами химической или физической конденсации из газовой фазы (известными также как CVD и PVD). Упомянутые методы являются энергозатратными, высокотемпературными и технически сложными, к тому же не всегда позволяют получить равномерное покрытие. Поэтому осаждение рения и его сплавов из водных растворов является перспективной и удобной альтернативой. Рений относится к группе металлов, выделение которых из водных растворов сопряжено с рядом трудностей. В основном, они связаны с восстановлением металла из аниона, а также с низким перенапряжением водорода на поверхности рения. Более высокой скорости осаждения и выхода по току можно достичь путем совместного выделения рения с кобальтом или с никелем [1]. Литературные данные, относящиеся к этим процессам, сравнительно немногочисленны [2], и большая их часть относится к соосаждению рения с кобальтом [3].

Обнаружено, что процесс выделения сплава протекает с меньшим перенапряжением по сравнению с процессом выделения чистого рения. Это может быть связано с большей ролью адсорбированного водорода в катодном процессе, а также с каталитическим действием свежесосажденного никеля на процесс восстановления перренат-ионов. Химический анализ полученных сплавов показал, что содержание рения в них составляет от 55 до 95 атомных процентов (в случае электроосаждения) и от 47 до 61 атомного процента (в случае химико-каталитического осаждения), причем, согласно данным рентгенофазового анализа, никель не образует самостоятельной фазы, а находится в твердом, пересыщенном растворе на основе рения.

Установлено, что электрокаталитическая активность полученного сплава Re-Ni в реакции катодного выделения водорода из 0,1 М раствора серной кислоты близка к электрокаталитической активности платины. Обнаружена высокая коррозионная устойчивость полученных сплавов в щелочной среде в условиях катодной поляризации. Проведена математическая обработка данных для РВВ на Re-Ni катодах в предположении маршрута Фольмера – Гейровского. Рассчитаны токи обмена элементарных стадий, а также равновесная степень заполнения поверхности атомарным водородом. Установлена стабильность работы полученных электродов в щелочной среде.

Литература:

[1] Naor A. Eliaz N. // *Electrochimica Acta*. 2009. vol.54, p.6028-6035.

[2] Contu F. Taylor S.R. // *Electrochimica Acta*. 2012. vol.70, p.34-41

[3] Eliaz E. Gileadi A. *Induced codeposition of alloys of tungsten, molybdenum and rhenium with transition metals.: Modern aspects of electrochemistry*, vol. 42, Springer, New York, 2008, p. 191.

Катализаторы на основе твердых растворов диоксида церияЗагайнов И.В.¹, Либерман Е.Ю.², Коновалов А.А.¹*1 - ИМЕТ РАН, Москва**2 - Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
igorscience@gmail.com*

Интерес к катализаторам на основе диоксида церия связана с тем, что он обладает большим запасом кислородной емкости (OSC) и высокой подвижностью кислорода, что обеспечивает их высокую каталитическую активность. Допирование диоксида церия различными ионами приводит к увеличению OSC и подвижности решеточного кислорода за счет образования высокодефектной структуры.

В наших работах [1-4] продемонстрирована возможность использования твердых растворов $Gd_xTi_yZr_zCe_{1-x-y-z}O_2$ в качестве носителей катализаторов экологического назначения. Показана перспективность применения данных катализаторов в реакции окисления монооксида углерода в смеси $CO-O_2-N_2$ или его избирательного окисления в $CO-CH_4-O_2-N_2$. Температура полной конверсии CO составляла 260-270°C, а при селективном окислении – 320-350°C. Сдвиг в сторону более высоких температур, по-видимому, связан с конкурирующими процессами окисления монооксида углерода и метана. Окисление метана в области температур 250-500°C не наблюдалось, что, возможно, связано с образованием прочных адсорбционных комплексов на поверхности катализатора, что приводит к уменьшению количества доступных активных центров и, как следствие, к снижению каталитической активности. Наибольшей активностью обладает катализатор $Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$. Также показана перспективность использования $CuO-Gd_{0.1}Ti_{0.1}Zr_{0.1}Ce_{0.7}O_2$ катализаторов. Полная конверсия монооксида углерода в смеси $CO-O_2-N_2$ достигалась при 65°C.

Исследована возможность применения $(Gd_xBi_{1-x})_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ и $(Cu_xMn_{1-x})_{0.1}Ce_{0.9}O_2$ для среднетемпературных и низкотемпературных областей в качестве катализаторов окисления CO или носителей для нанесения активного компонента.

Таким образом, использование таких мезопористых систем позволит достичь решения проблемы увеличения каталитической активности (т.е. снижения температуры конверсии), кислородонакопительной емкости и мобильности ионов кислорода в кристаллической решетке, а также продлить срок службы катализатора за счет увеличения стабильности материала.

Работа поддержана грантом РФФИ.

Литература:

- [1] Zagaynov I.V. *Ceramics International*, 2015, 41, 8730-8734.
- [2] Zagaynov I.V., Liberman E.Yu., Naumkin A.V. *Surface Science*, 2015, 642, L11-L15.
- [3] Zagaynov I.V., Loktev A.S., Arashanova A.L., Ivanov V.K., Dedov A.G., Moiseev I.I. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 290, 193-200.
- [4] Zagaynov I.V., Liberman E.Yu. *Journal of Chemical Sciences*, 2016, 128, 861-865.

Приготовление из органогелей и тестирование в фотостимулированных процессах порошков и пленок TiO_2 с Au, Cu, Ni, Co, Fe

Заев Д.А., Михаленко И.И., До Май Тхюи, Трофимов Н.С., Чехлова Т.К.

Российский университет дружбы народов, Москва

mikhailenko_ii@pfur.ru

Эффективность диоксида титана анатазной и/или рутильной формы, используемого для фотодеградаций веществ, в первую очередь, относящихся к стойким органическим загрязнителям, может быть повышена введением легирующих добавок. Они влияют на поглощение кванта света и появление электрон-дырочных пар, а также на адсорбцию и реакционную способность превращаемого вещества на центрах, в составе которых входит и модифицирующий компонент М. В случае элементов IV группы таким компонентом могут быть и наночастицы (НЧ). Было показано, что УФ-облучение анатаза с нанесенными методом пропитки Ag, Cu, Au, изменяет активность и селективность (дегидрирование/дегидратация) парофазных превращений этанола [1,2]. Гель технологии позволяют получать высокодисперсный TiO_2 . В случае органогелей введение добавок представляет определенную трудность. От способа введения и последующих термических обработок для кристаллизации оксида зависит его фотоактивность. В нашей работе органогель получили из тетрабутоксид титана и триэтиленгликоля в среде бутанола. Приготовленные из геля образцы TiO_2 в виде прозрачных пленок на стекле и порошков тестировали в фоторазложении анионного и катионного красителей в водной среде. Определяли также влияние ультрафиолетового облучения М- TiO_2 на адсорбцию Кр. Соли-прекурсоры М – хлориды. Характеристики М- TiO_2 были получены методами микроскопии, гранулометрии, АСМ+КР, ЭПР, ИКС, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и плазмонного резонанса НЧ золота.

Цель работы – отработать методику получения по гель методу TiO_2 с элементами-допантами IV и VIII групп, и сравнить их активность в модельных процессах фотостимулированной адсорбции и разложения Кр для кристаллической и аморфной форм оксида. КР спектры показывают, что образование кристаллической формы у нанодисперсного TiO_2 (рис. 1а) происходит уже при термообработке 120°C в теч. 3 ч. В основном это анатаз с модами Eg (141 см^{-1}), B1g (393 см^{-1}), A1g (513 см^{-1}), Eg (631 см^{-1}). Амплитуды 3-ей и 4-ой моды уменьшаются после 3 ч отжига при 450°C .

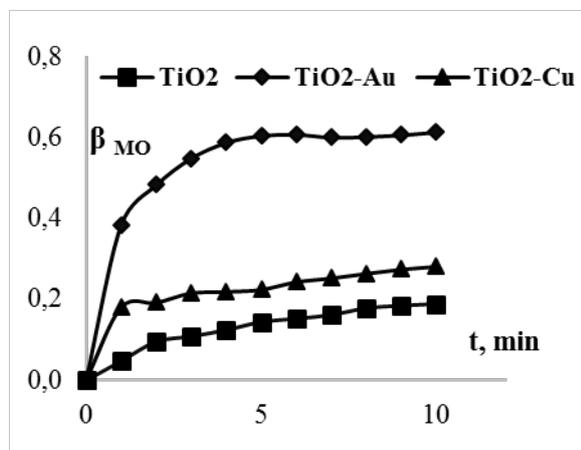
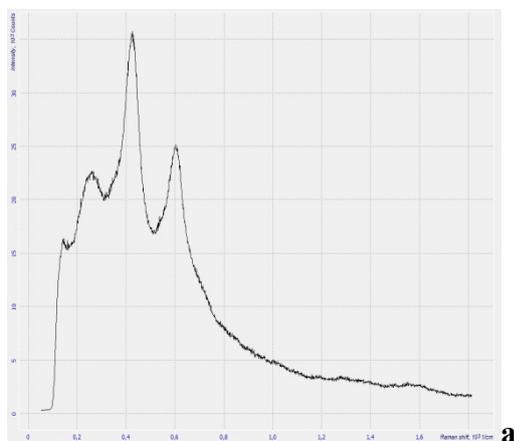


Рис.1. КР спектр НЧ «аморфного» TiO_2 (а) и зависимость степени фоторазложения метилового оранжевого красителя от длительности УФ-облучения (б)

Из рис.1б видно, что фотоактивность порошка TiO_2 с добавкой золота существенно выше, чем у контрольного образца и образца с медью. Однако для бикомпонентного модификатора AuCu с 25 ат.% меди активность такая же, как и у Au-TiO_2 , что показывает возможность уменьшения содержания золота без снижения активности. Аналогичный промотирующий эффект добавки золота был получен и при изучении кинетики фоторазложения красителя метиленового синего.

Введение золота увеличивает кислотность (электроноакцепторную способность) поверхности оксида титана как в виде анатаза, так и в псевдоаморфном состоянии.

Также были протестированы в фоторазложении красителей образцы в виде пленок. Их активность относили к единице поверхности в отличие от порошков, для которых в опытах брали одинаковые навески. У пленок мы не обнаружили роста фотоактивности TiO_2 , модифицированного золотом и медью. Возможно эффект модификатора в случае пленочных образцов сильно зависит от способа введения М, что влияет на его локализацию.

Спектры поглощения прозрачных пленок Au-TiO_2 показали присутствие наночастиц золота. Положение максимумов поглощения плазмонных спектров НЧ Au зависели от количества и способа вводимого М.

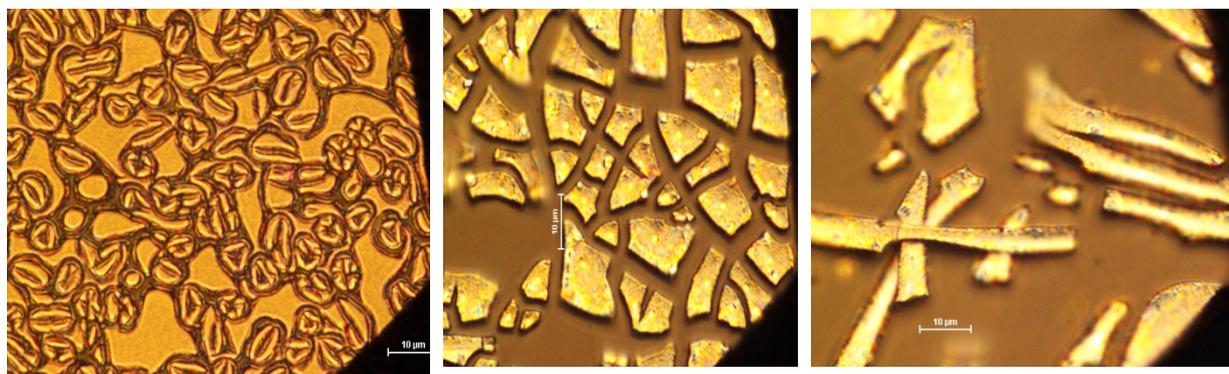


Рис.2. Морфология пленок TiO_2 .

Было установлено, что после термообработок и фотокатализа в водной среде сплошной слой пленки деформируется – образуются чешуйки и фрагменты вытянутой формы (рис.2). Этот результат согласуется с данными для оксидных пленок и на металлической подложке, полученными в работе [3]. Первичная текстура слоя зависит от режима вытягивания пленки.

Таким образом, в работе были проведены синтезы органогеля диоксида титана с введением модифицирующих добавок – элементов подгруппы меди и железа. Полученные на их основе пленки и порошки анализировались на фотокаталитическую активность в разложении красителей. Устойчивый промотирующий эффект показывают образцы с золотом, что согласуется с многочисленными литературными данными. Свойства диоксида титана, легированного никелем, кобальтом и железом ранее практически не анализировались. Следует отметить, что использование пленочных фотокатализаторов осложняет их разрушение при повышенных температурах и под воздействием водной среды.

Литература:

- [1] Trofimov N.S., Troyan D.V., Chechlova T.K., Mikhalenko I.I. Sviridov Readings. 2015.P. 47.
- [2] Май До Тхюи, Пылинина А.И., Михаленко И.И. // Журн. Физ. химии. 2015. Т. 89. С.1058.
- [3]. Irandish D.S., Sinara B.G., Jilio C.A., Archilles J.B.D. // Materials Research. 2011. V.14. N°3.

Синтез, изучение, применение термостойкого гидрофобного Pt-катализатора в реакции окисления водорода

Иванова Н.А., Морозова М.А., Пак Ю.С.

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

ivanovana.1989@mail.ru

Водородная проблематика традиционна для атомной и сопряженных с ней областей. Для всех объектов ядерной промышленности и энергетики, в которых в поле ионизирующего излучения находится вода или водные растворы, характерно образование водорода. Процессы, приводящие к наработке и накоплению радиолитического водорода, а также смеси водорода с кислородом, в различных технологических системах подробно описаны в работе [1]. Перечисленные проблемы приводят к необходимости создания специальных узлов окисления с целью снижения концентрации водорода ниже порога взрываемости. Функционирование ядерных установок неразрывно связано с образованием радиоактивных отходов (РАО) различного состава и фазового состояния. По отношению к водороду, речь идет в большей степени о жидкой воде и водяном паре, содержащих изотоп водорода тритий (Т). Задачи, направленные на переработку и сокращение объема тритированных РАО, описаны в работе [2]. Следует обратить внимание, что системы, применяемые для концентрирования и удаления трития, требуют окисления с высокой степенью эффективности широкого диапазона концентраций водорода в потоках.

Водород является топливом и легко воспламеняется в присутствии окислителей, однако пламенное горение является опасным и ненадежным, что исключает его применение в промышленных целях. Наиболее предпочтительным можно считать беспламенное горение водорода в смеси с кислородом или воздухом в присутствии катализаторов. Учитывая такую особенность протекания процесса, как высокий тепловой эффект реакции окисления (242 кДж/моль), необходимо обеспечить высокую термостойкость применяемых катализаторов и достаточные значения теплопередачи в системе катализатор – теплоноситель, что позволит поддерживать рабочую температуру реактора на заданном значении и предотвратить перегрев реакционной смеси и катализатора. Этого удастся добиться при прямом контакте теплоносителя (жидкой воды) и катализатора в объеме аппарата. Однако использование аппарата такой конструкции приводит к необходимости применения гидрофобных катализаторов, активные центры которых защищены от образования пленки жидкой воды на поверхности подложки, препятствующей диффузии реакционных газов и их активированию на металлических центрах катализатора. Можно выделить основные требования к катализаторам, необходимым для проведения процесса низкотемпературного окисления водорода (при температурах, не превышающих 100 °С) в аппаратах, предполагающих теплоотдачу от зерен катализатора к теплоносителю. Среди них, помимо традиционно достаточной активности, селективности, химической стойкости и механической прочности, необходимо выделить термостойкость и гидрофобность. Наибольших успехов в России при проведении процесса окисления водорода удалось добиться ученым, использовавшим изначально гидрофобный катализатор на органической основе типа Pt/СДВБ (сополимер стирола и дивинилбензола) [3]. Однако температура деформации данного катализатора мала, что становится проблемой при длительной эксплуатации в процессе окисления. Высокими значениями термостойкости обладают неорганические носители, применяемые для высокотемпературного окисления водорода

[4], но их поверхность гидрофильна и требует модификации с целью придания ей гидрофобных свойств.

В настоящей работе описана методика синтеза термостойкого гидрофобного Pt-катализатора на неорганической основе для реакции низкотемпературного окисления водорода. В качестве исходного был взят образец γ - Al_2O_3 , обладающий достаточно большой удельной поверхностью (200 – 300 м²/г) и относительно стабильный в интервале температур до 500–600°C, достоинства которого как носителя для платиновых катализаторов представлены в работе [4]. Затем была проведена модификация его поверхности составом на основе кремнийорганических соединений (полидиметилсилоксанов – ПДМС). Модифицированные образцы были изучены методами сканирующей электронной микроскопии, а также был проведен анализ удельной поверхности, пористости и определение элементного состава образцов. Полученные данные, при сравнении их со значениями для исходного образца, свидетельствуют об отсутствии влияния модификаторов на свойства подложки (вариации в пределах погрешности). Были определены также значения углов смачивания поверхности образцов, которые составили не менее 120° (гидрофобная поверхность) и температура деформации модифицированного слоя – не менее 300 °С. В результате модификации удалось добиться необходимых характеристик образцов носителя.

Модифицированные образцы носителя использовались для синтеза Pt-катализатора методом пропитки раствором хлорплатиновой кислоты с последующим восстановлением образцов в потоке водорода [3]. Были определены кинетические характеристики синтезированного катализатора в сравнении с другими марками, используемыми для реакции окисления водорода [4]. Полученная наблюдаемая константа активности составила 2 с⁻¹ (для образца с содержанием Pt 0,2 масс. % при температуре реактора 60 °С) и сопоставима со значениями для катализаторов типа Pt/СДВБ. Также была определена экспериментальная энергия активации (в интервале температур 30-100 °С), которая составила 15 кДж/моль, что характерно для катализаторов окисления водорода.

Последний блок экспериментов связан с испытаниями на эксергичность катализатора в низкотемпературном каталитическом конверторе водорода, конструкция которого предполагает контакт теплоносителя и катализатора. Ресурсные испытания в течение 60 часов показали стабильность исходных значений экспериментальной константы скорости реакции и сохранение гидрофобных свойств поверхности образцов. Надежность работы и высокие значения эффективности окисления позволили оптимизировать работу каталитического конвертора водорода на основе образца Pt/ Al_2O_3 (ПДМС). Основываясь на результатах проведенных испытаний, была разработана принципиальная схема узла окисления водорода, включающая конвертор водорода, загруженный исследованным катализатором. Рабочая температура установки около 60 °С.

Литература:

- [1] Бекман И.Н. //Ядерная индустрия. Курс лекций. Москва: МГУ им. М.В. Ломоносова. – 2005. – С.436-450.
- [2] Miller J.M., Celovsky S.L., Everatt A.E., Graham W.R.C., Tremblay J.R.R. Design and operational experience with a pilot-scale CECE detritiation process. // Fusion science and technology. – 2002. – № 41. – С.107-108
- [3] Никитин Д. М. //Разработка способа приготовления гидрофобного платинового катализатора изотопного обмена водорода с водой. Диссертация на соискание степени КХН. – Москва: РХТУ. – 2006. – 152 с.
- [4] Букин А.Н. Оптимизация процесса детритизации газов с относительной влажностью меньше 100% методом фазового изотопного обмена. Диссертация на соискание ученой степени КТН. – Москва, РХТУ, 2014. 159 с.

Синтез и стабилизация наноразмерных частиц катализаторов гидроконверсии в углеводородных средах

Кадиева М.Х., Догова Е.С., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
mkadieva@ips.ac.ru

В последние годы найдено новое решение проблемы переработки тяжелого нефтяного сырья в дистиллятные продукты, в основе которого лежит гидроконверсия (гидрокрекинг) тяжелого сырья с применением суспензий наноразмерных (ультрадисперсных) частиц катализатора. В качестве активной формы катализатора в таких процессах выступают сульфиды металлов (Mo, Ni, Co, Fe), формирующиеся из водорастворимых прекурсоров, путем их терморазложения и сульфидирования в углеводородной среде. Для перехода к промышленному катализу на наноразмерных частицах, образующих дисперсную систему с перерабатываемым сырьем, в настоящее время наиболее актуальны исследования в области синтеза концентрированных суспензий наноразмерных катализаторов для процессов переработки тяжелого нефтяного сырья [1-3].

Для эффективного применения на установках гидроконверсии тяжелого нефтяного сырья суспензии катализаторов должны удовлетворять ряду требований, в частности, размер частиц катализатора должен находиться в нанодиапазоне, суспензия катализатора должна быть относительно устойчива к агрегации и последующей седиментации, а также характеризоваться высоким содержанием катализатора в суспензии (более 5 % масс.) и высокой удельной активностью в процессе гидроконверсии. Прекурсор катализатора должен обладать возможностью регенерации.

Наиболее перспективным направлением исследований в области синтеза наноразмерных и ультрадисперсных катализаторов является синтез из обращенных эмульсий «водный раствора прекурсора катализатора/углеводородная фаза». Тяжелые фракции нефти и нефтяных остатков особенно интересны для использования в качестве углеводородной дисперсионной среды суспензии катализатора, благодаря содержанию в своем составе нативных поверхностно-активных веществ (асфальтенов, смол), предотвращающих агломерацию и последующее осаждение наночастиц [4].

Важной стороной исследований в области получения наноразмерных суспензий катализаторов гидроконверсии из обращенных эмульсий является рассмотрение закономерностей формирования эмульсий, особенностей их поведения в зависимости от способов приготовления, состава, условий дальнейшей обработки, приводящей к формированию твердых частиц катализаторов. В докладе представлены результаты исследования закономерностей формирования суспензий молибденсодержащих катализаторов в среде тяжелого нефтяного сырья, определено влияние основных параметров систем и условий обработки на свойства полученных суспензий катализаторов (размер, структура и морфология частиц, фазовый состав, стабильность).

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта: RFMEFI60716X0148.

Литература:

- [1] Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М., Кадиева М.Х. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 5. с. 327.
- [2] Хаджиев С.Н. // Наногетерогенный катализ. 2016. Т. 1. № 1. С. 3.
- [3] Bellussi G., Rispoli G., Molinari D., Landoni A., Pollesel P., Panariti N., Millini R., Montanari E. // Catal. Sci. Technol. 2013. V. 3. P. 176.
- [4] Khadzhiiev S.N., Khadiev Kh.M., Yampolskaya G.P., Khadieva M.Kh. // Adv. Colloid and Interface Science. 2013. V. 197-198. P. 132.

Влияние калия на процесс приготовления железо-нанесенных катализаторов Fe/Сибунит синтеза Фишера-Тропша

Казак В.О.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва
vladislavkazak@gmail.com*

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является наиболее привлекательным методом получения жидкого топлива и других полезных химических соединений из возобновляемых источников. [1] Железо, кобальт и рутений наиболее часто используются в качестве катализаторов СФТ. Однако железосодержащие катализаторы имеют ряд преимуществ: низкая стоимость, высокая активность в реакции водяного сдвига (что позволяет использовать синтез-газ с низким содержанием водорода), высокая устойчивость к каталитическим ядам. [2, 3]

Калий относится к наиболее распространенным химическим промоторам для промышленных железосодержащих катализаторов СФТ. Считается, что калий усиливает хемосорбцию СО и подавляет хемосорбцию Н₂ за счет электронно-донорных свойств иона калия. [4] Промотирующая роль калия в процессе приготовления Fe-нанесенных катализаторов является предметом дискуссий.

В настоящей работе был исследован процесс приготовления железо-нанесенных катализаторов и изучено влияние калия на происходящие при этом процессы. Показано, что добавка калия заметно уменьшает скорость и увеличивает температуру разложения нитрата железа. Установлено также, что в процессе разложения преимущественно образуется магнетит Fe₃O₄, а его доля увеличивается с увеличением содержания калия.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-03-00215а.

Литература:

- [1] Yoon S.J., Choi Y.C., Son Y.I., Lee S.H., Lee J.G. // *Bioresource Technology*. 2010. Т. 101. С. 1227.
- [2] Bartholomew C.H., Bowman R.M. // *Appl. Catal. A*. 1985. Т. 15. С. 59.
- [3] Jothimurugesan K., Goodwin J.G., Gangwal S.K., Spivey J.J. // *Catal. Today*. 2000. Т. 58. С. 335.
- [4] Pendyala V.R.R., Graham U.M., Jacobs G., Hamdeh H.H., Davis B.H. // *Catal. Lett*. 2014. Т. 144. С. 1704.

Катализаторы роста многослойных углеродных нанотрубок на основе бикомпонентных Fe-Mo и Co-Mo систем, полученных методом Пикини

Казакова М.А.^{1,2}, Бокова-Сирош С.Н.^{3,4}, Ищенко А.В.^{1,2}, Красников Д.В.^{1,2},
Образцова Е.Д.³, Кузнецов В.Л.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет (НГУ), Новосибирск

3 - Институт общей физики им. А.М. Прохорова, Москва

4 - Национальный исследовательский ядерный университет (МИФИ), Москва
mas@analysis.ru

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), за счет своих уникальных физико-химических свойств, а также благодаря возможности масштабирования их производства, являются одним из ключевых компонентов при разработке новых материалов и устройств. Наиболее широко МУНТ используются для получения композитных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе полимерных, металлических и оксидных матриц. При этом свойства композиционных материалов существенно зависят от структуры и морфологии, используемых углеродных нанотрубок, а также от степени их чистоты и дефектности. В настоящий момент наиболее распространенным методом получения МУНТ является метод каталитического химического осаждения из газовой фазы (CCVD). Однако, несмотря на то, что в мире используется более 2 тысяч тонн углеродных нанотрубок в год, задача получения высокочистых МУНТ с определенными свойствами и низкой стоимостью остается актуальной. Это связано с тем, что метод CCVD приводит к получению низкокачественных МУНТ с достаточно высокой степенью дефектности, содержащих примеси катализаторов и аморфного углерода. Также, следует отметить, что за счет высокой дефектности МУНТ ухудшаются их свойства, в том числе механическая прочность, электро- и теплопроводность. Известно, что свойства МУНТ, прежде всего, определяются составом, структурой и способом активации катализатора, на котором происходит их рост. Разработка методов приготовления активных и селективных катализаторов, а также детальное исследование стадии формирования частиц активного компонента катализаторов различного состава в реакционной среде и выявление зависимости свойств МУНТ от свойств используемых катализаторов позволят получать МУНТ с заданными структурными характеристиками (распределением по диаметру, числу слоев, длине, а также дефектности).

Целью данной работы является изучение особенностей формирования и активации Fe-Mo и Co-Mo катализаторов для синтеза многослойных углеродных нанотрубок непосредственно в условиях синтеза.

Набор бикомпонентных катализаторов, где в роли активного компонента выступают металлы Fe или Co и Mo, а в качестве носителя - Al_2O_3 был приготовлен методом полимеризованных комплексных предшественников (метод Пикини). Содержание металлов активного компонента варьировалось в интервале 30-70 мас. % по отношению к массе носителя. Кроме того, варьировалось атомное соотношение металлов (Fe:Mo и Co:Mo) для оптимизации состава катализаторов. Были приготовлены образцы Fe-Mo и Co-Mo катализаторов с соотношениями металлов активного компонента (Fe:Mo и Co:Mo = 2:1-29:1). Синтез МУНТ осуществляли методом CCVD с использованием полученных катализаторов в кварцевом проточном реакторе. Для определения оптимальных условий синтеза МУНТ варьировали время и температуру реакции, а также концентрацию этилена в смеси с аргоном. Активность большинства катализаторов исследовали путем тестирования их в течение 15 минут

при $T = 680^{\circ}\text{C}$ и 50% этилена в реакционной смеси. Активацию катализатора проводили непосредственно в реакционной среде. Характер активного компонента катализаторов и МУНТ, выращенных на их основе были изучены с помощью комплекса физических методов: РФЛА, БЭТ, РФЭС, *in situ* РФА, ПЭМ, КР.

Выявлены факторы, определяющие активность и селективность полученных модельных Fe-Mo и Co-Mo катализаторов синтеза МУНТ. Методом *in-situ* РФА было исследовано формирование частиц активного компонента Fe-Mo катализаторов в процессе роста МУНТ. Показано, что сформированные частицы представляют собой Fe-Mo сплав (Fe_2Mo), при этом сплавные частицы сохраняют кристаллическую структуру в процессе роста МУНТ. Данный результат был получен в случае образца, содержащего наибольшее количество Mo (Fe-Mo с соотношением Fe:Mo = 2:1), при других соотношения металлов активного компонента Mo находится в рентгеноаморфном состоянии. Установлено, что наиболее активные катализаторы синтеза МУНТ содержат 40 мас. % металлов активного компонента при соотношениях (Fe:Mo и Co:Mo = 16:1).

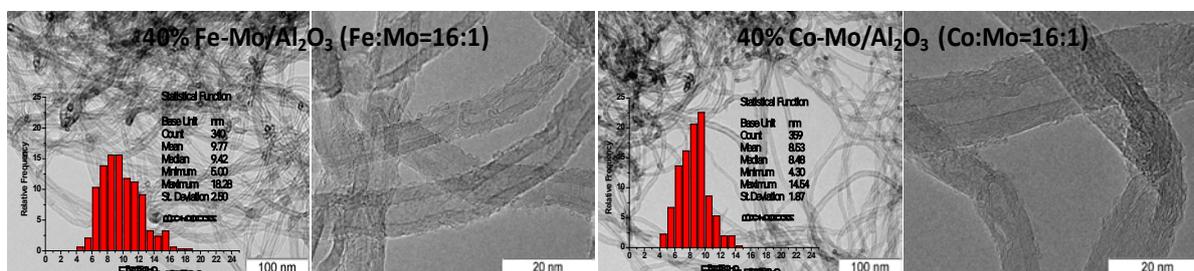


Рисунок 1. ПЭМ изображения МУНТ, полученных на основе Fe-Mo и Co-Mo катализаторов с содержанием активного компонента 40 мас. % и соотношением металлов (16:1).

Исследование структуры МУНТ было проведено методами комбинационного рассеяния света и ПЭМ. Было показано, что добавление Mo в состав Fe-Mo не влияет на структуру полученных МУНТ. В случае МУНТ, полученных с использованием Co-Mo катализаторов добавление Mo приводит к небольшому снижению каталитической активности. Однако варьирование соотношения металлов активного компонента Co:Mo позволяет получить МУНТ с различными параметрами (степень дефектности уменьшается при увеличении содержания активного компонента с 30 до 60 мас.% при соотношении металлов 16:1, а при соотношении Co:Mo=2:1 были получены МУНТ с меньшим значением среднего внутреннего диаметра равным 2-3 нм, тогда как при других соотношениях оно составляет 4-5 нм).

Показана возможность получения МУНТ с определенными структурными характеристиками (диаметр, число слоев), узким распределением по диаметрам и относительно низкой степенью дефектности путем использования Fe-Mo и Co-Mo катализаторов с варьируемыми содержанием и соотношением металлов активного компонента.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60046 мол_а_дк»

Исследование генезиса поверхности высокопористого ячеистого материала в процессе электрохимического синтеза

Киргизов А.Ю., Ильясов И.Р., Ласкин А.И., Ламберов А.А.

Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

alexey.kirgizov@yandex.ru

Применяемые в промышленных процессах гидрирования зернистые катализаторы с нерегулярным слоем в виде сфер, цилиндров или других геометрических форм характеризуются неудовлетворительным переносом тепла и реагентов с диффузионными ограничениями, связанными с расположением активного компонента в глубине гранулы носителя.

В связи с этим, дальнейшее развитие каталитических систем привело к изменению их геометрии и формы в виде регулярных блочных сотовых и сетчатых структур. К блочным катализаторам относят также высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ), представляющих собой пространственный каркас, образованный системой ячеек и имеющие в своей структуре множество пор и каналов, позволяющих улучшить радиальное перемешивание, увеличить теплоперенос, уменьшить гидравлическое сопротивление в слое катализатора.

Исходной матрицей при синтезе ВПЯМ является открытоячеистый пенополиуретан. В процессе синтеза производится дублирование исходной матрицы с последующим ее удалением при отжиге.

В работе была использована электрохимическая технология синтеза с использованием методики металлизации плоского диэлектрика, включающая основные стадии: подготовка (травление щелочью) поверхности диэлектрика, последовательная обработка подготовленной поверхности соединениями олова (II) и палладия (активация) поверхности диэлектрика, получение металлического электропроводного подслоя на активированной поверхности диэлектрика, нанесения гальванического покрытия поверх токопроводящего слоя.

Для повышения адгезии между наносимым гидроксидом алюминия и поверхностью пеноникеля, дополнительно была проведена оптимизация по созданию равномерной дефектности перемычек никелевого ВПЯМ. При этом было выбрано два метода:

- метод анодного растворения с изменениями силы тока или концентрации хлорид-анионов при прочих равных условиях;
- метод включения в состав никелевого покрытия частиц корунда.

На заключительном этапе производили кристаллизацию гидроксида алюминия на поверхности никелевого ВПЯМ с последующим переводом его в необходимую модификацию оксида алюминия при термической обработке.

Разработка высокоэффективной и стабильной каталитической системы газофазного нитрования бензола

Коскин А.П.¹, Габова Н.Е.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

koskin@catalysis.ru

Промышленный синтез нитробензола (мировое производство более 5 млн т/год) осуществляют в жидкофазном режиме смесью азотных и серных кислот. Серная кислота не расходуется в реакции, однако дезактивируется реакционной водой и, таким образом, нуждается в концентрировании. Данная стадия требует значительных энергетических затрат и сопряжена с проблемами охраны окружающей среды. В качестве альтернативы нитрованию с использованием кислотных смесей разрабатываются гетерогенно-каталитические способы нитрования на твердо-кислотных катализаторах, как в жидкофазном, так и в газофазном режиме [1-3]. Преимуществом газофазного нитрования ароматических соединений является исключение стадии отделения продукта реакции от катализатора смеси и существенное повышение селективности образования монозамещенного продукта нитрования.

Ранее нами исследовалось влияние реакционных условий (температуры, потоков субстратов и др.) на конверсию субстратов и производительность процесса [4-5]. Были подобраны условия обеспечивающие практически полную конверсию нитрующего агента (азотной кислоты), что существенно упрощает выделение целевого нитропродукта. Целью данной работы являлось изучение эффективности и стабильности широкого круга каталитических систем. Необходимость данного исследования обусловлена тем, что ранее тестирование различных систем проводилось в неидентичных условиях, что затрудняет сравнительный анализ и подбор наиболее эффективного катализатора. В ходе работы, были синтезированы и протестированы, как ранее апробированные системы (бинарные оксиды с содержанием MoO_3 , WO_3 ; сульфатированные оксиды; цеолиты морденит, бета, ZSM5, ZSM12, Y; и модифицированные глины) [1-3], так и твердо-кислотные системы, ранее не исследованные в данной реакции ($\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MO}_x$, SnO_2/MO_x , Nafion/ MO_x и др.).

Синтезированные каталитические системы исследовались методами ТПД-аммиака, ИК спектроскопии и ЭПР с использованием спиновых зондов, с целью установления концентраций бренstedовских и льюисовских кислотных центров, а также методами ВЕТ, РФС, РФА и электронной микроскопией. Каталитическая активность и стабильность образцов тестировалась по отработанной ранее методике [4-5]. Реактор газофазного нитрования бензола состоял из трех последовательно соединенных секций (1 – испаритель, снабженный жидкостными линиями ароматического субстрата, водного раствора азотной кислоты и линией инертного газа (азот); 2 – термостатируемый проточный реактор (материал пирексовое стекло; длина 10 см, внутренний диаметр – 8 мм) с навеской катализатора (2 г, фракция 0.25-0.5 мм); 3 – секция конденсации реакционной смеси (0°C)). Конверсию бензола анализировали газохроматографически (Кристалл-2000М).

В ходе работы, было показано, что начальная каталитическая активность образцов зависит от суммарной концентрации поверхностных льюисовских и бренstedовских кислотных центров. Ряд каталитических систем подвержен необратимой дезактивации (в частности, система $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$, в результате вымывания активных центров; системы $\text{MO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ и сульфатированные углеродные материалы, в результате деградации носителя потоком реакционной смеси). Для регенерации каталитической активности

С2 СД-13

цеолитов (ZSM5, Y, бета) требовалась выгрузка катализатора из реактора. Анализ отработанных образцов ZSM-5 (экстрагирование примесей с поверхности катализатора, с последующим хроматомасс-спектрометрическим анализом экстракта) показал, что активные центры блокируются высококипящими продуктами реакции (нитробензол и побочными (300-700 ppm) нитрофенолами). Среди наиболее эффективных и устойчивых к дезактивации каталитических систем наибольшей стабильностью в потоке реакционной смеси обладали системы 20 вес. % $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ и 15 вес. % $\text{Nafion}/\text{SiO}_2$. Было показано, что их каталитическая активность может быть восстановлена без выгрузки катализатора из проточного реактора при продувке каталитического слоя газовым потоком бензол/вода (рис.1).

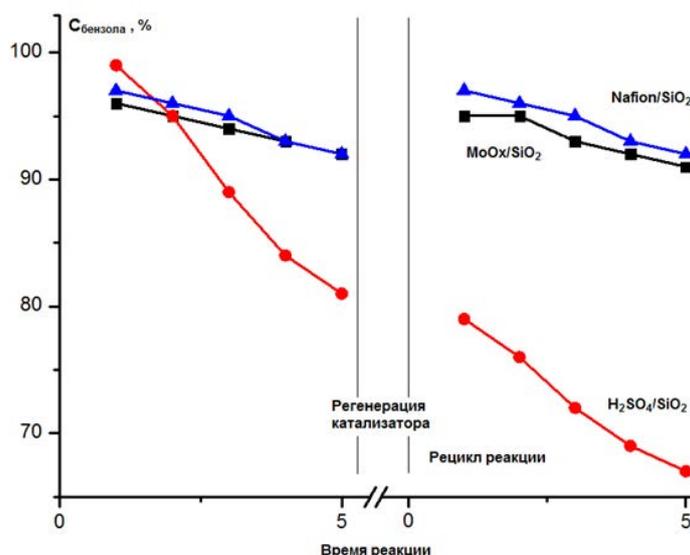


Рис.1. Зависимость конверсии бензола в процессе газофазного нитрования от времени реакции, в присутствии 15 вес. % $\text{Nafion}/\text{SiO}_2$ (\blacktriangle), 20 вес. % $\text{MoO}_x/\text{SiO}_2$ (\blacksquare), 20 вес. % $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ (\bullet). Условия реакции: весовая скорость потоков бензола и азотной кислоты (68%) 1.42 г/(г_{кат}ч) и 0.87 г/(г_{кат}ч), соответственно, температура реакции 160°C. Регенерация без выгрузки катализатора: продувка каталитического слоя газовым потоком бензол/вода (1:1 об.) при 200°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-10740).

Литература:

- [1] Грейш А.А. // Рос. Хим. Ж., 2004, Т. 48, С. 92-104.
- [2] Sreedhar I., Singh M., Raghavan K.V. // Catal. Sci. Technol., 2013, V. 3, pp. 2499-2507.
- [3] Koskin A.P., Kenzhin R.M., Vedyagin A.A., Mishakov I.V. // Cat. Comm., 2014, V. 53, pp. 83-86.
- [4] Коскин А.П., Толстихина Д.В. // Доклады Академии наук Высшей школы Российской Федерации, 2016, Т. 32. С. 22-32.
- [5] Koskin A.P., Mishakov I.V., Vedyagin A.A. // Resource-Efficient Technologies, 2016, V. 2, pp. 118-125.

Получение наноразмерного фотокатализатора Bi_2WO_6 со структурой фаз Ауривиллиуса

Крашенинникова О.В., Сыров Е.В., Князев А.В., Буланов Е.Н.

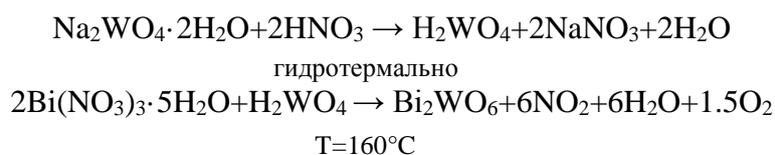
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород
okkraska@gmail.com*

Висмутсодержащие слоистые перовскиты, впервые описанные Ауривиллиусом, привлекают все большее внимание исследователей. Химический состав фаз Ауривиллиуса описывается общей формулой $\text{A}_{m-1}\text{Bi}_2\text{V}_m\text{O}_{3m+3}$. Структура данных соединений представляет собой чередование флюоритоподобных слоев $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ и перовскитоподобных блоков $[\text{A}_{m-1}\text{V}_m\text{O}_{3m+1}]^{2-}$. Величина m принимает значения от 1 до 5 и соответствует количеству октаэдров VO_6 , формирующих перовскитный блок, в пустотах между которыми могут находиться атомы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Ln^{3+} ($\text{KЧ}_A > 6$), а в качестве V обычно выступают переходные элементы с октаэдрической координацией ($\text{KЧ}_B = 6$)^[1].

Среди фаз Ауривиллиуса Bi_2WO_6 является одним из простейших представителей семейства ($m = 1$) с относительно узкой величиной запрещенной зоны (2,7 эВ)^[2]. Интерес к этому соединению обусловлен возможностью использования его в качестве катализатора разложения таких загрязнителей, как ацетальдегид и хлороформ, под действием видимого света. Bi_2WO_6 демонстрирует множество преимуществ в качестве фотокатализатора: высокая активность, стабильные свойства и т.д., которые обусловлены структурной особенностью фазы – октаэдрами VO_6 , заключенными между слоями $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$. Эта особенность приводит к быстрому разделению электронов и дырок, сгенерированных излучением, что препятствует их рекомбинации.

Известно, что фотокаталитическая способность напрямую зависит от удельной площади поверхности вещества. Наиболее развитой поверхностью обладают наноразмерные структуры данного соединения.

Методом гидротермального синтеза при различных условиях нами получены образцы наночастиц Bi_2WO_6 различной формы:



Наноразмерные суперструктуры могут принимать различные формы в зависимости от условий их получения. В ходе работы при различных значениях pH нами получены: нанопластины Bi_2WO_6 при pH=1, цветочно-подобные суперструктуры при pH=7 и частицы кристаллов Bi_2WO_6 при pH=12. Наибольший интерес представляют цветочно-подобные суперструктуры, так как отличаются высокой адсорбционной и фотокаталитической способностью за счет большой удельной площади поверхности.

Получение наноразмерных структур было косвенно обнаружено по уширению пиков рентгенограммы, а затем подтверждено с помощью электронного растрового микроскопа.

Для увеличения каталитической способности, Bi_2WO_6 допируют металлическими сокатализаторами, такими как Au, Ag, Pt; или совмещают с подложками из полупроводниковых катализаторов, таких, как TiO_2 , ZnO, AgBr, Ag_3PO_4 , BiVO_4 .

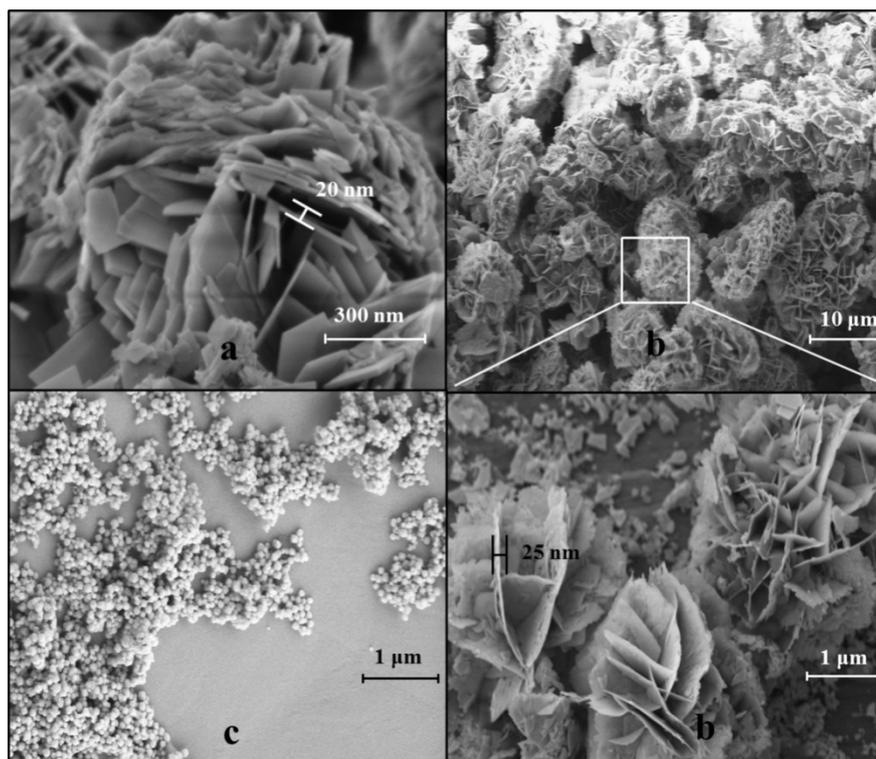


Рис.1. Результаты электронной растровой микроскопии: изображения наноструктур соединения Bi_2WO_6 , полученных при $\text{pH}=1;7;12$ (a, b, c соответственно)

Предположительный механизм разделения зарядов и фотокаталитического процесса таков: под воздействием солнечных лучей или их искусственной симуляции, частицы Bi_2WO_6 могут поглощать видимый свет с образованием дырки, которая переходит в валентную зону подложки. В то же время, частица подложки может поглощать ультрафиолет с образованием электронов, переходящих в свою очередь в зону проводимости Bi_2WO_6 . Взаимодействие вещества и подложки не только расширяет спектр поглощенного излучения, но также увеличивает эффективность разделения электронов и дырок, что улучшает фотокаталитическую способность. Дырки, сгенерированные излучением, могут как напрямую разлагать органические вещества, так и взаимодействовать с водой, образуя гидроксил – радикал $\cdot\text{OH}$, также разлагающий органические молекулы^[3].

Таким образом, методом гидротермального синтеза получены наночастицы фазы Ауривиллиуса Bi_2WO_6 различной морфологии, которая была определена методом растровой электронной микроскопии. Получение частиц заданной морфологии – важный этап создания эффективного фотокатализатора.

Литература:

- [1] Александров К.С., Безносиков Б.В. Перовскиты. Настоящее и будущее. (Многообразие фаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений). Новосибирск. Издательство СО РАН. 2004. с. 139-142.
- [2] Wang X., Zhou Y., Zhang Y. Monolayered Bi_2WO_6 nanosheets mimicking heterojunction interface with open surfaces for photocatalysis// Nature Communications. 2015. V.6. P.8340.
- [3] Zhua Y., Wang Y., Ling Q. Enhancement of full-spectrum photocatalytic activity over $\text{BiPO}_4/\text{Bi}_2\text{WO}_6$ composites// Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 200. P. 222-229.

Управление текстурными характеристиками сферических гранул на основе оксида алюминия получаемых дисковым (тарельчатым) гранулированием продуктов термохимической активации гидраргиллита

Кругляков В.Ю., Исупова Л.А., Глазырин А.В., Данилевич В.В.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск,
krugl@catalysis.ru*

Простой и удобный метод тарельчатого гранулирования заключается в образовании сферических гранул из равномерно смоченных частиц порошка и/или в наслаивании сухих частиц на смоченные зародыши (центры гранулообразования) при вращении увлажненного порошка в грануляторе. Процесс обусловлен капиллярно-адсорбционными силами сцепления частиц, вызванных действием отрицательного гидростатического давления жидкости в порах (капиллярах) и натяжением пленок в месте контакта, последующем уплотнении, вызванном силами взаимодействия между частицами в плотном динамическом слое. Диаметр сферических гранул зависит от угла наклона оси гранулятора, частоты вращения диска и влажности порошка [1]. Впервые технология получения сферического оксида алюминия методом окатывания порошков флаш-продукта была создана фирмой Rhone Poulenc (Франция) [2]. В нашей стране технология была разработана в лаборатории дегидрирования ИК СО РАН и освоена на Щелковском катализаторном заводе (ЗАО ЩКЗ) [3]. Полученные окатыванием гранулы оксиды алюминия используются, например, как адсорбенты-осушители, катализаторы процессов Клауса и Сульфрен, как носители катализаторов очистки отработанных газов в системах нейтрализации ДВС, газовых выбросов предприятий, в производстве красок и полимеров, в процессах нефтепереработки и др., предъявляющих к текстуре гранул различные требования. На текстурные характеристики гранул влияют технологические параметры (скорость вращения, время окатывания, диаметр и угол наклона тарели, и т.д.), свойства материала (химический, фазовый состав и дисперсность сырья, природа электролита и добавок, их количество), стадии последующей обработки сформованных гранул (температура, атмосфера и условия термической обработки).

Однако до настоящего времени в литературе не представлены данные о влиянии исходного сырья (продуктов термохимической активации гидраргиллита и используемых для увлажнения электролитов), определяющих процессы смачивания и формирования гранул, о влиянии выгорающих добавок и условий термообработки на структурно-механические свойства гранул, что важно для различных практических приложений.

Поэтому задачами исследования является изучение влияния природы исходного сырья, выгорающих добавок, а также условий термообработки на структурно-механические свойства получаемых сферических гранул оксида алюминия.

В качестве исходного сырья использовали продукт термохимической активации гидраргиллита (ТХА ГГ), выпускаемый в промышленном масштабе, либо продукт центробежной термохимической активации гидраргиллита (ЦТА ГГ) [4]. Гранулировали порошки со средним размером частиц 15-20 мкм при влажности около 20% в течение 30 мин [3]. Для увлажнения использовали воду, водные растворы NaOH (10 масс. %) или спирта этилового (15 масс. %). Для управления текстурой вводили выгорающие добавки - уголь БАУ-А, муку древесную, крахмал. Гранулы сушили на воздухе и прокаливали в токе воздуха при температурах 420-550⁰С.

Показано, что приготовленные в одинаковых условиях гранулы из продуктов ЦТА ГГ и ТХА ГГ, при близких значениях механической прочности (0,51 и 0,66 МПа) и

С2 СД-15

объеме мезопор (0,30 и 0,29 см³/г) отличаются общим объемом пор (0,38 и 0,31 см³/г) и удельной поверхностью (299 и 269 м²/г) за счет различий в объеме микро пор. Этот показатель для образца из продукта ЦТА составил 0,13 см³/г, в образце из продукта ТХА микропоры практически отсутствуют. Поэтому насыпная плотность образцов из продуктов ЦТА и ТХА составила 0,706 и 0,725 г/см³ соответственно.

Применение для увлажнения раствора NaOH приводит к заметному увеличению удельной поверхности и прочности гранул (например, 340 м²/г и 0,88 МПа для продукта ЦТА ГГ). Использование раствора С₂Н₅ОН также способствует увеличению удельной поверхности, однако при этом заметно снижается прочность гранул (например, для продукта ТХА 324 м²/г и 0,45 МПа). При этом образцы имеют близкий суммарный объем пор (для продукта ЦТА 0,39 из NaOH и 0,41 см³/г из С₂Н₅ОН), однако объем мезопор в образце с NaOH почти вдвое меньше, чем с С₂Н₅ОН (0,16 и 0,31 см³/г), что объясняет наблюдаемые различия в прочности. Наблюдается разница в объеме микропор (0,21 из NaOH и 0,05 из С₂Н₅ОН см³/г). Насыпная плотность образцов, например, из ЦТА продукта составляет 0,738 с NaOH и 0,718 г/см³ с С₂Н₅ОН.

Применение выгорающих добавок - древесной муки или активированного угля - способствует снижению насыпной плотности почти на 10 % для обоих продуктов (например, из ТХА до 0,645 г/см³) за счет увеличения объема мезопор (до 0,42 см³/г), при этом несколько снижается механическая прочность.

Повышение температуры термообработки образцов без добавок в интервале 420÷550⁰С (выбор обусловлен температурой разложения гидроксидных фаз и минимизацией процессов спекания) не приводит к заметному изменению удельной поверхности и суммарного объема пор. Объем микропор изменяется через максимум для прокаленных при 500⁰С образцов без добавок и с NaOH из продукта ЦТА ГГ. Прочность гранул с обоими электролитами максимальна после прокаливания при 500⁰С, а образцов без добавок при 550⁰С, независимо от продукта.

По результатам исследования определены условия приготовления сферических гранул смешанного фазового состава ($\gamma + \chi$) - Al₂O₃ с насыпной плотностью 0,645 - 0,738 г/см³, объемом мезопор 0,16 – 0,42 см³/г, общим объемом пор 0,31-0,44 см³/г и механической прочностью 0,19 - 0,88 МПа. Образцы, полученные с выгорающими добавками, можно использовать в качестве катализатора процесса Клауса с пониженной насыпной плотностью. Применение этих катализаторов позволит при прежних объемах загрузки обеспечить повышение степени извлечения серы на промышленных установках. Образцы с высоким объемом микропор из ТХА и ЦТА ГГ без добавок со статической емкостью ~21 г Н₂О/100 г адсорбента при относительной влажности 60%, и динамической емкостью до 19 г Н₂О/100 г адсорбента можно использовать как высокоэффективный осушитель.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО России (проект V.44.2.5)

Литература:

- [1] Классен П.В., Гришаев И.Г. Основы техники гранулирования. М.: Химия, 1992. Глава II. С. 42.
- [2] Rhone Poulenc US patent 2,915,365 (1959)
- [3] Золотовский Б.П., Буянов Р.А., и др. // Научные основы приготовления катализаторов. Новосибирск, 1990, С. 108-118.
- [4] Получение оксидов алюминия на основе продуктов быстрого терморазложения гидрагиллита в центробежном флэш-реакторе. 1. Физико-химические свойства продуктов центробежной термоактивации гидрагиллита / Ю.Ю. Ташашев, Э.М. Мороз, Л.А. Исупова, А.С. Иванова, Г.С. Литвак, Ю.И. Амосов, Н.А. Рудина, А.Н. Шмаков, А. Г. Степанов, И.В. Харина, Е.В.Кулько, В.В. Данилевич, В.А. Балашов, В.Ю. Кругляков, И.А. Золотарский, В.Н. Пармон // Кинетика и катализ. – 2007. – т.48.-№1. – С. 161-170

Катализаторы Au/M_xCe_{1-x}O₂, где Au – Mn, Sn, Zr, Pr, для низкотемпературной конверсии монооксида углерода

Либерман Е.Ю.¹, Цодиков М.В.², Наумкин А.В.³, Михайличенко А.И.¹

1 - РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

2 - ИХХС РАН им. А.В. Топчиева, Москва

3 - ИХЭОС РАН им. А.Н. Несмеянова, Москва

el-liberman@mail.ru

Наночастицы Au, нанесенные на высокодисперсные оксиды d- и f-элементов, являются перспективными катализаторами низкотемпературного окисления CO, селективного окисления CO в потоке водорода, удаления хлорорганических производных при очистке воды и др. Наиболее высокая каталитическая активность характерна для материалов, в которых используются наночастицы золота размером до 5 нм, а в качестве носителя - оксиды металлов (TiO₂, Fe₂O₃, CeO₂, Co₃O₄). Наибольший интерес представляют твердые растворы на основе кубической решетки диоксида церия, отличительной особенностью которых является высокодефектная структура, формирующаяся за счет внедрения других ионов (Zr⁴⁺, La³⁺, Ti⁴⁺, Pr³⁺ и т.д.).

Синтез высокодисперсных твердых растворов на основе кристаллической решетки диоксида церия проводили методом соосаждения с последующим термолизом при 500-600° С в течение 2-х часов. Нанесение наночастиц золота проводили методом DP. В качестве предшественника использовали раствор тетрахлороаурата водорода HAuCl₄. Носитель помещали в раствор карбоната аммония, предварительно нагретого до температуры 70°С. Затем медленно приливали раствор HAuCl₄. Значение pH поддерживали на уровне 8. По окончании эксперимента смесь выдерживали в течение 1 часа. Затем осадок отфильтровывали, промывали горячей водой до отрицательной реакции на Cl⁻, сушили при температуре 90°С в течение 20 часов, прокаливали в зависимости от условий эксперимента при температуре 200 и 400°С в течение 2 часов.

Проведены исследования методом рентгеновской дифракции, РФЛА, ISP-MS, РФЭС, ПЭМВР, низкотемпературной адсорбции азота. Каталитическую активность полученных образцов в реакции окисления CO исследовали проточным методом. Модельная газовая смесь имела следующий состав (об.%): CO – 2,0; O₂ – 10,0; N₂ – баланс. Определение концентраций CO, CO₂ и O₂ проводили газохроматографическим методом. Скорость газовой смеси составляла 12000 ч⁻¹.

Показано, что для синтезированных образцов, содержание в которых Au составляло 1 мас.%, характерна достаточно высокая активность в реакции конверсии CO. Средний размер наночастиц составляет 2-4 нм. Золото присутствует в виде трех состояний: Au⁰, Au⁺ и Au³⁺. При использовании в качестве носителей CeO₂, Pr_{0.1}Zr_{0.18}Ce_{0.72}O₂, SnO-CeO₂ активность образцов практически одинакова. Наиболее высокая активность наблюдалась для Au/MnO_x-CeO₂, что, по-видимому, поливалентным состоянием ионов Mn: Mn²⁺, Mn³⁺ и Mn⁴⁺. Показано что образцы, не прошедшие термическую обработку, проявляют наиболее высокую каталитическую активность, что связано с более высоким содержанием Au³⁺, Mn³⁺ и слабосвязанных форм кислорода в приповерхностном слое катализатора.

Гидротермально-микроволновой синтез и использование в катализе цеолитов MFI и микро-мезопористого MFI/MCM-41

Дедов А.Г.¹, Локтев А.С.¹, Караваев А.А.¹, Исаева Е.А.¹, Левченко Д.А.¹, Маркин С.В.¹, Толпина М.Д.¹, Иванов В.К.², Моисеев И.И.¹

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

2 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
genchem@gubkin.ru

Синтез микро- и мезопористых неорганических материалов с использованием микроволнового воздействия привлекает возрастающее внимание исследователей [1,2]. Цель нашей работы - синтез гидротермально-микроволновым (ГМВ) методом цеолитов MFI с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃, а также микро-мезопористого композита MFI/MCM-41 и изучение их каталитических свойств. Водные растворы исходных реагентов подвергали микроволновой обработке при мощности микроволнового излучения 60 Вт в тефлоновых автоклавах объемом 100 мл с датчиками температуры и давления (микроволновая установка SpeedWave-4 ф. Berghof). Фазовый состав синтезированных цеолитов соответствует структурному типу MFI, (интенсивные пики при 2θ 7-10 и 22-25°), степень кристалличности 100%. Композит MFI/MCM-41 был синтезирован новым гидротермально-микроволновым битемпературным методом, [3]. Наличие фазы цеолита MFI в композите MFI/MCM-41 подтверждено характеристическими пиками при 2θ = 8-9° и 23-25°, а фазы MCM-41 - характеристическим пиком при 2θ = 2,5°. Использование ГМВ синтеза позволило сократить время кристаллизации MFI и MFI/MCM-41 до нескольких часов.

Синтезированные материалы и катализаторы на их основе были использованы для получения продуктов нефтехимии из сырья, альтернативного нефти. Конверсия смеси алканов C₃-C₄ на совместно промотированном 1% Zn и 1% Cr цеолите MFI, полученном ГМВ методом, позволила получить смесь ароматических углеводородов (преимущественно БТК) с выходом 68% в расчете на поданное сырьё (P=1 атм, 610 °С, 9=19с). Синтезированный ГМВ методом цеолит MFI модифицированный Zn и Cr в гидроконверсии рапсового масла (P=1 атм, W масла 3,0±0,5 г/г кат ч⁻¹, 600±10°С) позволяет получать ароматические соединения с выходом 45-48% мас. Синтезированный ГМВ методом композит MFI/MCM-41 в аналогичных условиях показал 100% конверсию рапсового масла и 40% выход бензиновой фракции, обогащенной ароматическими углеводородами. Этот же композит в конверсии изобутанола при 330°С показал выход жидких углеводородов, не содержащих аренов, 87% масс.

Полученные результаты позволяют считать разработанные катализаторы перспективными для расширения сырьевой базы нефтехимии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках выполнения базовой части государственного задания «Организация проведения научных исследований», анкета № 1422, проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 4.306.2014/К и РФФИ (грант 16-03-00273).

Литература:

- [1] Kitchen H.J., Vallance S.R., Kennedy J.L. et al. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1170.
[2] Meng X., Xiao F.-S. // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 1521.
[3] Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваев А.А., Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Тюменова С.И., Моисеев И.И. // Доклады Академии наук. 2016. Т. 468. № 5. С. 530.

Модификация поверхности как способ регулирования активности и селективности каталитических систем на основе скелетного никеля

Лукин М.В., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
luckmv@mail.ru

Каталитические технологии восстановления различных органических соединений являются структурообразующим и инновационным базисом в современной химической промышленности, нефтехимии и сопутствующих им секторах экономики России. Недаром количество работ, направленных на изучение и прогнозирование свойств каталитических систем, за последние десятилетия выросло в разы. Жидкофазная каталитическая гидрогенизация протекает в мягких условиях и наряду с экономией сырья и энергоресурсов позволяет тонко регулировать выход и повышать качество целевых продуктов. Для обеспечения селективной гидрогенизации соединений, содержащих различные функциональные группы, в том числе $-\text{NO}_2$ и $>\text{C}=\text{C}<$, присутствующие как в одном соединении, так и в смеси веществ, используемых в промышленности, необходимо создание теоретических основ целенаправленного регулирования свойств каталитических систем, прежде всего основанных на моделировании подобных гидрогенизационных процессов.

Целью работы является определение влияния модификации поверхности скелетного никеля на активность и устойчивость работы каталитической системы для жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты (ДЭМК), а также на селективность гидрирования их смеси.

В качестве основы каталитической системы был использован скелетный никелевый катализатор, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава (средний радиус частиц 4,8 мкм) гидроксидом натрия по известной методике [1]. Модификацию поверхности скелетного никеля проводили предварительной обработкой катализатора сульфидом натрия согласно [1] в растворах 2-пропанол-вода различного состава. Выбор сульфида натрия, в качестве вещества-модификатора, обусловлен его доказанной способностью не только блокировать активные центры скелетного никелевого катализатора [1], но и возможностью промотировать процессы жидкофазной гидрогенизации [1,2], что может быть связано как с перераспределением адсорбированного водорода по энергии связи металл-водород [2], так и увеличением удельной поверхности адсорбента-катализатора. Процесс гидрогенизации проводили статическим методом, в закрытой системе при интенсивном перемешивании жидкой фазы, исключая влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента. В качестве первого модельного вещества, содержащего двойную связь углерод-углерод, был выбран диэтиловый эфир малеиновой кислоты (ДЭМК), т.к. реакция восстановления данного соединения идет одностадийно, без образования побочных соединений. В качестве второго модельного соединения, содержащего нитрогруппу, был выбран 4-нитротолуол, кинетика гидрогенизации которого также достаточно хорошо изучена [3], а хроматографический анализ продуктов процесса гидрогенизации показал, что его селективность по 4-аминотолуолу в выбранных условиях превышает 95%, а нитрозосоединения в катализате не обнаруживаются. Исследованные процессы гидрогенизации, по органическому субстрату имели порядок близкий к нулевому, на протяжении всего времени реакции.

Для учета возможного влияния продукта гидрогенизации на активность катализатора в данных процессах были проведены серии опытов по гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК в присутствии 4-аминотолуола и диэтилового эфира янтарной кислоты (ДЭЯК). Проведенные эксперименты показали, что влияние

непосредственного продукта реакции сказывается в слабом промотирующем действии, а введение продукта гидрогенизации другого органического субстрата дезактивирует катализатор. Данные закономерности, скорее всего, объясняются изменением растворимости органических субстратов в сложных растворителях и перераспределением адсорбционных наноконплексов водород-металл [2].

Проведенный анализ данных малоуглового РСА скелетного никеля, в том числе модифицированного сульфидом натрия, в условиях, максимально приближенных к условиям проведения реакции гидрогенизации [3] показал, что сульфидирование скелетного никеля до концентрации 0,05 ммоль Na_2S /г Ni действительно уменьшает размеры гранул катализатора вызывая рост удельной поверхности катализатора и в большинстве случаев увеличивает каталитическую активность в реакции гидрогенизации 4-нитротолуола и ДЭМК. Дальнейшее повышение концентрации сульфида натрия блокирует активные центры поверхности и устья пор катализатора, что должно уменьшать каталитическую активность в этом химическом процессе.

Полученные изотермы адсорбции сульфид-иона на поверхности скелетного никеля из растворов 2-пропанол-вода состава 0,073, 0,191 и 0,68 м.д. спирта. показывают, что сульфид натрия, непосредственно не взаимодействуя с органическими субстратами, остается закрепленным на поверхности катализатора и после процессов жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола и диэтилового эфира малеиновой кислоты. На основе данных элементного анализа доказано, что увеличение концентрации 2-пропанола приводит к росту адсорбции сульфид-иона, а любой исследованный химический процесс с использованием катализатора увеличивает удельную поверхность скелетного никеля, тем самым, способствуя более полной адсорбции сульфид-иона из раствора.

В большинстве случаев, модификация поверхности сульфидом натрия до концентрации 0,05 ммоль Na_2S /г Ni увеличивает устойчивость работы каталитической системы в процессе гидрогенизации 4-нитротолуола и не оказывает существенного влияния на устойчивость работы катализатора в реакции восстановления ДЭМК. Это может быть объяснено синергетическим эффектом от адсорбционной деформации, приводящей к расколу гранул и росту удельной поверхности катализатора вследствие обработки катализатора сульфидом натрия, а также перераспределением форм адсорбированного водорода в сторону увеличения количества прочносвязанной β -формы водорода наиболее активной при гидрировании нитро-группы.

Формы представленных зависимостей и хроматографический анализ катализаторов позволили сделать вывод о том, что взаимодействие обоих органических субстратов с водородом идет параллельно. Однако, на начальном этапе преимущественно гидрируется 4-нитротолуол, а затем, в основном, гидрируется ДЭМК. Кроме того совместная гидрогенизация органических субстратов в одном опыте приводит к уменьшению наблюдаемого промотирующего эффекта от добавок сульфида натрия в реакции гидрогенизации 4-нитротолуола до уровня погрешности эксперимента и падении скорости гидрирования ДЭМК со ≈ 140 до ≈ 70 ммоль / (с·кг Ni). Предложены оптимальные условия каталитического гидрирования смеси, обеспечивающие максимально возможный выход как 4-аминотолуола, так и ДЭМК при их совместном присутствии в заданной системе.

Литература:

- [1] Лукин М.В., Прозоров Д.А., Улитин М.В., Вдовин Ю.А.//Кинетика и катализ.2013.т.54. № 4. с. 434/
- [2] Лукин М.В., Афинеевский А.В.Физикохимия поверхности и защита материалов. 2013. Т. 49. № 4. С. 429.
- [3] Осадчая Т.Ю., Ильин А.А., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Румянцев Р.Н., Лукин М.В. Изв. высших учебных заведений. Сер.: Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 2. С. 82.

Особенности пористой структуры нановолокнистого аэрогеля оксида алюминия в реакционной среде при крекинге пропана

Маркова Е.Б.^{1,2}, Красильникова О.К.², Шешко Т.Ф.¹, Серов Ю.М.¹

1 - Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», Москва

2 - Федеральное бюджетное учреждение Академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Москва
ebmarkova@gmail.com

Характер пористости адсорбентов и катализаторов имеет весьма большое значение, с точки зрения доступности пор для молекул адсорбируемых или катализируемых веществ. При этом, во время каталитических исследований на материалах такого рода, было показано, что при в процессе реакции происходит изменение каталитической активности, что свидетельствует об изменении пористой структуры нановолокнистого аэрогеля оксида алюминия [1-2]. В связи с этим, целью данной работы является изучение влияния условий реакционной среды на пористую структуру нановолокнистого аэрогеля оксида алюминия.

В качестве объектами исследования использовали нановолокнистый аэрогель оксида алюминия имеющий развитую удельную поверхность порядка 300 м²/г и низкую плотность 0,004 г/см³.

При нагревании в потоке инертного газа удельная поверхность уменьшается [3], что объясняется утолщением нанонитей оксида алюминия, а активация водородом приводит к постоянству удельной поверхности $S_{\text{ВЕТ}}$ исследованных образцов. Сравнивая между высокотемпературной обработкой в потоке инертного газа и реакционной среды пропана, следует отметить, что при обработке пропаном, происходит сперва небольшое уменьшение удельной поверхности при температуре обработки водородом 1000 К до 168.5 м²г⁻¹, а потом она начинает увеличиваться почти до исходной величины (таблица 1).

Таблица 1. Параметры пористой структуры

обработка	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	W_0 , см ³ /г; $S_{\text{Мик}}$, м ² /г	$W_{\text{ВН}}$, см ³ /г десорбция/адсорбция	$2x_0 \text{ max}$, нм
исходный	253,0	0.011/ 29.5	0.58/0.56	40
Атмосфера C ₃ H ₈ при 1000 К	168.5	0.011/ 22.0	0.43/0.42	30
Атмосфера C ₃ H ₈ при 1050 К	219.3	0.017/ 34.4	0.48/0.50	25
Атмосфера C ₃ H ₈ при 1150 К	223.3	0.017/ 33.5	0.50/0.49	20

Следует также отметить, что геометрические расчеты удельной поверхности трубок, свернутых из нитей нанокристаллического оксида алюминия диаметром 5 нм, имеющих согласно данным электронной микроскопии диаметр около 30 нм, показали величины близкие к экспериментально полученным (таблица 1). Изотермы адсорбции паров воды на нановолокнистых аэрогельных катализаторах в области очень низких относительных заполнений имеют выпуклый участок. Описание этих участков изотерм уравнением Ленгмюра позволяет определить число первичных адсорбционных центров (ПАЦ) для адсорбции молекул воды (таблица 2).

В начальной области относительных давлений адсорбция молекул воды происходит на кислородсодержащих поверхностных функциональных группах [4]. При

С2 СД-19

этом наличие неких кислородных комплексов не влияет на полярность поверхности катализатора и не увеличивает адсорбцию паров воды [5].

Таблица 2. Характеристика поверхности методом адсорбции воды

Образец	Адсорбционная емкость, ммоль/г	Число ПАЦ, ммоль/г	Среднее число молекул в кластере	Удельная адсорбционная емкость, мкмоль/м ²
Al ₂ O ₃	19,678	0,305	64	78
Al ₂ O ₃ -1200 К	19,331	0,383	51	13
Al ₂ O ₃ /снх-1150 К	16,953	0,262	65	76

Полученные данные показывают, что в восстановительной атмосфере пропана происходит падение количества ПАЦ, чего нельзя сказать при термической обработке на воздухе.

Оценку энергии связи, прочно адсорбированного пропана с нановолокнистым оксидом алюминия определяли по методу десорбции в вакууме, описанному в [6], эти величины практически совпадают с энергией связи «адсорбат-адсорбент».

Количество молекул, десорбированных при каждой температуре находили из соотношения

$$N = kp, \text{ где } k = \frac{VN_A}{RT}$$

p – давление пропана в ячейке к моменту времени t , V – объем адсорбционной части установки, N_A – число Авогадро, T – температура ячейки, R – универсальная газовая постоянная

Для всех образцов были построены зависимости, определяющие скорость десорбционного процесса.

Энергия активации определяли по тангенсу угла наклона температурной зависимости скорости десорбции в координатах Поляни-Вигнера $\ln W/\theta - 1/T$. Для всех образцов катализатора энергия составила ~140 ккал/моль. Указанные значения энергии активации десорбции для нановолокнистого аэрогеля оксида алюминия хорошо коррелирует величиной энергии перехода из аморфного состояния в кристаллическое [7].

Таким образом установлено, что в высокотемпературной реакционной среде пропана, удельная поверхность не претерпевает существенных изменений, тогда как количество первичных адсорбционных центров резко уменьшается, что свидетельствует о наличии структурных изменений катализаторов данного типа.

Литература:

- [1] Маркова Е.Б., Красильникова О.К., Серов Ю.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 3. С. 8-12.
- [2] Маркова Е.Б., Красильникова О.К., Серов Ю.М., Копылов В.В. // Бутлеровские сообщения. 2013. Т.34. №4. С. 69-74.
- [3] Vignes J.-L. Frappart C. Di Costanzo T. Rouchaud J.-C. Mazerolles L. Michel D. // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 1234 – 1240.
- [4] Pirce C., Smith R.N. // J. Phys. Coll.Chem. 1953. V.57. № 1. P.64-68.
- [5] Bansal R.C., Muradia M., Kaistha B.C. // Indian Journal of Chemistry. 1984. V.23A. P.896-899.
- [6] Ягодский В.Д., Псху З.В., Ягодская Т.В., Кондарь А.А., Кудрявцева Ю.А. // Журнал физической химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 308-312.
- [7] Э.В. Брицке, А.Ф. Капустинский. // Издательство академии наук СССР. Москва-Ленинград институт металлургии им. А.А.Байкова 1949. С 151.

Структурное модифицирование переплетенных нанонитей $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в упорядоченные нанотрубки под воздействием молекулярного водорода

Куликова Л.Н.¹, Маркова Е.Б.^{1,2}, Борисов Р.С.², Серов Ю.М.¹

1 - Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», Москва

2 - Федеральное бюджетное учреждение Академии наук Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), Москва
ebmarkova@gmail.com

В настоящее время активно разрабатываются методы синтеза и исследования физико-химических свойств различных наноматериалов и их композитов, применяемых в качестве катализатора. Ранее [1] нами было показано, что аморфные нановолокна аэрогеля диаметром ~ 5 нм при высокотемпературной обработке водородом уплотняются в связки – биндли.

При высокотемпературной обработке водородом покрытые монослоем оксида титана нанонити оксида алюминия в результате самоорганизации скручиваются в нанотрубки. Физико-химические свойства нанотрубок из композитного аэрогеля оксида алюминия, покрытого оксидом титана, исследованы методами РФА и ПЭМ.

В результате обработки нановолокнистого аэрогеля $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ водородом происходит превращение аморфных волокон оксида алюминия в трубки из нанокристаллического $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, но при этом монослой диоксида титана не образует отдельной фазы. Исследование пористой структуры методом низкотемпературной адсорбции паров азота показало, что полученные аэрогели из нанотрубок $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ имеют развитую мезопористую структуру с небольшим количеством микропор и удельной поверхностью более $300 \text{ м}^2/\text{г}$.

Повышение температуры обработки образцов водородом вначале увеличивает удельную поверхность до $348 \text{ м}^2/\text{г}$ при 923 К , а затем постепенно уменьшает ее до $145 \text{ м}^2/\text{г}$ при 1123 К . При этом диаметр мезопор, соответствующий максимуму на кривой распределения пор по размерам, уменьшается с 35 нм для свежеприготовленного образца до 25 нм (при 923 К) и до 20 нм (при 1123 К).

Наиболее однородные поры диаметром 25 нм имеют образцы, активированные при 923 К . В результате высокотемпературной обработки образцов водородом количество первичных адсорбционных центров адсорбции паров воды уменьшается почти в 2 раза.

Полученные образцы аэрогелей $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ по структуре близки к исходному оксиду алюминия, нити которого и образуют нанотрубки с поверхностью, покрытой диоксидом титана. В результате взаимодействия друг с другом адсорбированных на поверхности трубок оксида алюминия молекул диоксида титана происходит значительное уплотнение структуры композита.

Литература:

[1] Markova E.B., Krasil'nikova O.K., Serov Yu.M., Kurilkin V.V., Simonov V.N. Alumina Nanofibrous Structural Self_Organization in Hollow Nanotubes Caused by Hydrogen Treatment // Nanotechnologies in Russia. 2014. V. 9. P. 441–447.

Изучение закономерностей формирования наночастиц интерметаллида PdZn методом высокотемпературного синтеза

Машковский И.С., Рассолов А.В., Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Стахеев А.Ю.

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

Последние несколько лет цинк активно используется в качестве модификатора Pd-нанесенных катализаторов различных промышленных и лабораторных процессов, среди которых паровой риформинг диметилового эфира, метанола, каталитическое гидрирование алкенов и алкадиенов. Недавно опубликованные обзоры литературы детально рассматривают методы получения PdZn интерметаллида с использованием различных предшественников, а также способы синтеза биметаллических катализаторов на его основе¹⁻⁴. Возможность получения нанесенных частиц интерметаллидов методом высокотемпературного синтеза была показана Фурукавой и сотр.⁵, однако высокие температуры неизбежно приводят к укрупнению размера частиц и снижению каталитической активности. Дополнительной сложностью при работе с цинком является его потеря в результате испарения с поверхности биметаллических частиц при высоких температурах.

В рамках данной работы исследован процесс формирования PdZn металлических наночастиц в широком интервале температур (200-800°C), а также их фазовый состав. Каталитические характеристики изучены на примере модельной реакции гидрирования фенилацетилена в жидкой фазе.

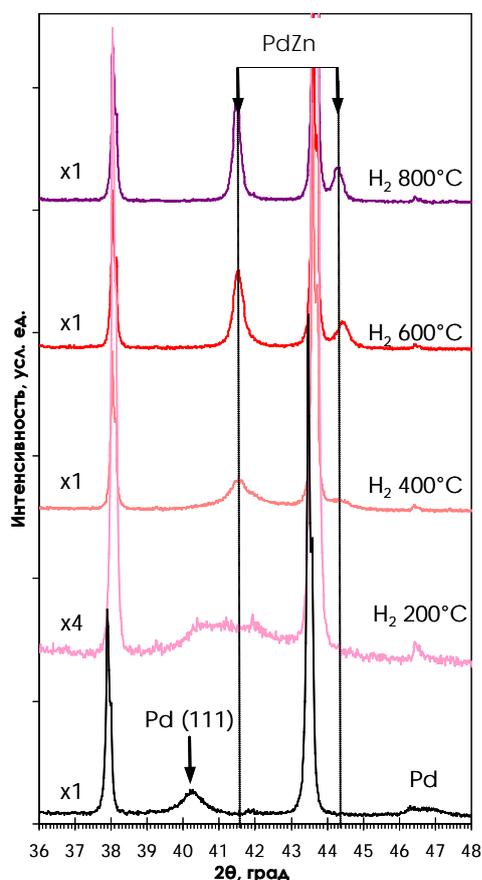


Рис. 1. Данные РФА для Pd/ α -Al₂O₃ и Pd-Zn/ α -Al₂O₃ катализаторов.

Методом электронной микроскопии показано, что в образце, восстановленном при 200°C, присутствуют частицы аморфизованной фазы, что находится в хорошем соответствии с результатами рентгенофазового анализа, согласно которым в образце обнаружены преимущественно частицы палладия и твердого раствора замещения на базе ГЦК-решетки Pd. Эти частицы не имеют выраженной кристаллической структуры, о чем свидетельствует ряд широких низкоинтенсивных рефлексов в интервале $2\theta \sim 41 - 43^\circ$ (Рис. 1). Увеличение температуры восстановления до 400°C приводит к образованию кристаллитов более правильной формы и практически полному исчезновению агломератов аморфной фазы. Сопоставление с данными РФА позволяет заключить, что образующиеся кристаллиты являются наночастицами интерметаллида PdZn с максимумом около 60 нм. После восстановления образца при 600°C аморфная фаза практически исчезает, что свидетельствует о формировании металлических кристаллитов с упорядоченной структурой. Происходит увеличение среднего размера частиц до примерно 70 нм в результате их дальнейшей агломерации. Появление в дифракционной картине дополнительного сверхструктурного пика (110),

соответствующего интерметаллиду PdZn (на рисунке не показан), позволяет сделать вывод об окончании перестройки кристаллической решетки из твердого раствора замещения на базе Pd (ГКЦ) в тетрагональную PdZn.

Дальнейшее повышение температуры восстановления до 800°C к качественным изменениям дифракционной картины не ведет. Наблюдается рост интенсивностей пиков при $2\theta \sim 41, 44^\circ, 31^\circ$, что свидетельствует о дальнейшем укрупнении частиц интерметаллида PdZn и упорядочивании их структуры. Согласно данным ПЭМ агломерация металлических частиц становится еще более выраженной. Частицы приобретают форму, близкую к сферической, при этом гистограмма распределения частиц по размерам сдвигается в сторону больших величин, и имеет максимумы при 60 и 90 нм. Бимодальная форма гистограммы предположительно указывает на изменение механизма спекания металлических наночастиц от механизма «миграции частиц» к механизму «атомной миграции».

Исследование каталитической активности биметаллических образцов показывает, что с увеличением температуры восстановления от 200 до 800°C происходит снижение активности катализатора. При введении Zn также меняется кинетика гидрирования: на биметаллических образцах скорость реакции значительно замедляется при переходе ко второй стадии процесса (нежелательное гидрирование олефина в алкан). Следует отметить, что как монометаллические, так и биметаллические катализаторы показывают близкие параметры селективности, находящиеся на одном уровне с селективностью катализатора Линдлара. Возможным объяснением этому факту является частичное окисление восстановленного Zn компонента при контакте с воздухом, с последующим разрушением интерметаллида на поверхности Pd-Zn наночастиц.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №16-13-10530).

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН и лично к.х.н. А.С. Кашина за исследование образцов методом электронной микроскопии, а также д.х.н. А.Б. Илюхина (ИОНХ РАН) за исследование образцов методом XRD.

Литература:

- [1] M. Armbrüster et al. // *Catal. Rev. Sci. Eng.* 55 (2013) 289.
- [2] K. Föttinger // *Catalysis* 25 (2013) 77.
- [3] O.G. Ellert et. al. // *Russ. Chem. Rev.* 83 (2014) 718.
- [4] H. Zhou et al. // *ACS Catal.* 6 (2016) 1054.
- [5] S. Furukawa et al. // *ACS Catal.* 4 (2014) 3533

Структурные факторы, определяющие каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем

Мордкович В.З.^{1,2}, Асалиева Е.Ю.¹, Кульчаковская Е.В.¹, Синева Л.В.^{1,2}

1 - Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
Троицк, Москва

2 - ООО «ИНФРА Технологии», Москва
e.asalieva@tisnum.ru

Настоящая работа ставит задачей установить, за счет каких структурных факторов достигаются выдающиеся каталитические качества композитных кобальт-алюминий-цеолитных систем, ставших основой некоторых современных промышленных катализаторов синтеза Фишера-Тропша (СФТ).

Кобальт часто применяют в качестве активного металла в СФТ для получения длинноцепочечных углеводородов из синтез-газа (смесь СО и Н₂) [1, 2]. Введение цеолита в катализатор обеспечивает протекание вторичных превращений образовавшихся углеводородов на кислотных центрах цеолита [3].

Поскольку СФТ является сильно экзотермичным, эффективный теплоотвод является критически важным параметром. Перегревы в слое традиционного катализатора приводят к укрупнению кристаллитов кобальта и снижению селективности системы. Введение металлического алюминия в качестве теплопроводящей добавки в состав катализатора позволяет повысить его теплопроводность и каталитические характеристики [4, 5].

В кобальт-алюминий-цеолитных системах используют различные способы введения каталитически активного металла: широко применяются нанесенные кобальтсодержащие катализаторы, получаемые пропиткой носителя солью кобальта; также можно использовать катализаторы на основе скелетного кобальта (кобальта Ренея) [6, 7].

Наибольший интерес вызывает вопрос, какими именно структурными особенностями катализатора объясняются наблюдаемые различия в составе образующихся углеводородов и каталитическом поведении этих систем.

Катализаторы представляют собой гранулы пористого композитного материала, полученного экструзией пасты, приготовленной смешением сухих компонентов (табл. 1) с жидкой фазой согласно методикам [8–10]. Исследованные катализаторы различаются способом введения активного компонента. Полученные системы были испытаны в СФТ и исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, гелиевой пикнометрии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, спектроскопии протяженной тонкой структуры (EXAFS), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рентгеновской томографии, рентгенофазового и термического анализа.

Таблица 1. Состав исходных сухих компонентов и способ введения кобальта

Образец	Состав сухих компонентов (мас. %)				Способ введения кобальта
	алюминий	бемит	цеолит	скелетный кобальт	
S	50	20	30	—	Пропитка гранул носителя р-ром $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
SS	50	20	30	—	Пропитка порошка цеолита р-ром $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ с последующим гранулированием
SS1	50	20	10	20	Введение скелетного кобальта на стадии смешения порошков

Приведенные на рис. 1 микрофотографии катализаторов, полученные методом растровой электронной микроскопии, показывают, что полученные нами кобальт-алюминий-цеолитные композиты обладают развитой пористостью. Хорошо видны мезопоры и теплопроводящая сеть микроскопического масштаба, образованная чешуйками металлического алюминия. Кроме того, наблюдается различная локализация частиц кобальтсодержащей фазы в зависимости от способа введения в состав катализатора.

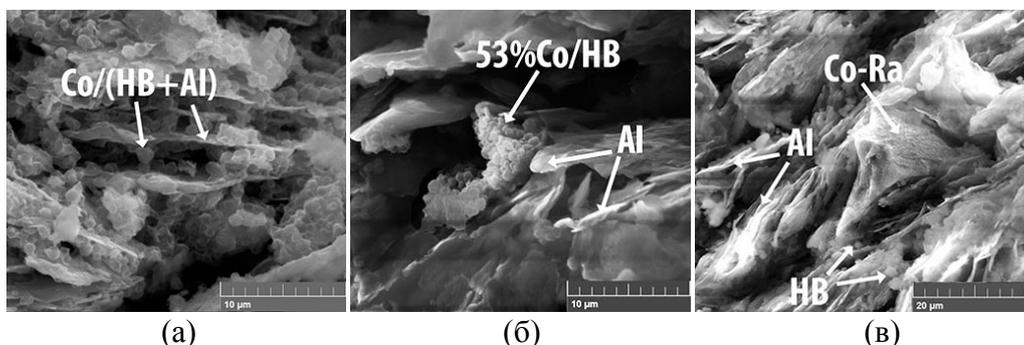


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности образцов S (а), SS (б) и SS1 (в).

Данные рентгеновской томографии (рис. 2) демонстрируют пористую систему катализатора. Развитая система пор и каналов различного размера обеспечивает оптимальные условия для массопереноса, что необходимо для достижения высоких показателей СФТ.

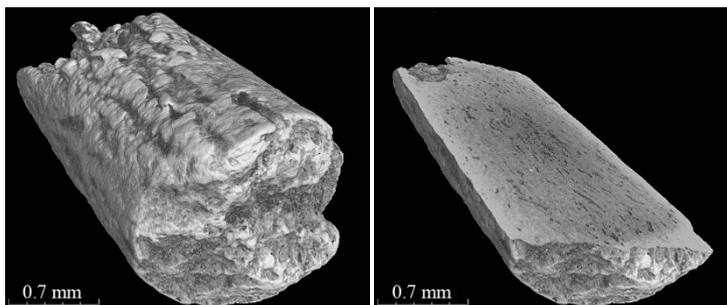


Рис. 2. Рентгеновская томография: трехмерное послойное изображение гранулы образца S.

Таким образом, каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных композитов определяются несколькими факторами: прежде всего, в объеме катализатора формируется эффективная теплопроводящая сеть, образованная частицами металлического алюминия, и развитая система пор. Кроме того, в катализаторе формируются кристаллиты оксидов кобальта оптимального размера (6–12 нм), что подтверждено данными просвечивающей электронной микроскопии. Химическое состояние атомов кобальта и их ближайшее окружение зависит от способа введения активного металла в состав катализатора, о чем свидетельствуют данные РФЭС и EXAFS.

Авторы благодарят Минобрнауки РФ за финансирование ФГБНУ ТИСНУМ в рамках Госзадания № 3553.

Литература:

- [1] M.E. Dry // Catal. Today. 2002. 71. 3–4. 227.
- [2] J. Xiong, Y. Ding, T. Wang et al // Catal. Lett. 2005. 102. 3. 265.
- [3] J. Cejka, A. Corma, S. Zones, Zeolites and Catalysis, Wiley–VCH, Weinheim, 2010, P. 881.

С2 СД-22

- [3] US Pat. 6706661 B1; Chem. Abstrs., 2002, 136, 219384.
- [4] К. О. Грязнов, Е. В. Кульчаковская, Е. Ю. Асалиева и др. // АГЗК + АТ, 2015, 1 (94), 3.
- [5] Л. В. Синева, В. З. Мордкович, В. С. Ермолаев и др. // Катализ в промышленности, 2012, 6, 13.
- [6] L. V. Sineva, V. Z. Mordkovich, E. Yu. Khatkova // Mendeleev Commun., 2013, 23, 44.
- [7] Е. В. Кульчаковская, Е. Ю. Асалиева, К. О. Грязнов и др. // Нефтехимия, 2015, 55, 48.
- [8] Пат. РФ 2405625, Бюл. изобрет., 2010, 31.
- [9] Пат. РФ 2414300, Бюл. изобрет., 2011, 8.
- [10] Пат. РФ 2422202, Бюл. изобрет., 2011, 18.

Новые углеродные носители для катализаторов

Мухин В.М.¹, Гурьянов В.В.²

1 - ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», Тамбов
2 - ОАО «Электростальское производственное объединение «Неорганика», Электросталь
victormukhin@yandex.ru

Катализ, безусловно, является одним из важнейших направлений в современных технологиях синтеза продуктов органической химии, нефтехимии и газопереработки.

Однако до настоящего времени основными носителями каталитических добавок являются минеральные сорбенты: силикагели, алюмогели. Это обусловлено, очевидно, тем, что они состоят из чистых однородных компонентов SiO_2 и Al_2O_3 соответственно.

Общеизвестно, что примеси, особенно зольные элементы, являются каталитическими ядами, снижающими эффективность катализатора. Поэтому углеродные сорбенты, содержащие в своем составе 5-15 % масс. зольных элементов, не применяются в указанных выше технологиях. Однако в такой важной сфере, как противогазовая техника, именно углеродные сорбенты (активные угли) являются носителями каталитических добавок, обеспечивая эффективную защиту человека от любых типов сильнодействующих ядовитых веществ (СДЯВ) [1].

В ОАО «ЭНПО «Неорганика» разработана технология уникальных беззольных сферических углеродных носителей-катализаторов методом жидкостного формования сополимеров фурфурола с последующей парогазовой активацией марки ФАС [2].

Активные угли ФАС имеют стопроцентные качественные характеристики трех основных свойств углеродных сорбентов: прочность – 100 %, доля сорбирующих пор в поровом пространстве – 100 %, чистота – 100 % (зольность близка к нулю).

В таблице приведены вышеуказанные показатели в зависимости от степени активирования, выражаемой развитием суммарного объема пор.

Таблица

Характеристики активированных сферических углеродных адсорбентов ФАС

Насыпная плотность, г/дм ³	Суммарный объем пор (V_{Σ}), см ³ /г	Объем микропор ($V_{\text{ми}}$), см ³ /г, (см ³ /см ³)	Размер микропор (Н), нм	Объем мезопор ($V_{\text{мезо}}$), см ³ /г, (см ³ /см ³)	Объем макропор ($V_{\text{макро}}$), см ³ /г	Зольность, % (ГОСТ 12596)	Прочность при истирании, % (ГОСТ 16188)
605	0,66	0,29 (0,18)	1,21	0,37 (0,22)	0,0	0,03	99,1
574	0,76	0,34 (0,20)	1,28	0,42 (0,24)	0,0	0,01	99,0
509	0,92	0,45 (0,23)	1,45	0,47 (0,24)	0,0	0,03	99,7
470	1,01	0,51 (0,24)	1,50	0,50 (0,23)	0,0	0,06	100
436	1,09	0,56 (0,24)	1,59	0,53 (0,23)	0,0	0,05	98,8
405	1,22	0,66 (0,27)	1,63	0,56 (0,23)	0,0	0,05	99,5
345	1,50	0,80 (0,28)	1,75	0,70 (0,24)	0,0	0,08	98,0

Особо выдающимся свойством активных углей ФАС является их уникально высокая механическая прочность на сжатие – 740 ± 40 МПа, что в 3-7 раз больше аналогичной величины таких материалов, как гранит, кварцит, электроугли и сопоставимо со значением для чугуна – 400-1000 МПа. Это позволяет эксплуатировать ФАС при жестких режимах в движущихся и псевдооживленных слоях.

Следует отметить, что прочность на истирание по ГОСТ 16188-70 силикагелей и алюмогелей, а также природных и синтетических цеолитов составляет 60-70 %, а на раздавливание не более 100 МПа.

С2 СД-23

Уникальные свойства сорбентов ФАС позволяют применять их в любых адсорбционных процессах очистки газовых и жидких сред, эндоэкологии человека и нанотехнологиях.

Очевидно настало время активно заняться разработкой катализаторов на основе сорбентов ФАС для нефтепереработки, нефтехимии, газоразработки и различных технологий органического синтеза.

Литература:

[1] Мухин В.М., Клушин В.Н. Производство и применение углеродных адсорбентов, РХТУ им. Д.И. Менделеева, М., 2012. 305 с.

[2] Гурьянов В.В., Мухин В.М., Курилкин А.А. Разработка беззольных высокопрочных сферических углеродных носителей катализаторов// Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 41-48

Электроосаждение платины на высокодисперсный углеродный носитель

Новомлинский И.Н., Волочаев В.А., Гутерман В.Е.

Южный федеральный университет, химический факультет, Ростов-на-Дону
novomlinskij@rambler.ru

Одно из перспективных и интенсивно развивающихся направлений в современной науке и технологии является исследование методов получения платиноуглеродных наноматериалов в качестве катализаторов для низкотемпературных топливных элементов. На данный момент разработано много методов получения Pt/C катализаторов как химическим, так и электрохимическим способом.

Более распространенным способом получения катализаторов является химический метод, т.е. восстановление в растворе соединений платины с последующим осаждением на углеродный носитель. Пример такой методики описан в статье [1].

Электрохимические методы представляют собой способ получения наночастиц металла из водного раствора солей при пропускании постоянного, либо переменного токов. Важной особенностью электрохимических методов получения наноматериалов является возможность контроля процесса осаждения за счет изменения электродного потенциала и плотности тока.[2,3]

В данной работе был получен ряд платиноуглеродных наноматериалов. Для получения Pt/C электрокатализаторов электролиз проводили в гальваностатических условиях при интенсивном перемешивании углеродной суспензии в платиносодержащем электролите (раствор H_2PtCl_6). В процессе перемешивания микрочастицы углерода время от времени (вероятностный процесс) соприкасались с поверхностью катода. В момент соприкосновения и попадания в прикатодный слой, обеспечивающий подвод электронов к частицам углерода за счет перколяционного эффекта, микрочастицы углерода «превращались» в часть катода, вследствие чего процесс восстановления Pt(IV) протекал и на их поверхности. За время электролиза каждая частица углеродного носителя неоднократно соприкасалась со стационарным катодом, в результате чего на ее поверхности происходили процессы нуклеации/роста частиц платины. Постоянное обновление микрочастиц углерода в электропроводящем прикатодном слое, обусловленное искусственной конвекцией, привело к более или менее равномерному распределению электроосажденной платины по поверхности микрочастиц углеродного носителя. Свойства материалов изучали методами рентгеновской дифрактометрии, термогравиметрии, циклической вольтамперометрии и сканирующей электронной микроскопии.

Термогравиметрический анализ показал, что в полученных материалах массовая доля платины колеблется от 9 до 14%, в зависимости от условий получения. Наночастицы имеют размер от 7 до 15 нм, что подтверждается расчетами по формуле Шеррера. Исследование материалов методом циклической вольтамперометрии показали, что электрохимически активная площадь поверхности наночастиц составляет 56 м²/г(Pt). Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съёмку изображений вели в режимах регистрации вторичных и отраженных электронов при ускоряющем напряжении 5 кВ и рабочем расстоянии 9-10 мм. Методика была описана в статье [4]

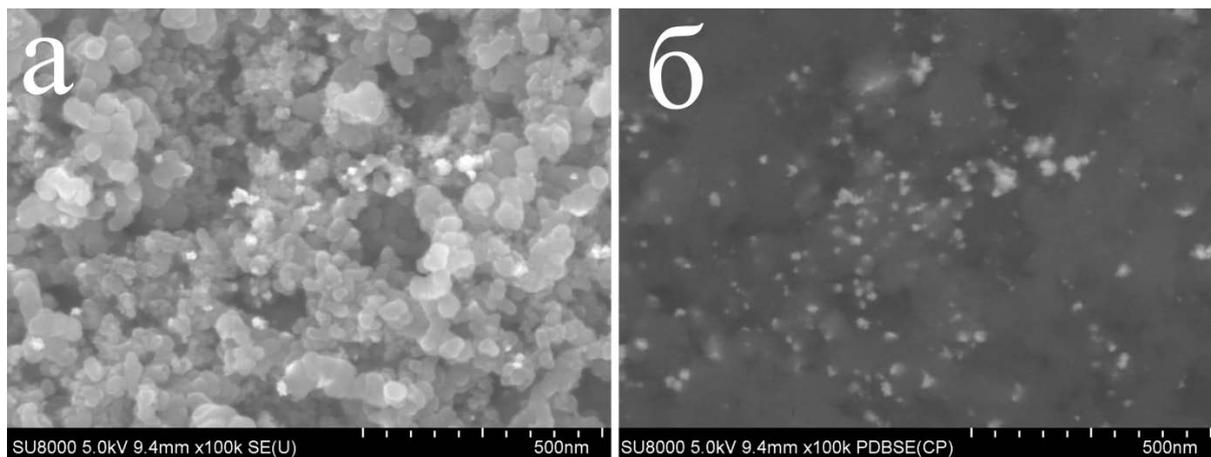


Рисунок. Фотография поверхности образца, полученная методом сканирующей электронной микроскопии в режиме съемки вторичных (а) и отраженных электронов (б)

Данное исследование показало, что размер наночастиц варьируется от 10 до 25 нм. Наночастицы платины имеют сферическую форму и достаточно равномерно распределены по поверхности углеродного носителя (рисунок).

Таким образом, материалы, полученные методом электроосаждения, обладают достаточно высокой площадью электрохимически активной поверхности и относительно малым размером кристаллитов платины. Это говорит о том, что метод электроосаждения платины на углеродный носитель является перспективным для получения электрокатализаторов для топливных элементов.

Благодарность

Исследования выполнены при поддержке гранта Южного федерального университета № 213.01.-07-2014/10ПЧВГ.

Авторы благодарят Отдел структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

Литература:

- [1] Алексеенко А.А., Влияние условий синтеза в жидкой фазе на микроструктуру и активную площадь поверхности Pt/C-катализаторов / Алексеенко А.А., Гутерман В.Е., Волочаев В.А., Беленов С.В.// Журн. Неорганические материалы – 2015 – Т. 51 – № 12 – с. 1355..
- [2] Беленов, С.В., Влияние добавки этиленгликоля на морфологические особенности электролитических осадков платины/ Беленов С.В., Гебретсадик В.Й., Гутерман В.Е., Скибина Л.М., Лянгузов Н.В.// Журн. Конденсированные среды и межфазные границы. – 2015. – Т.17.-№ 1- с. 37—49
- [3] Петрий О.А., Электросинтез наноструктур и наноматериалов /Петрий О.А.// Журн. Успехи химии- 2015. – 84 (2). - 159–193
- [4] В. В. Качала, Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии / В. В. Качала, Л. Л. Хемчян, А. С. Кашин, Н. В. Орлов, А. А. Грачев, С. С. Залесский, В. П. Анаников// Журн. Успехи химии- 2013. – 82. – с.648–685

Влияние лимонной кислоты и триэтиленгликоля на результаты регенерации катализаторов гидроочистки

Пимерзин Ал.А., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.

ФГБОУ ВО Самарский государственный технический университет, Самара
al.pimerzin@gmail.com

На сегодняшний день гидрогенизационные процессы играют важнейшую роль в нефтеперерабатывающей промышленности, так как позволяют получать товарные продукты, отвечающие требованиям Технического регламента таможенного союза ТР ТС 013/2011 в условиях снижения качества перерабатываемого сырья, при этом эксплуатируемые катализаторы гидрогенизационных процессов подвержены быстрой дезактивации. Экономически целесообразным решением является повторное использование отработанных катализаторов, но для этого необходимо подвергать их эффективной регенерации. Критерием эффективности регенерации является степень восстановления активности. Для обеспечения возможности повторной загрузки катализаторов гидроочистки нефтяных фракций степень восстановления их активности должна составлять 98-99.5%.

Для регенерации катализаторов гидроочистки в работе были использованы органические реагенты, традиционно применяемые при синтезе катализаторов – лимонная кислота и этиленгликоль. В качестве объектов исследования выступали отработанный промышленный и лабораторные образцы СоМо катализаторов гидроочистки.

С целью установления влияния применяемых органических реагентов на состав и свойства активной фазы катализаторов, синтезированные образцы были исследованы следующими методами: низкотемпературной адсорбцией N₂ на поромере Autosorb-1 для определения текстурных характеристик, рентгенофазовым анализом, просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (рис.1) для расчета геометрических характеристик активной фазы, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией для определения электронного состояния металлов, поверхностной концентрации элементов и частиц активной фазы.

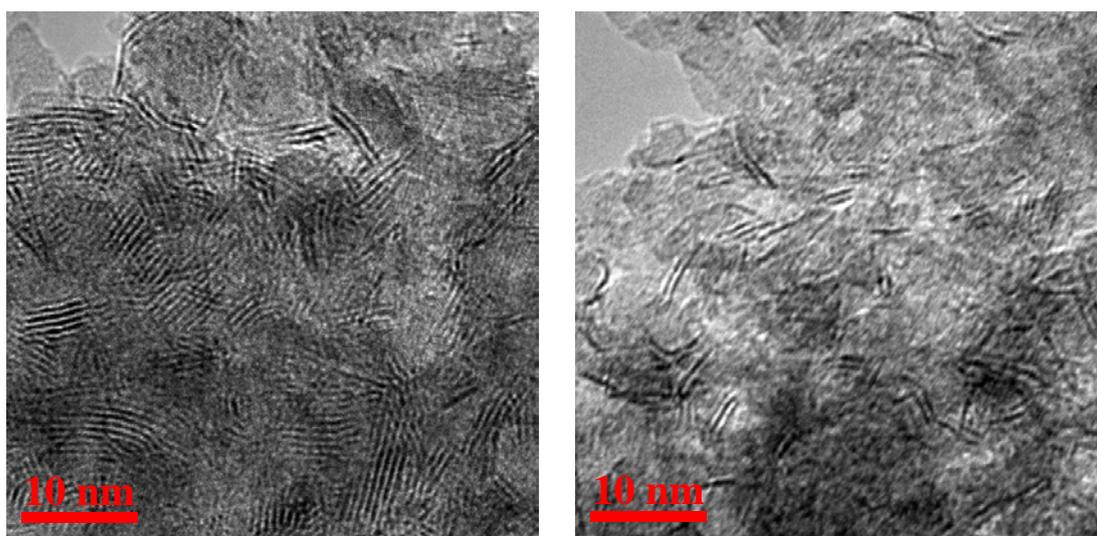


Рис.1. Снимки ПЭМ ВР отработанного (слева) и регенерированного (справа) катализаторов

C2 СД-25

На основе проведенных исследований были установлены свойства частиц активной фазы отработанных катализаторов гидроочистки, закономерности изменения морфологии CoMoS фазы в процессе регенерации с использованием органических реагентов, а также зависимость каталитических свойств регенерированного катализатора от применяемых реагентов.

Работа выполнена в рамках реализации программы "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы", соглашение № 14.577.21.0173 (уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57715X0173).

Влияние химической природы катиона Me^{3+} на структуру и каталитические свойства шпинелей $CuMe_2O_4$

Плясова Л.М., Зайковский В.И., Минюкова Т.П., Молина И.Ю., Сименцова И.И.,
Юрьева Т.М.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

pls@catalysis.ru

В ряде исследований было показано, что катализаторы на основе медьсодержащих оксидов шпинельной структуры проявляют высокую активность в отношении реакции паровой конверсии СО и при этом устойчивы к неблагоприятным факторам реакционной среды [1-5]. Показано, что активность определяется наночастицами металлической меди, образующимися на поверхности частиц шпинели в процессе активации [6]. В работе [7] была показана зависимость энергии активации реакции паровой конверсии СО на хромит-ферритах меди от соотношения Cr^{3+}/Fe^{3+} .

В настоящей работе исследуется возможность управления структурными характеристиками и каталитическими свойствами Cu-содержащих оксидов шпинельной структуры путем изменения катионного состава Me^{3+} , рассматривается влияние природы катиона Me^{3+} на характер взаимодействия шпинельного оксида с водородом и восстановительной реакционной средой, обсуждается взаимосвязь структурных характеристик и каталитических свойств в реакции низкотемпературной паровой конверсии СО. Исследование выполнено на образцах составов: $CuCr_1Fe_1O_4$, $CuCr_1Al_1O_4$, $CuFe_1Al_1O_4$ с использованием методов рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (HRTEM) с энергодисперсионным анализом (EDX). Для сравнения проведено исследование образцов крайних составов: $CuFe_2O_4$, $CuAl_2O_4$, $CuCr_2O_4$. Каталитические свойства в реакции паровой конверсии СО исследовали в проточном лабораторном реакторе при атмосферном давлении в области температур 150-240⁰С – области активности медных центров.

Подтверждено, что в Cu-содержащих катализаторах реакций, происходящих в восстановительной среде, активным компонентом являются наночастицы Cu^0 , образующиеся в процессе активации водородом или в условиях реакции.

Во всех изученных образцах при восстановительной обработке происходит выделение Cu^0 , однако, степень восстановления меняется в зависимости от состава. Наиболее полно восстанавливается медь из феррита меди – 0,96. Введение ионов хрома приводит к уменьшению доли восстановившейся меди до 0,7. Достигнутая степень восстановления меди из алюмината меди – 0,30. В $CuFe_1Al_1O_4$ и $CuCr_1Al_1O_4$ степень восстановления составляет 0,32 и 0,36, соответственно. Типичный снимок ПЭМ восстановленного Cu-содержащего образца представлен на Рис.1.

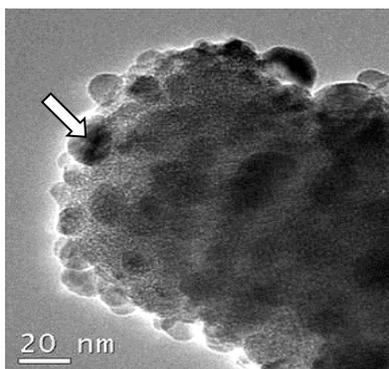


Рисунок 1. Результаты ПЭМ. Белой стрелкой показана типичная форма наночастиц Cu^0

С2 СД-26

На Рис.2 показана зависимость энергии активации реакции паровой конверсии СО от катионного состава шпинелей CuMe_2O_4 . Из рисунка 2 видно, что природа катиона Me^{3+} существенно влияет на величину энергии активации.

Еа, кДж/мол

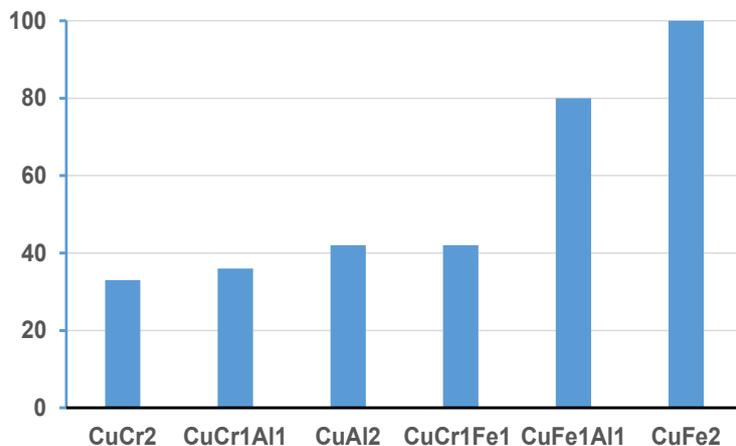


Рисунок 2. Зависимость энергии активации реакции паровой конверсии СО ($150-240^\circ\text{C}$) от катионного состава шпинелей CuMe_2O_4 .

Проведенное исследование и анализ опубликованных результатов позволяют заключить, что природа катиона Me^{3+} в исследованных шпинелях CuMe_2O_4 позволяет управлять структурными характеристиками, в том числе в восстановленном состоянии, а, следовательно, каталитическими свойствами в реакциях с восстановительной средой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00469-а) Авторы выражают благодарность за помощь в работе М.П. Демешкиной.

Литература

1. Ratnasamy C., Wagner J.P. // Catalysis Reviews. 2009. V.51. P. 325.
2. Tanaka Y., Utaka T., Kikuchi R., Sasaki K., Eguchi K. // Appl. Catal. A: General. 2003. V. 242. N 2. P. 287.
3. Hossain M., Ahmed S. // The Canad. J. of Chem. Eng. 2013. V. 91. N. 8. P. 1450.
4. Boumaza S., Auroux A., Bennici S., Boudjemaa A., Trari M., Bouguelia A., Bouarab R. // React. Kinet. Mech. Cat. 2010. V. 100. N. 1. P. 145.
5. Lin X., Zhang Y., Yin L., Chen C., Zhan Y., Li D. // Intern J. of Hydrogen En. 2014. V.39. N. 12. P. 6424.
6. Макарова О.В., Юрьева Т.М., Кустова Г.Н., Зиборов А.В., Плясова Л.М., Минюкова Т.П., Давыдова Л.П., Зайковский В.И. // Кинетика и катализ. 1993. Т. 34. № 4. С. 681.
7. Минюкова Т.П., Баронская Н.А., Демешкина М.П., Плясова Л.М., Юрьева Т.М. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 2. С. 218.
8. Плясова Л.М., Зайковский В.И., Кустова Г.Н., Минюкова Т.П., Молина И.Ю., Штерцер Н.В., Юрьева Т.М. // Журнал структурной химии. 2015. Т. 56. № 4. С. 689.

Физико-химические и каталитические свойства палладиевых наночастиц, нанесенных на углеродные наноматериалы, допированные азотом

Подъячева О.Ю.^{1,2}, Субоч А.Н.¹, Еременко Н.К.², Лисицын А.С.¹, Свинцицкий Д.А.^{1,2,3}, Кибис Л.С.^{1,3}, Боронин А.И.^{1,3}, Столкус О.А.^{1,3}, Исмагилов З.Р.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово

3 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

pod@catalysis.ru

В последнее время наблюдается устойчивый интерес к исследованию углеродных наноматериалов, допированных азотом (N-УНМ), в качестве носителя катализаторов [1,2]. Считается, что изменение каталитических свойств нанесенных на N-УНМ наночастиц может обуславливаться изменением их размера и электронного состояния, ускорением процесса переноса электронов в системе или образованием новых центров адсорбции на углеродной поверхности. Среди широкого ряда известных на сегодняшний день N-УНМ с различной структурой углеродные нановолокна и углеродные нанотрубки, допированные азотом (N-УНВ и N-УНТ), привлекают наибольший интерес исследователей вследствие простоты и воспроизводимости их получения [2,3]. Данная работа посвящена исследованию влияния N-УНВ и N-УНТ на физико-химические и каталитические свойства нанесенных палладиевых наночастиц на примере реакции гидрирования нитробензола.

N-УНВ и N-УНТ были получены разложением этилен-аммиачных смесей на Ni-содержащем и Fe-содержащем катализаторах, соответственно. Содержание азота в углеродных наноматериалах варьировали от 1 до 7 ат.%, изменяя концентрацию аммиака в смеси от 25 до 75%. Палладий (0.1 - 2 вес.%) на N-УНВ и N-УНТ наносили методом пропитки, используя Pd(OAc)₂ и последующую обработку в водороде при 40°C. Образцы исследовали методами РФЭС, ПЭМ, Рамановской спектроскопии (КР) и хемосорбции СО. Реакцию гидрирования нитробензола проводили в статической системе при постоянном атмосферном давлении и температуре 40°C.

Согласно ПЭМ синтезированные N-УНВ имеют преимущественно коаксиально-коническую упаковку графитовых слоев, а N-УНТ представляют собой бамбукоподобные трубки, состоящие из многостенных трубок с регулярными внутренними многослойными перегородками. Азот в синтезированных материалах находится в стандартных для N-УНМ состояниях: пиридиноподобном (~ 398.5 эВ), пиррольном (~ 399.5 эВ), графитоподобном (~ 401.0 эВ) и окисленном (~ 402.5 эВ). В случае N-УНТ фиксируется дополнительное молекулярное состояние азота с $E_{св.} = 405$ эВ. При увеличении глубины РФЭС анализа в два раза наблюдается увеличение вклада пиридиноподобного азота ~ на 10%, что свидетельствует о его встраивании в графитовый слой с образованием углеродной вакансии. В спектрах КР N-УНТ и N-УНВ фиксируется увеличение соотношения I_D/I_G с повышением содержания азота, что также подтверждает увеличение дефектности углеродных наноматериалов при их допировании азотом.

Обнаружено, что палладий в катализаторах вне зависимости от типа N-УНМ находится в металлическом и электрон-дефицитном состояниях, при этом с увеличением содержания азота как в N-УНВ, так и в N-УНТ увеличивается вклад Pd^{δ+}, рис. 1. Наблюдается монотонное увеличение энергии связи металлического состояния палладия с повышением содержания азота на 0.3 эВ для N-УНВ и на 0.4 эВ для N-УНТ. На основании корреляций между типом азота и соотношением Pd⁰/Pd^{δ+} сделан вывод о преимущественном влиянии пиридиноподобного азота на состояние палладия при его нанесении на N-УНВ. В свою очередь, в случае N-УНТ преимущественное влияние

определенного типа азота на соотношение $Pd^0/Pd^{\delta+}$ не обнаружено. Однако на основании данных по хемосорбции CO, показывающих увеличение соотношения CO/Pd как для 2%Pd/N-УНВ, так и для 2%Pd/N-УНТ с повышением содержания азота в катализаторах сделан вывод о влиянии пиридиноподобного азота на стабилизацию частиц палладия в металлическом состоянии и уменьшение их размера в обоих случаях. Дополнительным подтверждением участия пиридиноподобного азота в стабилизации палладия на N-УНТ является снижение величины CO/Pd до 0% при уменьшении содержания палладия до 0.1 вес.% вследствие стабилизации преимущественно электрон-дефицитных частиц, рис. 2. Продемонстрировано, что как уменьшение размера металлических частиц, так и формирование электрон-дефицитных частиц палладия приводит к изменению каталитического поведения катализаторов: скорость реакции гидрирования нитробензола увеличивается на 40-60% по сравнению с недопированными азотом углеродными наноматериалами, рис. 2-3.

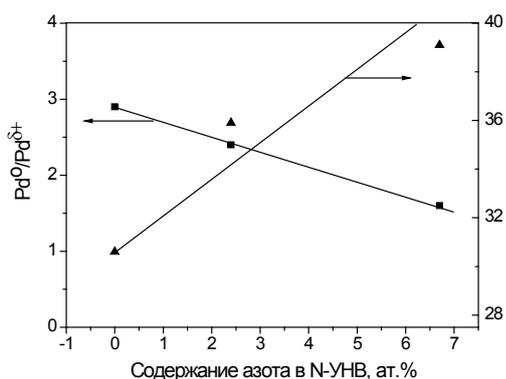


Рис. 1. Зависимость соотношений $Pd^0/Pd^{\delta+}$ по данным РФЭС и CO/Pd (%) от содержания азота в катализаторах 2%Pd/N-УНВ.

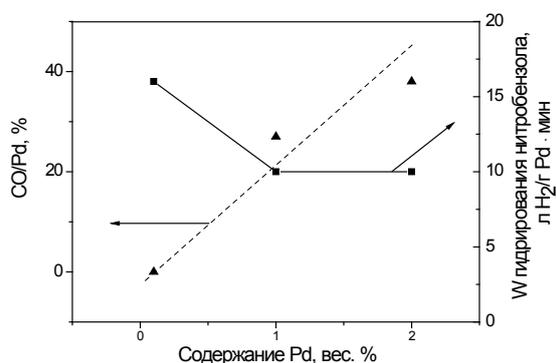


Рис. 2. Зависимость соотношения CO/Pd (%) и скорости реакции гидрирования нитробензола на Pd/N-УНТ в зависимости от содержания палладия.

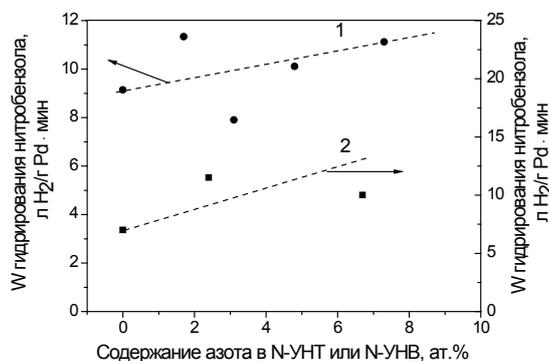


Рис. 3. Зависимость скорости реакции гидрирования нитробензола на 2%Pd/N-УНТ (1) и 2%Pd/N-УНВ (2).

На основании полученных данных предложены модели стабилизации металлических и электрон-дефицитных частиц палладия на N-УНТ и N-УНВ на пиридиноподобном азотном центре ($Pd-N_{Py}$) или пиридиноподобном азотном центре рядом с углеродной вакансией ($Pd-N_{Py}-V$).

Литература:

- [1] Podyacheva O.Yu, Z.R. Ismagilov Z.R.// Catal. Today. 2015. V. 249. P. 12.
- [2] Ciric-Marjanovic G., Pasti I., Mentus S.// Prog. Mater. Sci. 2014. V. 69. P. 61.
- [3] Shalagina A.E., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Yu., Kvon R.I., Ushakov V.A.// Carbon. 2007. V. 45. P. 1808.

Алюмо-цинк-кальциевый хемосорбент для тонкой очистки технологических газов от паров HCl

Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
valery.prokofev@gmail.com

Предварительные исследования гранулированных композиций, приготовленных из исходных материалов (ZnO, Zn₄CO₃(OH)₆, CaO, Al(OH)₃), показали, что по отношению к парам соляной кислоты они имеют весьма хорошие показатели по сорбционной способности (табл.). Вместе с тем, механическая прочность гранул неудовлетворительно низкая, а во время выдержки в эксикаторе гранулы полностью разрушаются. Это требует проведения предварительной механической обработки (МО) ингредиентов.

С целью приготовления гранулированных сорбентов для поглощения паров соляной кислоты исследованы композиции ZnO/CaO/Al(OH)₃, Zn₄CO₃(OH)₆/CaO/Al(OH)₃ с молярным соотношением оксидов 1:1:1. Методами рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, термического анализа и др. установлено, что при механической обработке смесей происходит аморфизация соединений бивалентных металлов, увеличение размера кристаллитов гиббсита, которое сопровождается деформированием его кристаллической решетки. В смеси с ZnO образуется новое соединение Ca(Zn₂(OH)₆) [1]. Установлено, что состав хемосорбента не влияет на количество основных центров поверхности, но определяет механическую прочность гранул и их поглощающую способность. Показано, наиболее перспективной композицией для приготовления хемосорбента является система Zn₄CO₃(OH)₆/CaO/Al(OH)₃, которая обладает самой высокой поглощающей способностью по отношению к парам HCl и сохраняет механическую прочность в процессе испытаний (табл.) [2,3].

Таблица. Характеристика хемосорбентов

Композиция	Время МО, мин	Механическая прочность, МПа	Показатели сорбента после выдержки в парах HCl ($P_{HCl} = 4,4 \cdot 10^{-5}$ мм Hg)	
			Механическая прочность, МПа	Содержание Cl ⁻ , мг·г ⁻¹
ZnO/ CaO/ Al(OH) ₃	—	менее 0,5	—	0,30 ± 0,02
	10	3,7 ± 0,3	1,8 ± 0,2	0,21 ± 0,01
Zn ₄ CO ₃ (OH) ₆ / CaO/ Al(OH) ₃	—	менее 0,5	—	0,50 ± 0,02
	10	2,3 ± 0,2	2,2 ± 0,3	0,34 ± 0,01

Литература:

- [1] Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Клюева А.В. // Стекло и керамика. 2015. № 3. С. 11.
 [2] Прокофьев В.Ю., Таныгин А.В., Гордина Н.Е., Забродина Н.А. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 7. С. 1089.
 [3] Патент 2578691 (РФ). Опубл. 27.03.2016. Бюл. № 9.

Синтез гранулированного цеолита типа NaA с использованием механоактивации метакаолина

Гордина Н.Е., Прокофьев В.Ю., Кульпина Н.Е., Храмцова А.П., Чередникова Д.С.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
valery.prokofev@gmail.com

Цеолит типа NaA широко используется в процессах предварительной подготовки углеводородного сырья. В промышленности его синтезируют из метакаолина путем гидротермальной кристаллизации в щелочном растворе. Этот метод характеризуется чувствительностью к условиям синтеза и большой продолжительностью процесса.

Цеолит NaA может быть получен из сухих смесей в вибрационной мельнице с ударно-сдвиговым характером нагружения. Для синтеза цеолита NaA необходимо использовать безводные ингредиенты ($Al_2Si_2O_7$ – метакаолин, $\gamma-Al_2O_3$) [1]. Установлено, что в процессе механоактивации необходим синтез алюминатов натрия кубической и/или тетрагональной сингоний с параметрами решетки близкими к параметрам решетки цеолита NaA. Эти алюминаты натрия выступают в роли пространственной матрицы для «сборки» цеолита. Присутствие алюминатов натрия с другой кристаллической структурой приводит образованию содалита [1].

Показано, что оптимальная температура термической обработки составляет 600 °С. Содержание цеолита было около 65 мас.%. Повышение температуры прокаливания ведет к снижению содержания фазы цеолита и образованию нефелина. Установлено, что оптимальная концентрация кристаллизационного раствора NaOH составляет 2–4 моль/л [2]. В этих условиях содержание цеолита превышает 90 мас.%. Использование механоактивации позволяет также осуществлять прямой синтез катионзамещенных цеолитов, например, KA [3].

В таблице приведены результаты испытаний по поглощению паров воды из природного газа в динамическом режиме. Необходимо отметить не только высокую динамическую емкость, но и высокую механическую прочность гранул, которая практически не меняется в процессе испытаний.

Таблица. Результаты испытаний цеолита в динамическом режиме

Параметр	№ цикла сорбция (20°C) – регенерация (450°C)					
	Исх	1	2	3		
Механическая прочность, кг/гранулу	12,1	14,1	11,5	10,0		
Динамическая емкость по парам воды, г/100 г сорбента	–	19,0	20,5	19,7		
№ цикла сорбция (20°C) – регенерация (450°C)						
4	5	6	7	8	9	10
9,1	10,6	9,3	9,4	13,0	10,8	11,6
19,7	19,5	19,7	19,3	19,0	19,7	18,9

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00163 А.

Литература:

- [1] Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E., Zhidkova A.B., Efremov A.M. // J. Mater. Sci. 2012. 47. P. 5385.
 [2] Prokof'ev V.Yu., Gordina N.E. // Appl. Clay Sci. 2014. 101. P. 44.
 [3] Патент 2498939 (РФ). Оpubл. 10.06.2016. Бюл. № 16.

Синтез core-shell Ag@CeO₂ катализаторов для окисления сажи и летучих органических соединений

Садлиевская М.В.¹, Литвякова Н.Н.¹, Зайковский В.И.², Мамонтов Г.В.¹

1 - Лаборатория каталитических исследований НИ ТГУ, Томск

2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

msadlivskaya@mail.ru

Разработка новых высокоэффективных и стабильных катализаторов была и остаётся актуальной. Перспективными являются катализаторы с core-shell наноструктурой. Core-shell дословно переводится как «ядро-оболочка» [1]. Такая структура состоит из наночастицы, как правило, благородного металла в качестве ядра, равномерно окруженной оболочкой из оксида металла. Core-shell структуры проявляют большую каталитическую активность, термическую и химическую стабильность в ходе каталитической реакции, чем нанесенные катализаторы аналогичного состава [2], что обусловлено высокой стабильностью частиц благородного металла за счёт развитой границы раздела фаз с оболочкой из оксида переходного металла. Катализаторы с core-shell структурой интересны для реакций низкотемпературного окисления СО [3], окисления сажи [4], реакций жидкофазного восстановления нитросоединений [5].

Целью настоящей работы было синтез и исследование core-shell наноструктуры Ag@CeO₂, а также исследование каталитических свойств в реакциях окисления сажи и летучих органических веществ.

Ag@CeO₂ катализатор был приготовлен методом соосаждения [6]. Для этого в навеску AgNO₃ массой 2,1354 г добавили 10,1 мл H₂O, в образовавшийся раствор добавили 21,8078 г шестиводного нитрата церия. К смеси прилили раствор аммиака в избытке (11,6 мл NH₃ и 36,2 мл H₂O). Перемешивали на магнитной мешалке в течение 1 минуты, затем переместили в автоклав и просушили 10 мин при 120°C. Полученный осадок отфильтровали и прокалили 5 часов на 500°C в воздухе. Аналогичным способом был синтезирован образец сравнения CeO₂. Полученные образцы исследованы комплексом физико-химических методов (адсорбция N₂, РФА, ТПВ), каталитические свойства исследованы в реакции окисления сажи и окисления формальдегида.

На рисунке 1 (а) приведены результаты низкотемпературной (-196°C) адсорбции азота, полученные на анализаторе TriStar 3020 (Micromeritics, USA). Как видно из представленных данных, для образца Ag@CeO₂ по сравнению с CeO₂ наблюдается значительное уменьшение удельной поверхности, объема и размера пор (Таблица 1), что обусловлено протеканием окислительно-восстановительной реакции между Ag⁺ и Ce³⁺ при осаждении в щелочной среде [6].

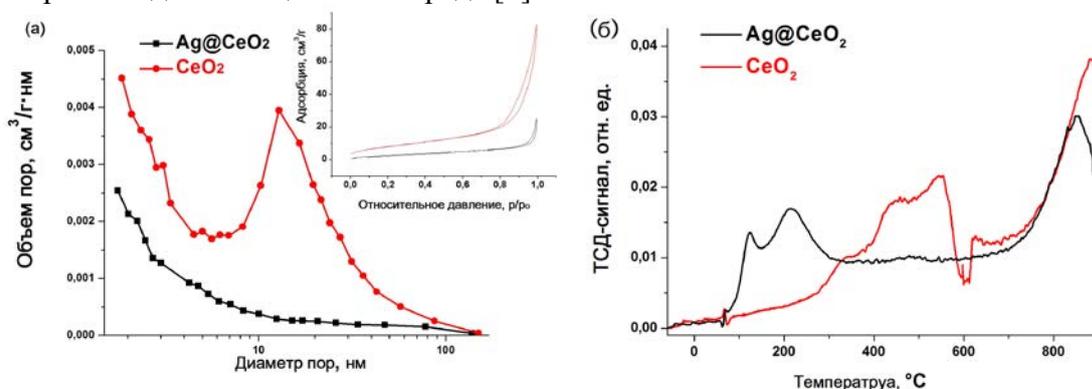


Рисунок 1. (а) Распределения пор по размерам и изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов Ag@CeO₂ и CeO₂; (б) профили ТПВ для Ag@CeO₂ и CeO₂.

На рисунке 1 (б) представлены результаты ТПВ для образцов в диапазоне температур от -60°C до 900°C (предобработка – окисление в токе воздуха при 500°C). Из представленных данных видно, что восстановление образца CeO_2 наблюдается в области температур выше 350°C . Пики поглощения водорода в области $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$ связаны с восстановлением поверхности CeO_2 , пик в области выше 700°C – с восстановлением объёма частиц. Восстановление катализатора Ag@CeO_2 происходит в области более низких температур, чем CeO_2 . Смещение пиков восстановления поверхности частиц CeO_2 из области $400\text{--}600^{\circ}\text{C}$ в область $100\text{--}300^{\circ}\text{C}$ в образце Ag@CeO_2 свидетельствует о сильном взаимодействии между частицами Ag и CeO_2 .

Таблица 1. Текстуальные характеристики и данные РФА для полученных образцов

Образец	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$d_{\text{Ce}(111)}$, Å	ОКР $\text{Ce}(111)$, нм	$d_{\text{Ag}(111)}$, Å	ОКР $\text{Ag}(111)$, нм
Ag@CeO_2	12	0,039	3,12	16,7	2,36	17,0
CeO_2	30	0,129	3,13	8,8		

На рисунке 2 представлены результаты РФА для синтезированных образцов и ПЭМ ВР изображение образца Ag@CeO_2 . Из представленных данных видно, что размер частиц CeO_2 больше для образца Ag@CeO_2 (Таблица 1), по сравнению с образцом CeO_2 . Также, согласно данным РФА, в структуре Ag@CeO_2 формируются частицы металлического серебра размером до 17 нм (Таблица 1).

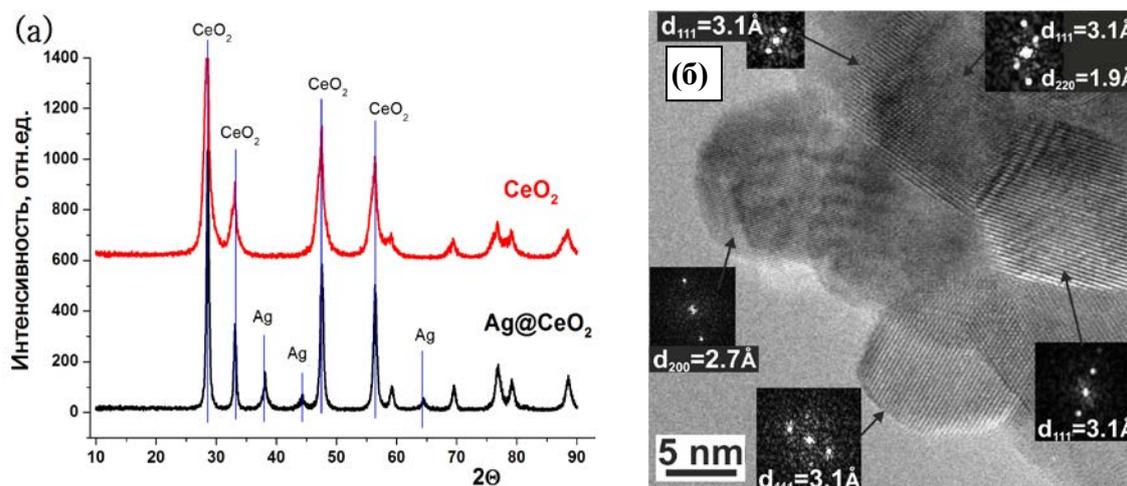


Рисунок 2. РФА для Ag@CeO_2 и CeO_2 и ПЭМ ВР изображение катализатора Ag@CeO_2 .

Таким образом, показано, что взаимодействие предшественников серебра и оксида церия на стадии осаждения значительно влияет на структуру формирующегося Ag@CeO_2 катализатора. Роль структуры катализатора и особенностей взаимодействия Ag и CeO_2 в реакции окисления сажи в формальдегида будут выявлены при проведении дальнейших каталитических исследований.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ (грант 16-33-50132 мол_нр).

Литература:

- [1] Li G., Tang Z.// *Nanoscale*. 2015.
- [2] Liz-Marzan L. M., Giersig M. and Mulvaney P.// *Langmuir*, 1996.
- [3] Zhang J., Li L., Huang X. and Li G.// *J. Mater. Chem.*, 2012, 22.
- [4] Kayama T., Yamazaki K. and Shinjoh H.// *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132.
- [5] Mitsudome T., Mikami Y. and etc.// *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51.
- [6] Yamazaki K., Kayama T., Dong F., Shinjoh H.// *Journal of Catalysis*, 2011.

Исследование характеристик катализаторов риформинга, приготовленных с добавлением отсева носителя для снижения потерь при производстве

Трегубенко В.Ю.^{1,2}, Белопухов Е.А.^{1,2}, Казанцева Я.И.², Белый А.С.^{1,2}

1 - *Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

2 - *Омский государственный технический университет, Омск*

kalinina_ihcp1@mail.ru

При приготовлении и сушке алюмооксидных носителей катализаторов образуется до 1 % отходов в виде крошки и пыли. Для снижения отходов производства возможно использование отсева сушеного носителя в замесах с порошком гидроксида алюминия. Ввиду малой исследованности прочностных свойств композиционных носителей и катализаторов данная работа представляется актуальной как в плане фундаментальных знаний, так и с точки зрения снижения потерь при производстве промышленных катализаторов.

Для приготовления композитных носителей использовали гидроксид алюминия псевдобемитной формы компании Sasol Germany GmbH. Пластификацию смеси проводили раствором органических кислот и формовали в экструдере.

Синтезированные носители сушили при 120 °С, затем мололи и отбирали фракцию помола < 0.05 мм. Данный помол использовали при синтезе композитных носителей. Содержание помола в составе композитных носителей варьировали от 0 до 100 %. Полученные таким образом носители, прокаливали при 620 °С. Катализаторы риформинга представляли собой систему 0.25%мас.Pt 0.3%мас.Re на γ -Al₂O₃. Исследуемые носители и катализаторы по своему составу и условиям приготовления приближены к традиционным промышленным.

Для полученных носителей были определены фазовый состав, текстурные характеристики, механическая прочность на раздавливание, так же был проведен тест гранул на растрескивание.

В ходе работы получена зависимость механической прочности оксида алюминия от процентного содержания помола (сушеного) в носителе.

Приготовленные катализаторы были испытаны в модельной реакции дегидроциклизации н-гептана. Полученные значения активности, селективности сравнивали с каталитическими характеристиками традиционного используемого в промышленности катализатора риформинга.

По результатам проведенных исследований сделан вывод о возможности введения отсева сушеного носителя в состав катализатора риформинга без существенного изменения физико-химических и каталитических свойств катализаторов.

Исследование реакций гидротермального разложения двойных комплексных солей и применение их для получения нанесенных катализаторов

Хабарова Д.С., Тупикова Е.Н.

*Самарский национальный исследовательский университет им. акад. С.П. Королева,
Самара
dasha_iule@mail.ru*

Создание новых каталитических систем на основе платиновых металлов, обеспечивающих высокие степени превращения реагентов при низком содержании драгоценных металлов, является актуальной задачей. Одним из путей решения данной задачи является формирование нанесенных многокомпонентных фаз, сочетающих в себе платиновый металл, выполняющий основную каталитическую функцию, и соединения цветных металлов, играющих роль стабилизатора или промотора. Для целенаправленного синтеза таких фаз перспективно использование двойных комплексных солей (ДКС) в качестве соединений-предшественников. Известен способ получения каталитически активных материалов твердофазным термолизом ДКС в различных условиях. Известно, что термолиз аммиаков платиновых металлов в гидротермальных условиях близок к твердофазному по последовательности отдельных стадий и продуктам разложения. Мы предположили, что в случае двойных комплексов, состоящих из аммиаков цветных металлов и хлороанионов платины, будет прослеживаться та же аналогия.

Целью нашей работы было исследование реакций разложения тетрахлороплатината (II) хлоропентаминкобальта (III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ и тетрахлороплатината (II) гексамминникеля (II) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ в гидротермальных условиях и получение каталитических фаз.

Использованные в работе ДКС синтезировали реакцией обмена соответствующих простых комплексов. Эксперимент проводили в автоклавах при температуре 190°C при постоянном перемешивании в течение 2,5 часов.

Полученные порошки исследовали методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного рентгеновского микроанализа.

Было установлено, что в автоклаве комплексы подвергаются ряду последовательных превращений, приводящих к образованию частиц оксидов кобальта или никеля, на которых формируется металлическая платина в виде гладких сферических или в форме снежинок с лучиками частиц. Размер частиц составляет несколько мкм.

Каталитические свойства Pt-Co и Pt-Ni порошков испытывали в реакции разложения пероксида водорода. Сравнение результатов испытаний показало, что активность платина-никелевого порошка выше платина-кобальтового, причем в пересчете на единицу массы платины сопоставима с активностью платиновой черни.

Также автоклавным методом из $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6][\text{PtCl}_4]$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$ были получены нанесенные катализаторы. В качестве носителей использовали окисленную на воздухе стружку из нержавеющей стали (нс) и алюминиевые гранулы (Al), окисленные химическим путем.

Каталитические свойства нанесенных катализаторов Pt/Co₃O₄/Al, Pt/Co₃O₄/нс, Pt/NiO/Al и Pt/NiO/нс исследовали в реакции дожигания пропана в проточном реакторе с газохроматографическим анализом реакционной смеси. В качестве сравнительной характеристики активности катализаторов использовали степень превращения пропана при заданной температуре в интервале 200-400 °С, концентрации пропана 0,04 об. % и

С2 СД-32

содержании кислорода ниже стехиометрического, при скорости подачи реакционной смеси 5000 ч^{-1} .

В ходе работы было установлено, что на Pt/Co₃O₄/Al и Pt/Co₃O₄/нс катализаторах окисление пропана начинается при 200°C, практически полное окисление достигается при 300°C. На Pt/NiO/Al и Pt/NiO/нс катализаторах те же степени превращения пропана наблюдаются при температуре на 50 °C выше. Активность катализаторов на нержавеющей стали выше, чем на алюминии. Сравнение с монометаллическим платиновым катализатором, полученным аналогичным способом, показывает, что многокомпонентные системы проявляют ту же активность при меньшем содержании платины.

Изучение условий синтеза и каталитической активности сложных оксидных систем

Шабельская Н.П., Власенко А.И., Кузьмина Я.А.

Южно-Российский государственный политехнический университет
имени М.И. Платова, Новочеркасск

nina_shabelskaya@mail.ru

Сложные оксидные системы на основе ферритов переходных элементов имеют большое промышленное значение. Научный интерес к изучению процессов фазообразования и свойств подобных материалов обусловлен, в первую очередь, их полифункциональными свойствами. Так, например, феррит цинка является полупроводником *n*-типа [1], перспективен как материал электродов [2], датчик ацетона [3]. Системы, содержащие CeO_2 , проявляют высокую каталитическую активность в реакциях органического и неорганического синтеза [4]. В последние годы в технологии неорганических материалов намечена тенденция к получению внутри- и межклассовых композитов [1, 2], проявляющих полифункциональные свойства. Как правило, в композитах наблюдается усиление целевых свойств за счет синергетического эффекта. Целью работы являлись синтез композиционных материалов в системе $\text{ZnO-CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и изучение их каталитической активности в процессе окислительной деструкции органического вещества пероксидом водорода.

Синтез материалов осуществляли по методике, подробно рассмотренной в работе [5]. Для приготовления образцов были составлены сырьевые смеси из оксидов цинка, церия (IV), железа (III) марки чда, отвечающие стехиометрическому соотношению компонентов в системе $x\text{Zn}_2\text{CeO}_4 - (1-x)\text{ZnFe}_2\text{O}_4$, ($x=1.0, 0.75$). Термообработку осуществляли при температуре 900 °С в течение 5 часов. Фазовый состав изучали на дифрактометре ARL X'TRA (Cu-K α излучение) в ЦКП «Нанотехнологии» Южно-Российского государственного политехнического университета (НПИ) имени М.И. Платова.

Анализ рентгенограмм позволяет сделать вывод, что в заданных условиях в системе оксидов $\text{ZnO-CeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 1) происходит формирование композиционного материала $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{CeO}_2$ (на рентгенограмме присутствуют линии, характеризующие фазы феррита цинка (PDF number 010-82-1042, пространственная группа $Fd\bar{3}m$, параметр решетки $a = 8.4432 \text{ \AA}$) и оксида церия (IV)), в системе ZnO-CeO_2 (рис. 2) линии на рентгенограмме соответствуют оксидам ZnO (PDF number 010-79-0206, пространственная группа $R\bar{3}m$, $a = 3.24992 \text{ \AA}$, $c = 5.20658 \text{ \AA}$) и CeO_2 (PDF number 010-79-6884, пространственная группа $Fm\bar{3}m$, $a = 5.4131 \text{ \AA}$).

Изучение каталитической активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе метилового оранжевого с концентрацией 40 мг/л. При этом 10 мл исходного раствора органического красителя помещали в плоскодонную колбу, добавляли 0,0010 г катализатора и 2 мл раствора пероксида водорода с концентрацией 3% (масс.). Определение концентрации метилового оранжевого в растворе проводили фотокалориметрическим методом с помощью прибора КФК-2-УХЛ 4,2. Реакцию проводили при комнатной температуре и при нагревании.

Согласно результатам проведенного исследования, для синтезированных материалов установлена высокая каталитическая активность в реакции окислительной деструкции органического красителя пероксидом водорода. Показано, что проведение реакции при температуре 86 °С приводит к практически полному разложению красителя в течение порядка 600 с.

С2 СД-33

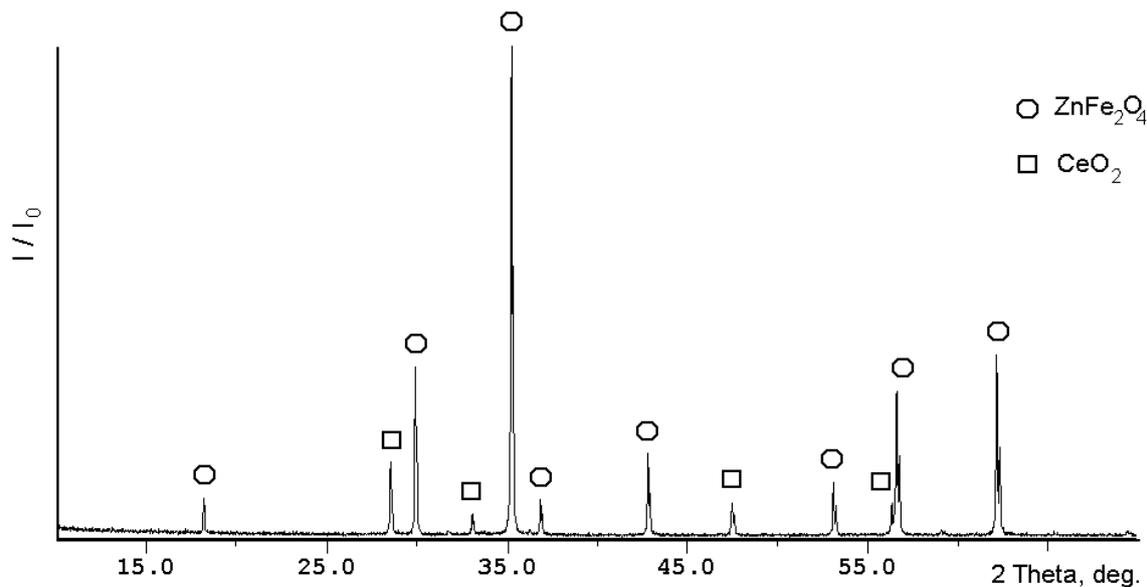


Рис. 1. Рентгенограммы образцов в системе ZnO-CeO₂-Fe₂O₃.

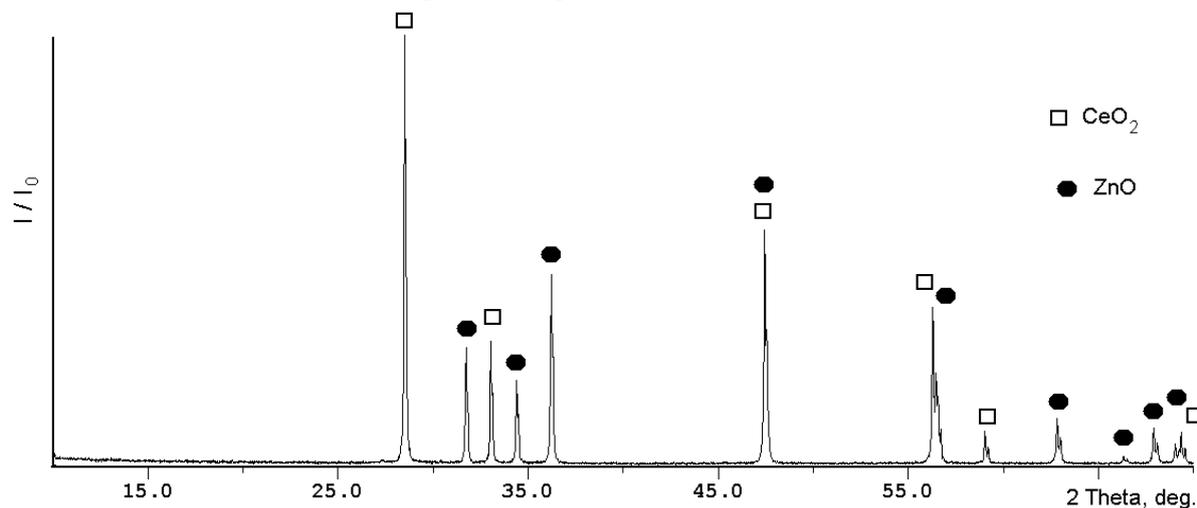


Рис. 2. Рентгенограммы образцов в системе ZnO-CeO₂.

Полученные результаты могут служить ориентиром при выборе материалов, перспективных для применения в системах очистки сточных вод промышленных предприятий, использующих в производственных циклах органические красители.

Литература:

- [1] Yao Yu., Qin Ji., Chen H., Wei F., Liu X., Wang Ji., Wang S. // *Journal of Hazardous Materials*. 2015. V. 291. P. 28-37.
- [2] Jin R., Liu H., Guan Ya., Zhou Ju., Chen G. // *Materials Letters*. 2015. V. 158. P. 218-221.
- [3] Zhou X., Liu Ji., Wang C., Sun P., Hu X., Li X., Shimano K., Yamazoe N., Lu G. // *Sensors and Actuators*. 2015. V. B 206. P. 577-583.
- [4] Брыкин А.В., Артемов А.В., Колегов К.А. // *Катализ в промышленности*. 2013. № 4. С. 7-15.
- [5] Шабельская Н.П., Иванов В.В., Таланов В.М., Резниченко Л.А., Таланов М.В., Ульянов А.К. // *Стекло и керамика*. 2014. № 1. С. 20-24.

Хлорированный оксид алюминия: Влияние фазовой модификации оксида алюминия на взаимодействие с тетрахлористым углеродом

Яшник С.А., Шикина Н.В., Сальников А.В., Ищенко А.В., Просвирин И.П.,
Данилова И.Г., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

yashnik@catalysis.ru

Начиная с первых работ по синтезу хлорированного оксида алюминия [1,2], он и с настоящее время рассматривается в качестве низкотемпературного катализатора гидроизомеризации и алкилирования C_4 - C_6 углеводородов. Активность и стабильность хлорированного оксида алюминия в указанных реакциях зависит от кислотных свойств его поверхности [3,4], которая контролируется содержанием хлорид-ионов [4].

Наиболее широко используемым методом синтеза хлорированного оксида алюминия является метод пропитки по влагоемкости растворами неорганических соединений хлора, таких как: соляная кислота и хлорид аммония с последующими стадиями термической обработки в воздушной, инертной или Cl -содержащей атмосфере. Систематическая информация об использовании сорбционных методик введения хлорид-ионов является разрозненной. Традиционно для приготовления хлорированных оксидов алюминия используются низкотемпературные оксиды, такие как γ - и η - Al_2O_3 , однако не менее перспективной является его χ -модификация. Эта информация важна, поскольку позволяет целенаправленно регулировать текстурные и кислотные свойства хлорированного оксида алюминия, а также морфологию его частиц.

В данном сообщении нами будут обсуждаться основные закономерности взаимодействия тетрахлористого углерода с поверхностью оксидов алюминия различной фазовой модификации (γ , χ , η , θ , и α - Al_2O_3) при варьировании температуры (от 200 до 500°C), концентрации CCl_4 и времени сорбции. Также будет рассмотрено влияние параметров синтеза на кислотные свойства поверхности, размер и морфологии частиц образцов хлорированного оксида алюминия.

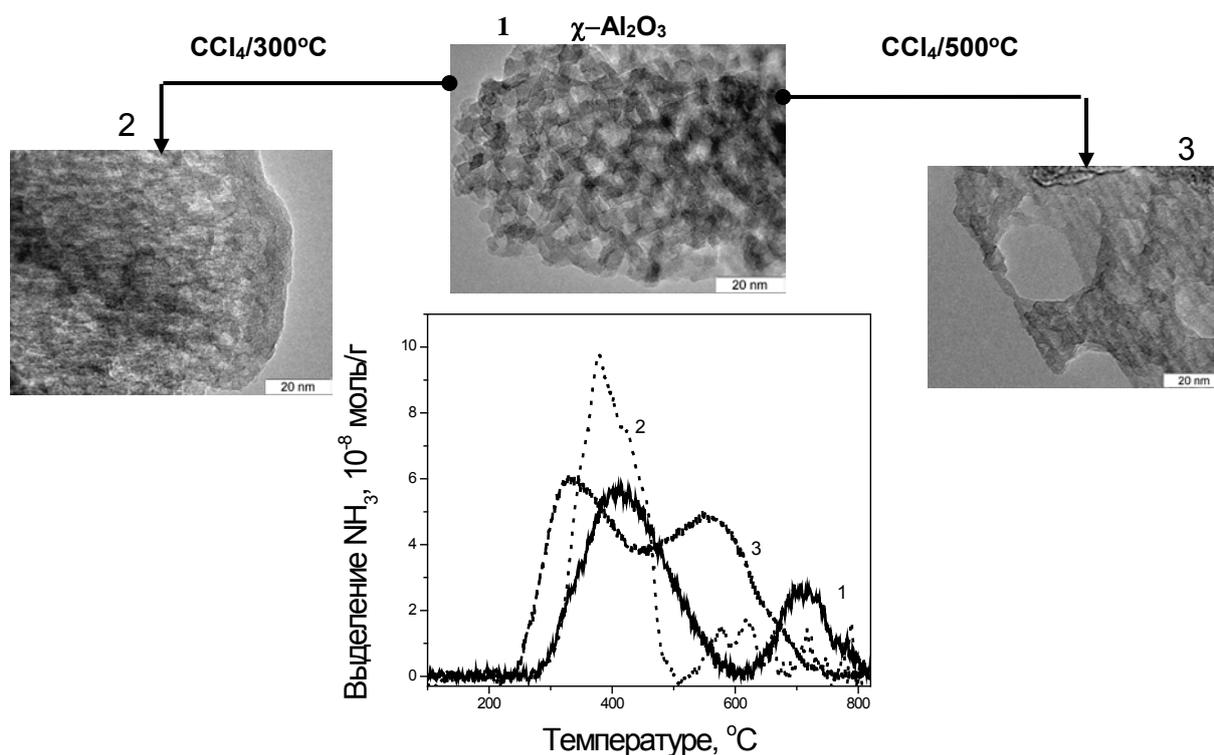
Показано, что содержание хлорид-ионов в Cl - Al_2O_3 катализаторах существенно зависит от условий синтеза: от фазовой модификации оксида алюминия и температуры хлорирования. Например, температура хлорирования оказывает нелинейный эффект на содержание хлорид-иона в Cl - Al_2O_3 . При температуре 300°C, сорбционная способность Al_2O_3 по отношению к CCl_4 хорошо описывается в рамках модели мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. Сорбционная способность χ - Al_2O_3 при 300°C составила 560 ± 15 мкмоль Cl/g , что в 4 раза превышает концентрацию $>Al-OH$ групп, характеризующихся полосой 3795 и 3775 cm^{-1} . Полагают, что хлорид-ионы, входящие в состав неорганических соединений хлора, обмениваются преимущественно с основными группами $>Al-OH$ [4,5]. При 400°C, концентрация сорбируемых хлорид-ионов увеличивается в 1.5 раза, но при повышении температуры до 500°C снижается вследствие высокой летучести объемного $AlCl_3$.

Нелинейная зависимость содержания хлорид-ионов в Cl - Al_2O_3 от температуры его взаимодействия с тетрахлористым углеродом связана с различным маршрутом разложения CCl_4 на поверхности оксидов алюминия. При температурах до 300°C включительно, с CCl_4 взаимодействуют только поверхностные группы χ - Al_2O_3 , поэтому текстурные и морфологические свойства не изменяются, однако на поверхности образцов наблюдается накопление углерода. При температуре 400°C и выше, CCl_4 превращается в Cl_2 , который и взаимодействует с объемными группами $>Al-OH-Al$ оксида алюминия. Результатом является разрушение кристаллической

С2 СД-34

решетки Al_2O_3 , уменьшение размера частиц и удельной поверхности, формирование крупных сквозных пор, а также образование наночастиц AlCl_3 .

Кислотные характеристики образцов хлорированного оксида алюминия изучали методом FTIR-СО и ТПД- NH_3 . Показано, что улучшение кислотных свойств $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, хлорированного тетрахлористым углеродом, связано с формированием средних и сильных Льюисовских кислотных центров. В случае же использования NH_4Cl в качестве источника Cl -ионов, наблюдаются существенные изменения кислотных свойств $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, в частности появляются более кислые (ν_{OH} 3640 и 3680 cm^{-1}), чем в исходном $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, мостиковые ОН-групп, образующиеся в результате разрыва >Al-O-Al< и образования пар >Al-OH и >Al-Cl ; а также значительное количество супер-сильных ЛКЦ (ν_{CO} 2240 cm^{-1}) и слабых ЛКЦ (ν_{CO} 2196 cm^{-1}).



Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО России (программа П.2П/V.45-12, проект 0303-2015-0006).

Литература:

- [1] Burk E.H., Crest H., Mooi J. // US Patent 3047514 (1962)
- [2] Basset J., Figueras F., Mathieu M. V., Prettre M. // J. Catal. 1970. V. 16. P. 53.
- [3] Comet D., Goupil J.-M., Szabo G., Poirier J.-L., Clet G. // Appl. Catal. A 1996. V. 141. P. 193.
- [4] Arena F., Frusteri F., Mondello N., Giordano N. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1992. V. 88. P. 3353.
- [5] Melchor A., Garbowski E., Mathieu M.-V., Primet M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1986. V. 82. P. 1893.

Формирование активной поверхности катализаторов, содержащих оксид Zr с V, Mo, Fe, Co в реакциях окисления метанола, этанола

Алиева А.М., Эфенди А.Дж., Кожарова Л.И., Магеррамова Л.Г., Фараджев Г.М.,
Меликова И.Г.

*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАНА,
Баку, Азербайджан
iradam@rambler.ru*

В области парциального гетерогенного катализа разнообразие изученных классов катализаторов сравнительно невелико. Проводятся исследования как по совершенствованию известных катализаторов окисления, так и по разработке новых каталитических систем. Интерес представляют исследования катализаторов на основе сплавов переходных металлов – Zr с V, Mo, Fe и Co в реакциях окислительного дегидрирования и дегидратации спиртов. Исследовать роль факторов, влияющих на состав и структуру поверхностного слоя катализаторов, установить связь их с активностью – входило в задачу проведенных нами исследований.

Были синтезированы образцы катализаторов на основе сплавов Zr–V, Zr–Mo, V–Fe, Zr–Mo–Fe, Zr–Co–Fe различных составов, активности которых после окислительной обработки воздухом при T 773–873 К в течение 1–2 ч, заметно возрастали. Проведенный рентгеноструктурный анализ (РФА) образцов указывал на глубокие фазовые изменения в поверхностном слое полиметаллидов, приводящие к сегрегации в поверхностном слое катализаторов оксидов V, Mo, Zr и Co. Окислительная, затем последующая восстановительная обработка контактов водородом при T 873 К в течение 1 ч приводит к резкому возрастанию активности катализаторов. Так, например, активность образцов Zr–Mo₂ и VFe_{0,12} после O₂-обработки (T 873 К, 2 ч) составила 29,2% и 31,7% соответственно, а после H₂-обработки возрастала до 71,2% и 82,3%. На формирование активной поверхности сплавных катализаторов существенное влияние оказывает температура, и продолжительность окислительной и восстановительной обработки.

Как показали результаты РФА и РФЭС, изменение активности после O₂-обработки связаны с глубокими фазовыми изменениями, возрастанием атомного соотношения V/Zr, Mo/Zr и др. в поверхностном слое. Характер и условия O₂–H₂-обработки вызывают изменения не только в составе поверхностного слоя катализаторов, но и в валентном состоянии активного компонента сплавов – V, Mo, Fe. Так, в случае интерметаллида ZrMo₂ значительное увеличение активности происходит после H₂-обработки и соответствует появлению в поверхностном слое ионов Mo в промежуточной степени окисления. При этом, наибольшую активность такой катализатор проявляет в более низкой температурной области T~473 К, и проработал в катализе более 20 ч. После чего наметилась тенденция к постепенному снижению активности. Такая взаимосвязь между активностью каталитической системы и степенью окисленности активного компонента сплава (Mo) подтверждается последующим доокислением его воздухом до шестивалентного состояния. Исследования проводились как в импульсном, так и проточном режимах. Изучена реакция дегидрирования спиртов на образцах катализаторов ZrV_{0,22} и ZrMo₂ после O₂–H₂-обработки при T 473К, выход альдегидов составил ~70–80%. Реакция дегидратации метанола и образования диметилового эфира (ДМЭ) и этиленов, исследовалась на VFe_{0,12} катализаторе после O₂–H₂-обработки при T 473–573 К.

Каталитические системы на основе сплавов Zr с V, Mo, Fe представляют как теоретический интерес с целью изучения условий формирования активной поверхности катализаторов, так и практический, с возможностью приготовления эффективных катализаторов окисления.

Перспективная каталитическая платформа на базе структурно модифицированных оксидных материалов

Петров А.Ю., Нефедова Н.В., Синицин С.А., Ванчури В.И.

Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва
antony.petrov@gmail.com

В процессе проектирования и производства перспективных каталитических систем исследователь должен учитывать несовершенства уже эксплуатируемых решений. В частности, известные монокатализаторы и их механические смеси, вне зависимости от исполнения, характеризуются узким диапазоном рекомендованных рабочих параметров – температура, давление, влажность, содержание конвертируемого соединения. Штатный или аварийный выход за пределы рекомендованных параметров, особенно – неоднократный, ведет к сокращению ресурса катализатора. Тепловой удар и каталитические яды также ведут к снижению концентрации активных центров на поверхности и в объеме носителя, что влечет за собой преждевременную дезактивацию и разрушение катализатора в процессе эксплуатации. Регенерация и утилизация отработанных катализаторов также представляют собой серьезную технологическую и экологическую проблему в силу недостатка и несовершенства эффективных и притом – экономичных технологий детоксикации, а также – повторного извлечения активной фазы. Последнее особенно актуально для катализаторов, в состав которых входят дорогостоящие благородные и редкоземельные металлы.

Увеличение жизненного цикла катализатора с одновременным сокращением издержек может быть достигнуто за счет перехода к перспективным необслуживаемым решениям, представляющим собой совокупность равновесных твердых растворов оксидов переходных металлов, включая железо, кобальт, марганец и ряд других. Для формирования и стабилизации указанных твердых растворов смесь исходных соединений (мелкодисперсных оксалатов соответствующих металлов) подвергали термическому воздействию в восстановительной атмосфере, которая поддерживалась в зоне синтеза за счет термического разложения аммонийных солей ряда органических кислот, включая оксалат, карбонат, тартрат и др. В ходе комплексного физико-химического исследования, включавшего РФА, РЭМ, дериватографический и элементный анализ, были установлены оптимальная температура (900°C) и продолжительность (3 ч) термического воздействия. Несмотря на некоторое сходство с известными технологиями получения плавных катализаторов, предлагаемая методика предоставляет исследователю значительно больше возможностей по контролируемому фазо- и структурообразованию непосредственно в процессе синтеза, в частности, за счет сверхдиффузии в контролируемой атмосфере в процессе термического воздействия на мелкодисперсные агрегаты исходных соединений, в полном соответствии с модифицированной моделью Вагнера и моделями Гинстлинга.

Как и исходные соединения, продукт термолиза также представляет собой мелкодисперсные агрегаты неправильной формы, преобладает фракция 150-200 мкм. В то же время, дополнительное введение оксалата калия в состав шихты позволило нам получить агломераты с линейным размером вплоть до 10 мм, что подтверждает возможность совмещения активной фазы и блочного носителя непосредственно в зоне и процессе синтеза и допускает непосредственную загрузку катализатора в адсорбер или печь с кипящим слоем. Системы на основе оксида железа (III) были успешно испытаны нами в процессе глубокого окисления СО, входящего в состав многих промышленных выбросов, на специально разработанной лабораторной проточной установке, модельные газовые смеси содержали СО₂ и воздух в различных пропорциях,

а также – от 5 до 20% СО. После нагрева свыше 550°C большинство образцов показало конверсию СО на уровне 95-98%, вне зависимости от температуры очищаемой газовой смеси (150-800°C) и фактического содержания СО, что сопоставимо с показателями диоксида церия и почти в полтора раза превышает заявленные производителями показатели для АПК-2. Несомненный интерес для дальнейших исследований представляет испытание разработанных каталитических систем для окислительной конверсии углеводородов, в первую очередь, метана, и уточнение оптимальных параметров проведения данного процесса.

В процессе эксплуатации образцов на лабораторной установке каталитической конверсии неоднократно исследовали их состав и морфологию, которые изменялись в пределах погрешности соответствующих расчетных методик. По нашему мнению, это является следствием искусственно расширенной в процессе синтеза области гомогенности всех компонентов сформированного твердого раствора, и может быть отнесено к достоинствам предложенной методики синтеза. Кроме того, экспериментально показана устойчивость разработанных композиций к известным каталитическим ядам, тепловому удару и зауглероживанию, что указывает на целесообразность наработки малотоннажных партий катализатора и их последующего испытания в условиях конкретных производств.

Судя по данным РФА, полученные каталитические системы склонны к масштабированию структуры, а входящие в их состав двойные и сложные оксиды проявляют полиморфизм, что ведет к образованию ранее не описанных супрамолекулярных дендритоподобных структур, зафиксированных нами средствами РЭМ. По нашему мнению, именно дендриты, представляющие собой равновесный твердый раствор магнетита Fe_3O_4 и маггемита $\chi-Fe_2O_3$, ответственны за высокие эксплуатационные характеристики и конверсионные показатели разработанных нами катализаторов. Судя по данным РЭМ, в процессе дальнейшего термического воздействия на поверхности дендритов формируются шпинельные локации двойных и сложных оксидов, ответственные за термическую стабильность и скорость регенерации катализатора. Установлено, что содержание дендрита должно преобладать над содержанием шпинелей, в противном случае увеличивается температура 50% конверсии и время регенерации катализатора. Судя по данным РФА, для соблюдения данного условия продолжительность термолиза не должна превышать 3-х часов. В ходе испытания нескольких десятков систем на основе сложнзамещенного оксида железа установлено, что в процессе каталитической конверсии СО двухкомпонентные и более сложные оксиды проявляют сверхаддитивность, т.е. конверсионные показатели сложных оксидных систем значительно превышают показатели как отдельных компонентов, так и их механической смеси. Таким образом, в ходе настоящего исследования нами экспериментально показано, что каталитические системы на основе равновесных твердых растворов имеют ряд существенных преимуществ перед «традиционными» катализаторами.

Аналогичные данные были получены для систем на базе оксидов кобальта и марганца, что позволяет говорить об успешной разработке перспективной каталитической платформы на базе структурно модифицированных оксидных материалов. В соответствии со стратегией импортозамещения, актуальной для нынешней экономической ситуации, нами прорабатывается вопрос адаптации разработанных методик и технологий для организации производства полного цикла, включая исходные соединения, на российских катализаторных фабриках. Отметим, что в ходе консультаций с сотрудниками профильных проектных организаций наши изыскания получили положительную оценку экспертного сообщества.

Комплексный анализ процессов синтеза перовскитоподобных сложнооксидных соединений для каталитических систем

Русских О.В., Остроушко А.А.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург
O.V.Russkikh@urfu.ru

Одним из методов синтеза широкого круга сложнооксидных материалов с заданными характеристиками является пиролиз полимерно-солевых композиций (ПСК) или синтез в реакциях горения. Чаще всего используются композиции, состоящие из нитратов соответствующих металлов и органического компонента, в качестве которого можно использовать глицин, глицерин, лимонную или винную кислоты, поливиниловый спирт (ПВС), поливинилпирролидон (ПВП) и др. вещества. Взаимодействие нитратной части как окислителя с органическими веществами может обеспечивать достаточно энергичный характер горения, в ходе которого возможно частичное или полное формирование сложного оксида. Процесс синтеза (скорость горения, температура реакционной среды) может регулироваться за счет варьирования соотношения компонентов, изменения природы органического компонента. Условия синтеза при этом влияют на фазовый состав получаемых продуктов, размер получаемых частиц и их морфологию.

Еще одним важным параметром, как показали наши исследования, в ходе синтеза сложных оксидов из полимерно-солевых композиций является термохимическое генерирование зарядов [1, 2] в прекурсор за счет уноса в газовую среду некоторого количества возникающих заряженных частиц. В зависимости от состава реакционной смеси прекурсор может заряжаться как положительно так и отрицательно, что связано с возникновением частиц типа $(\text{CO}_3)^-$, $(\text{NO})^+$, $(\text{H}_2\text{O})^+$ и др. Наличие в прекурсор одноименно заряженных частиц приводит к их взаимному отталкиванию, в результате этого формируются сложнооксидные материалы с агрегированными наночастицами, степень контактирования зависит помимо прочего от плотности зарядов.

В настоящей работе проведены исследования особенностей протекания процесса пиролиза при синтезе сложнооксидных соединений со структурой перовскита на основе манганита лантана $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$. Изучен состав пиролитических газов, который фиксировали с помощью газоанализатора Testo 350XL. Температурный профиль пиролиза получен при помощи измерителя-регулятора “Овен” (ТРМ10) и термопары типа ХА68, спай которой был размещен непосредственно в реакционной среде. Характеристики генерируемого электростатического поля в процессе пиролиза регистрировали с помощью специализированного прибора ИПЭП-1. После синтеза все образцы подвергали отжигу в одинаковых условиях на воздухе при температуре 650°C в течение 24 часов.

Изучен комплекс физико-химических свойств полученных материалов – фазовый состав, термическая устойчивость, удельная поверхность, параметры функций распределения сложнооксидных материалов по размерам частиц, морфология, каталитическая активность в тестовой реакции окисления монооксида углерода.

Характеристики процесса пиролиза в ходе синтеза сложнооксидного материала $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$ в зависимости от условий его реализации представлены в таблице 1, на рисунке 1. При использовании ПВС в качестве органического компонента наблюдался режим тлеющего горения (рис. 1а), т.е. реакция начинается локально в одном месте и распространяется в виде узкого фронта. Введение ПВП в исходную ПСК приводит к интенсификации процесса пиролиза, особенно при стехиометрическом соотношении соль/полимер. При увеличении количества полимера в исходной ПСК растет и

максимальная температура пиролиза, что в дальнейшем ведет к росту частиц сложного оксида, хотя при этом удельная поверхность катализаторов практически не изменялась. Фазовый состав не зависел в данном случае от условий проведения пиролиза.

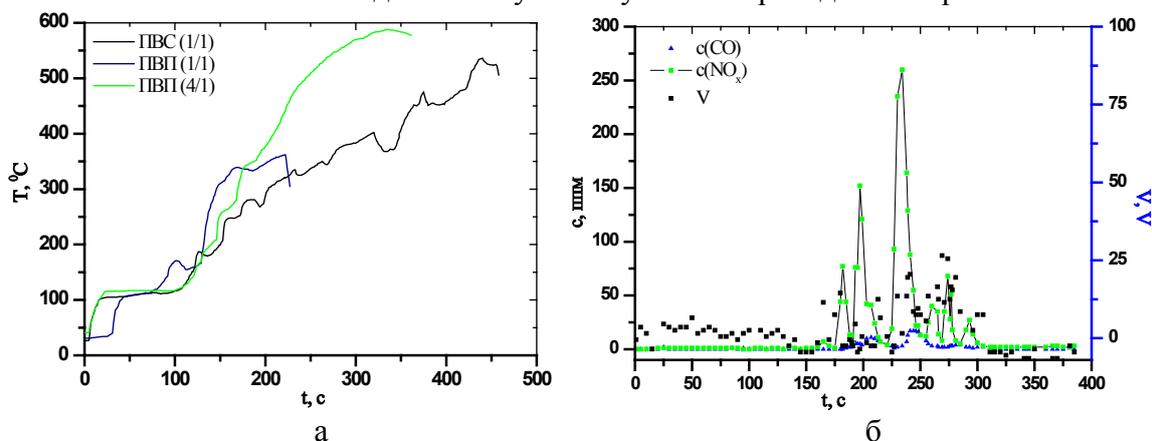


Рис. 1. Результаты комплексного термического анализа совмещенного с измерением электростатических зарядов в процессе синтеза сложного оксида $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$, где t – время процесса пиролиза: а) температурный профиль пиролиза; б) $c(\text{CO})$, $c(\text{NO}_x)$ – временная зависимость концентрации исходящих газов; V – временная зависимость разности потенциала прекурсоров относительно земли.

Методом дилатометрии обнаружено, что при увеличении количества полимера температура начала интенсивного спекания уменьшалась. Плотность зарядов на прекурсорах в этом случае возрастала и снижалась степень контактирования частиц. Сложные оксиды при синтезе из ПСК со стехиометрическим количеством ПВС имели наиболее высокую устойчивость к высоким температурам, и сохраняли свою удельную поверхность и каталитическую активность в процессе циклических испытаний.

Таблица. 1. Характеристика процесса пиролиза при синтезе сложнооксидного материала $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$.

№	Характеристика ПСК		Концентрация, ппм ¹				t, c^2
	Полимер	Соотношение соль/полимер	CO	NO	NO ₂	NO _x	
1	ПВС	1/1	17	200	60.7	260	150
2	ПВС	1/4	822	3525	250	3776	300
3	ПВП	1/1	310	2108	572	2660	100
4	ПВП	1/4	345	3370	512	3710	300

1 – максимальная концентрация газов в процессе пиролиза;

2 – длительность пиролиза, определенная по выделению пиролитических газов.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» ИЕНиМ УрФУ, при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 2343) и Программы 211 Правительства Российской Федерации (соглашение № 02.А03.21.0006).

Литература:

1. Остроушко А.А., Сенников М.Ю.// Журнал неорганической химии. 2005. 50. 1013.
2. Остроушко А.А., Сенников М.Ю.// Журнал неорганической химии. 2008. 53. 1262.

Особенности аммиачно-карбонатной технологии в производстве катализатора конверсии оксида углерода НТК-4

Шаркина В.И.¹, Серегина Л.К.¹, Боевская Е.А.¹, Щанкина В.Г.²

1 - ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск

2 - ФГУП «ИРЕА», Москва

vesat@yandex.ru

Технология промышленного производства катализатора конверсии оксида углерода водяным паром НТК-4 была разработана в ГИАПе и освоена в 1970 году. До 2012 года катализатор выпускался на Дорогобужском заводе азотных удобрений (ДЗАУ). До настоящего времени его производят и на ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР». С момента пуска и до настоящего времени проводились и проводятся работы по усовершенствованию технологии производства, повышающей каталитические свойства товарного продукта.

В состав катализатора входят соединения меди (активный компонент), цинка, хрома и алюминия. Исходное сырье: гидроксокарбонат меди $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, оксид цинка ZnO , гидрооксид алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и хромовый ангидрид CrO_3 . Технология НТК-4 это не простое, а реакционное смешение ингредиентов, т.к. хромовый ангидрид при растворении с водой образует раствор хромовой кислоты, обладающей высокой реакционной способностью по отношению к соединениям цинка и меди. Образовавшиеся при взаимодействии с хромовой кислотой основные хроматы меди, $\text{CuCrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, цинка и $\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в присутствии гидроксида алюминия способствуют после прокаливания образованию активного компонента (оксида меди), стабилизированного соединениями хромат-хромита цинка.

Метод реакционного смешения привлекателен тем, что в производстве катализатора отсутствуют выбросы, нет стоков в отличие от широко распространенного в промышленности метода соосаждения, преимущество которого заключается в высокой однородности распределения продуктов осаждения за счет одновременного высаживания из растворов карбонатов, гидрооксидов. Однако существуют и недостатки такой технологии. Это отмывка продукта от щелочных компонентов, что требует значительного количества воды. Не исключено и выделение оксидов азота в атмосферу, т.е. метод является не только трудоемким, но и не желательным с точки зрения экологии.

Сохранить преимущество метода соосаждения и не усложняя экологической обстановки можно при использовании так называемого аммиачно-карбонатной технологии, суть которой заключается в том, что соединения меди и цинка растворяются в аммиачно-карбонатном растворе с образованием раствора аммиачно-карбонатных комплексов, при разрушении которых образуются гидроксокарбонаты меди и цинка. В зависимости от соотношения, катионов, анионов, температуры и времени разрушения комплексов могут образовываться сложные взаимозамещенные гидроксокарбонаты меди $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{CO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ и цинка $\text{Zn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{CO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ - (изоморфные соли), взаимодействие которых с хромовой кислотой осуществляется одновременно с образованием сложных основных хроматов меди $\text{Cu}(\text{Zn})\text{CrO}_4 \cdot 2\text{CuO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и цинка $\text{Zn}(\text{Cu})\text{CrO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в присутствии $\text{Al}(\text{OH})_3$. При термоллизе такой смеси в зависимости от температуры образуются хромат-хромитные соединения, Al_2O_3 и активный компонент (CuO) с размером кристаллитов 100-120 Å вместо 180-200 Å без использования аммиачно-карбонатной технологии.

Преимущество использования аммиачно-карбонатной технологии освоенной в ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» в производстве НТК-4 заключается в том, что вместо

С2 СД-38

отдельно взятого сырья (малахита и оксида цинка) получают сложные гидроксокарбонаты меди и цинка, которые при определенных условиях синтеза одновременно (как и при соосаждении) взаимодействуют с хромовой кислотой.

Однако, применяя аммиачно-карбонатную технологию, используя в качестве алюмосодержащего сырья гидрооксид алюминия не в полной мере удалось получить высокую однородности смешения гидроксокарбонатов и гидрооксида алюминия. Это обусловлено тем, что макроструктура $Al(OH)_3$ -это крупные прочные сферические частицы, размер которых практически не меняется и после прокаливания. Значительного улучшения однородности массы было достигнуто при использовании активного оксида алюминия $\gamma-Al_2O_3$, с размером частиц менее ~ 100 нм, что позволило при оптимальных условиях синтеза и прокаливания уменьшить размер кристаллитов CuO до $60-70 \text{ \AA}$. В таблице представлены средние значения по активности (по степени превращения CO - α и по константе K_v) от 10 промышленных партий НТК-4 до и после использования аммиачно-карбонатной технологии.

Таблица Активность НТК-4-до и после перегрева

НТК	До перегрева				После перегрева				
	180°C		160°C		180°C		160°C		
	α	K_v	α	K_v	α	K_v	α	K_v	%
ДЗАУ	0,84	7,42	0,67	4,47	0,79	6,25	0,59	3,59	19,7
НИАП	0,94	14,11	0,97	13,89	0,93	10,98	0,81	6,74	4,0

Условия конверсии CO водяным паром: состав исходной газовой смеси : $10,9\% CO$; $89,1\% He + H_2O$; $p/\Gamma = 0,2 \div 0,25$; объемная скорость (W) = 12000 ч^{-1} (по сухому газу). :Стабильность-% потери активности катализатора после перегрева при $350^\circ C$.

Таким образом, сочетание аммиачно-карбонатной технологии с использованием активного оксида алюминия позволило получить катализатор с более высокими показателями по активности и стабильности.

Наноразмерные частицы родия как каталитические системы для процесса изотопного обмена в молекулярном водороде

Боева О.А., Сергеев М.О., Ревина А.А., Жаворонкова К.Н.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
Mihail-Ol-Sergeev@yandex.ru

Одной из особенностей химических свойств наночастиц является их повышенная реакционная способность относительно массивного вещества, представляющего тот же химический состав, что и наночастицы. Это является причиной их нестабильности и, соответственно, малого времени жизни и невозможность использования в широком спектре применений. Поэтому при разработке методов синтеза наночастиц немаловажную роль играет повышение их агрегативной устойчивости. Одним из таких методов, позволяющим получать высоко устойчивые наночастицы металлов, является синтез в обращённых дисперсиях, а точнее использование обратных мицелл.

Обратномицеллярные растворы (ОМР) представляют собой трёхкомпонентную жидкофазную систему: водный раствор соли/ПАВ/органический растворитель. В качестве ПАВа использовался бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия, дисперсионной средой являлся изооктан. Основным фактором, влияющим на размер водного пула обратной мицеллы, является коэффициент солубилизации, представляющий собой мольное отношение воды к ПАВу. Границы водного пула являются сдерживающим фактором роста наночастицы. До определённого момента с увеличением коэффициента солубилизации увеличивается размер водного пула, а соответственно и размер формирующихся наночастиц [1].

Целью данной работы является получение и изучение адсорбционных и каталитических свойств композитов на основе наночастиц родия в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода в широком интервале температур в зависимости как от размера наночастиц, так и после высокотемпературной обработки катализатора. Ранее в наших статьях сообщалось о схожих каталитических системах [2,3], и эта работа является их продолжением. Изучены наночастицы родия, полученные химическим способом восстановления ионов металла в ОМР. В качестве восстановителя использовался кверцетин – восстановитель полифенольной природы, имеющий достаточно высокий потенциал восстановления, который, в свою очередь, увеличивается при переходе от кислого характера среды к щелочному.

Размеры НЧ определялись методом АСМ и составили для $\omega=1$, $\omega=5$ и $\omega=8$, соответственно, 2, 3.4 и 1.4 нм. Приготовленные НЧ Rh наносились методом пропитки из обратномицеллярных растворов на подготовленный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Время пропитки составляло 90 мин, процесс адсорбции НЧ контролировался спектрофотометрически.

Адсорбционные исследования проводились объёмным методом. Из изотерм адсорбции водорода при 77 К рассчитаны площади поверхностей катализаторов, исходя из предположения о полной диссоциации водорода на металле. ОМР с $\omega=8$ является неустойчивой термодинамической системой, вследствие чего из него выпадают сформировавшиеся крупные частицы (~75% от первоначальной массы родия составляет осадок). После температурной обработки (800 °С) поверхность катализатора снижается, что говорит о спекании НЧ.

Каталитические свойства образцов исследовались в температурном интервале от 77 до 300 К (рис. 1) в реакции изотопного обмена H_2 и D_2 в соотношении 50:50 % С ростом размера частиц наблюдается увеличение удельной каталитической активности катализаторов.

Кривые Аррениуса разбиваются на две условные части – низкотемпературную и высокотемпературную, отвечающие за различные механизмы реакции: предположительно Или и Ридила, соответственно.

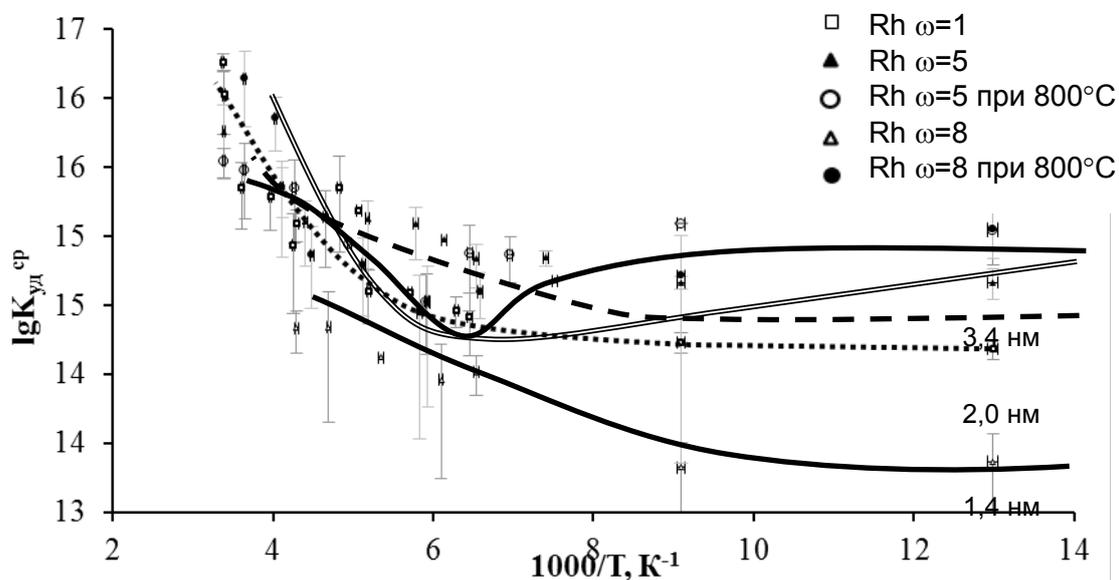


Рис. 1. Зависимость удельной каталитической активности от температуры

Высокотемпературная обработка привела к формированию наночастиц иной структуры нежели формирование НЧ в ОМР. Видно, что в низкотемпературной области оба образца имеют приблизительно одинаковую активность независимо от размера частиц, в высокотемпературной области активность образца с размерами частиц 2,9 нм выше активности образца с размерами частиц 6,6 нм, но в целом тенденция к увеличению активности с ростом частиц сохраняется. Образцы имеют характерный провал активности в интервале температур 160–200 К. Это свидетельствует о структурно-чувствительном характере протекания реакции, и постепенной смене механизмов реакции. Можно предположить, что за активность в этом диапазоне температур отвечают малые частицы определённой формы, которые исчезли после обработки.

В работе показано, что с ростом коэффициента солубилизации от 1 до 5 увеличивается размер образующихся частиц с 2 нм до 3,4 нм, но при переходе к $\omega=8$ раствор становится нестабильным: крупные частицы выпадают, в растворе остаются только малые НЧ, размером 1,4 нм. С увеличением размеров НЧ Rh, сформированных в ОМР, повышается их каталитическая активность в реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода. Высокотемпературная обработка катализаторов приводит к спеканию частиц и увеличению их активности, а также к изменению их структуры, в результате чего меняются характеристики механизма реакции обмена.

Литература:

- [1] Pileni M.P. Reverse micelles as microreactors // *J. Phys. Chem.* — 1993. V. 97. Issue 27. –P. 6961-6973.
- [2] Sergeev M.O. *et al.* Catalytic properties of monometallic and bimetallic palladium and rhodium nanoparticles obtained in reverse micellar systems // *Nanotechnology Reviews.* – 2014. Vol. 3, Issue 5. – P. 515–525.
- [3] Боева О.А. и др. Реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода как тестовая реакция для каталитических свойств композитных систем на основе наночастиц переходных металлов // *Перспективные Материалы.* – 2013. – Вып. 14. – С. 378 – 385.

Получение и исследование каталитически активных материалов содержащих биметаллические наночастицы с архитектурой «оболочка-ядро»

Алексеевко А.А.¹, Беленов С.В.¹, Волочаев В.А.¹, Меньщиков В.С.¹, Могучих Е.А.¹,
Табачкова Н.Ю.²

1 - Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

2 - Научно-исследовательский университет «МИСИС», Москва

an-an-alekseenko@yandex.ru

Наночастицы платины, закрепленные на поверхности дисперсных углеродных носителей, являются наилучшими электрокатализаторами для реакций электроокисления водорода и электровосстановления кислорода (РВК), протекающих в низкотемпературных топливных элементах с протонообменной мембраной. Легирование платины некоторыми d-металлами влияет на адсорбционную активность её поверхности по отношению к молекулам кислорода и способно еще более повысить каталитическую активность в РВК [1]. Неоднородная по составу структура (архитектура) двухкомпонентных Pt-M наночастиц, наряду с размером и формой наночастиц, может оказывать существенное влияние не только на активность, но и на срок службы катализаторов [2]. Существуют различные способы получения электрокатализаторов на основе НЧ «оболочка – ядро» посредством химического восстановления прекурсоров. В работах [3] авторы применяли последовательное химическое восстановление платины (IV) на предварительно сформированных ядрах d-металла (Cu, Ni, Ag, Pd, Co). При использовании подобных методик, как правило, формируются биметаллические НЧ с толстой (многослойной) Pt-оболочкой [3]. Кроме того, в ходе реализации химического восстановления трудно контролировать рост и управлять толщиной образующейся Pt-оболочки [3]. В ряде последних публикаций отмечен перспективный способ синтеза – гальваническое замещение, с помощью которого можно получить тонкую оболочку платины на поверхности d-металла [4]. Материалы, содержащие такие наночастицы характеризуются повышенной активностью, однако, возможность их длительного функционирования в качестве электрокатализатора вызывает сомнения вследствие малой толщины, и, как следствие, низкой защитной способности оболочки по отношению к металлу ядра.

Одним из способов улучшения функциональных характеристик M@Pt/C катализаторов является их термическая постобработка [5]. При проведении такой обработки существенную роль, по-видимому, может играть выбранный температурный режим [5].

В настоящей работе изучена возможность использования комбинированного метода синтеза, совмещающего гальваническое замещение (ГЗ) меди на платину и химическое восстановление (ХВ) Pt(IV) до Pt(0) для получения биметаллических наночастиц со структурой Cu-ядро – Pt-оболочка. При разработке методики синтеза мы исходили из предположения, что в ходе первой стадии (ГЗ) на поверхности медных ядер происходит формирование тонкой, возможно дефектной платиновой оболочки. Доосаждение рассчитанного количества платины на втором этапе (ХВ) должно приводить к залечиванию дефектов и формированию более плотной оболочки (Образец А). Полученные в ходе исследования материалы сравнивали с PtCu/C катализатором, полученным химическим способом синтеза (образец В), а также с коммерческим образцом HiSPEC 3000.

Кроме того, была проведена термическая постобработка полученных Cu@Pt/C материалов при температурах 250 и 350°C. (Образцы А₂₅₀, А₃₅₀, В₂₅₀, В₃₅₀).

Таблица 1. Характеристики Cu@Pt/C материалов, полученных комбинированным методом (А, А₂₅₀, А₃₅₀), химическим восстановлением (В, В₂₅₀, В₃₅₀) и коммерческого образца HiSPEC 3000.

Образец	Состав, определенный методом РФЛА	Массовая доля металлической компоненты, %	Средний размер кристаллитов, нм	ЭХАП, м ² /г(Pt)	Степень деградации, %
А	Pt _{0.8} Cu	28 ± 0.8	2.7 ± 0.2	100 ± 10	34
А ₂₅₀			3.8 ± 0.3	89 ± 9	18
А ₃₅₀			4.5 ± 0.4	80 ± 8	33
В	Pt _{0.8} Cu	26 ± 0.8	2.3 ± 0.2	55 ± 5	20
В ₂₅₀			4.0 ± 0.4	57 ± 5	25
В ₃₅₀			11.5 ± 0.5	31 ± 3	30
HiSPEC 3000	Pt	20	2.2 ± 0.2	81 ± 8	33

Электрокатализаторы изучали методами рентгенофазового анализа, термогравиметрии, циклической вольтамперометрии (ЦВА), рентгенофлуоресцентного анализа. На циклических вольтамперограммах (в ходе регистрации 100 циклов на стадии подготовки) отсутствуют пики, характерные для растворения меди с поверхности материала, что может косвенно подтверждает наличие наночастиц с платиновой «оболочкой».

Полученные комбинированным методом синтеза Pt_{0.8}Cu/C материалы с пониженным содержанием дорогостоящей платины, характеризуются повышенной электрохимически активной площадью поверхности (ЭХАП) в сравнении с коммерческим Pt/C катализатором. Термическая обработка образцов (А₂₅₀, А₃₅₀) позволила повысить коррозионно-морфологическую стабильность материалов в процессе длительного циклирования.

Комбинированный способ синтеза, совмещающий гальваническое замещение и химическое восстановление, является перспективным для получения Cu@Pt/C катализаторов, характеризующихся пониженным содержанием Pt, высокими значениями ЭХАП, активности в РВК и коррозионно-морфологической стабильности. Данный подход к синтезу может быть интересен для получения Co@Pt/C и Ni@Pt/C катализаторов.

Авторы благодарят РФФ (грант № 16-19-10115) за поддержку исследований.

Литература:

- [1] Ou L. // Computational and Theoretical Chemistry. 2014. V. 1048. pp. 69–76.
- [2] Singh R.N., Awasthi R., Sharma C.S. // International J. of Electrochemical Science. 2014. V. 9. pp. 5607–5639.
- [3] Guterman V.E., Belenov S.V., Pakharev A.Yu., Min M., Tabachkova N.Yu., Mikheykina E.B., Vysochina L.L., Lastovina T.A. // International J. of Hydrogen Energy. 2016. V. 41. pp. 1609–1626.
- [4] Bezerra C.W.B., Zhang L., Liu H., Lee K., Marques A.L.B., Marques E.P., Wang H., Zhang J. // J. of Power Sources. 2007. V. 173. pp. 891–908.
- [5] Cicero W.B. Bezerra, Lei Zhang, Hansan Liu, Kunchan Lee, Aldal´ea L.B. Marques, Edmar P. Marques, Haijiang Wang, Jiujun // Journal of Power Sources. 2007. V. 173. pp. 891–908.

Использование метода окислительного обессеривания для удаления сернистых соединений из нефти и продуктов ее переработки

Акопян А.В., Анисимов А.В.

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

arvchem@yandex.ru

Учитывая тенденцию к увеличению содержания серы в добываемом углеводородном сырье, особую актуальность приобретает разработка способов удаления общей серы из сырой нефти и продуктов ее переработки. Сероорганические соединения могут вызывать коррозию технологического оборудования, отравлять катализаторы различных процессов нефтепереработки, а продукты сгорания этих соединений оказывают негативное воздействие на окружающую среду. [0,0]. При этом широкое использование традиционного метода гидроочистки для удаления сероорганических соединений ограничивается высокими капитальными затратами. В связи с этим особую актуальность приобретает поиск новых, нетрадиционных методов удаления серы. Одним из перспективных направлений является технология окислительного обессеривания [0,0].

В работе проводили окислительное обессеривание сырой нефти и продуктов ее переработки. Окислительная каталитическая система состояла из пероксида водорода, соли переходного металла, способного в присутствии пероксида водорода образовывать активный пероксокомплекс и органической или минеральной кислоты.

Сочетание окисления сернистых соединений с различными методами извлечения продуктов окисления (экстракция, адсорбция, дистилляция и т.д.) позволяет существенно снизить содержание серы в нефти и нефтяных фракциях. В прямогонных бензиновой и дизельной фракциях содержание серы снижено до значений менее 10 ppm, что соответствует стандарту К-5 (Евро-5). Полученные результаты по снижению содержания серы в различных углеводородных фракциях приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты по снижению содержания серы в различных углеводородных фракциях.

Фракция	Степень удаления общей серы, %
прямогонная бензиновая	99
широкая бензиновая фракция каталитического крекинга	79
прямогонная дизельная	99
газовый конденсат	68
сырая нефть	29

Таким образом, метод окислительного обессеривания пероксидом водорода в присутствии солей переходных металлов может быть использован как для полного, так и для частичного снижения содержания серы в различных углеводородных смесях.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 – 2020 гг.», мероприятие 1.3, Соглашение о предоставлении субсидии № 14.607.21.0051, уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60714X0051.

СЗ СД-01

Литература:

- [1] Рудяков Е.В. и др. Иркутск: Изд-во Иркутского гос.техн.университета, 2013. - 56 с.
- [2] Петрухина Н.Н., Вострикова Ю.В., - Москва: РГУ нефти и газа им. И.М.Губкина, 2013. -3 с.
- [3] Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акопян А.В., Литвинова В.В., Максимов А.Л., Анисимов А.В., Вакарин А.В., Семерикова О.Л., Зайков Ю.П. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 49.
- [4] Э. В. Рахманов, С. В. Баранова, Ван Цзысяо, А. В. Тараканова, С. В. Кардашев, А. В. Акопян, Е. Р. Наранов, М. С. Ощепков, А. В. Анисимов. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. С. 318.

Особенности превращения органических субстратов в гибридном мембранно-каталитическом реакторе

Антонов Д.О.¹, Федотов А.С.¹, Цодиков М.В.¹, Уваров В.И.², Хаджиев С.Н.¹

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

2 - Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения,
Черноголовка

d.antonov@ips.ac.ru

Разработан оригинальный пористый керамический мембранно-каталитический конвертер для осуществления высокоскоростной конверсии органических субстратов, а именно: процессов парового и углекислотного риформинга метана, этанола, диметилового эфира (ДМЭ) и продуктов ферментации биомассы в синтез-газ. Конвертер изготавливается методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из высокодисперсных порошков никеля, содержащего до 5% алюминия, добавленного способом механоактивации, и оксида кобальта (II, III). Конвертер представляет собой полую толстостенную трубку с одним запаянным концом. Подача газообразных реагентов осуществляется на внешнюю поверхность стенки конвертера с целью организации принудительной диффузии субстрата в пространственно ограниченном объеме пор, содержащем каталитически-активные компоненты.

Показано, что химические превращения в каналах пористого керамического каталитического конвертера протекают значительно более интенсивно, чем в традиционном реакторе со стационарным слоем насыпного катализатора, что в первом случае, согласно данным кинетических исследований, является следствием улучшенного массо- и теплообмена. Так в процессе углекислотного риформинга метана (УРМ) на конвертерах, содержащих эквивалентное соотношение никель-кобальтовых компонентов (1:1) обнаружен значительный всплеск неаддитивного возрастания каталитической активности. Производительность по синтез-газу на данном образце составила 85000 л/ч·дм³, в то время, как на гранулированном катализаторе аналогичного состава это значение было примерно в 2,2 раза ниже. При этом важно отметить, что результаты, полученные с использованием монометаллических конвертеров, состоящих только из никеля или из кобальта, были примерно в 3-5 раза ниже.

В результате структурных исследований, проведенных с использованием современных методов анализа, таких как SEM, TEM, XRD и XAS показано, что в процессе приготовления конвертера происходит поверхностная сегрегация активных компонентов, таким образом, на поверхности γ -Al₂O₃ формируются наноразмерные частицы Ni-Co сплава, размером 10 нм. Методом термогравиметрического анализа установлена последовательность протекания реакций в процессах углекислотного риформинга этанола.

С целью получения чистого водорода, разработан гибридный мембранно-каталитический реактор для совместного получения синтез-газа и чистого водорода, в котором в канал пористого керамического каталитического конвертера интегрирована спираль водородселективной мембраны, состава Pd(94%)-Ru(6%). Конструкция реактора позволяет проводить процесс высокоэффективного парового/углекислотного риформинга органических субстратов и синтетических топлив в синтез-газ совместно с извлечением *in situ* водорода. Таким образом, в результате извлечения одного из компонентов из зоны реакции (режим экстрактор), согласно принципу Ле Шателье-Брауна, конверсия термодинамически устойчивых субстратов, таких как метан,

СЗ СД-02

эффективно протекает при значительно более низкой температуре, чем в обычном режиме (режим экстрактор). При этом достигаются высокие степени извлечения водорода из системы.

Было показано, что в процессе углекислотного риформинга метана селективное выделение водорода из зоны реакции с использованием Pd-содержащей мембраны (режим экстрактор) позволяет увеличить значение конверсии метана с 42% до 72% по сравнению с режимом контактор. При подаче сырья в 9 л/ч и температуре 700°C производительность по водороду составляла 7,2 л/ч, а степень извлечения ультрачистого водорода ($C_{H_2} > 99,99999\%$) достигала 87%.

Было обнаружено, что в процессе парового риформинга метана использование гибридного реактора позволяет увеличить конверсию субстрата. Было установлено, что с увеличением давления увеличивается степень извлечения водорода до 65%, в то время как конверсия метана остается постоянной. Было показано, что добавление избытка воды значительно снижает проницаемость Pd-содержащей мембраны и способствует протеканию реакции конверсии монооксида углерода.

Было показано, что в процессе парового риформинга этанола, продуктов ферментации биомассы и диметилового эфира использование реактора в режиме экстрактора позволяет значительно увеличить выход водорода, при этом степень извлечения ультрачистого водорода достигает 65%.

Также разработан альтернативный подход для получения чистого водорода, основанный на самосогласовании процессов парового риформинга этанола или ДМЭ с последующим гидрированием CO в метан. Очищенный водород производится в две стадии: на 1-й стадии проводят паровой риформинг этанола или ДМЭ при 500°C при скорости подачи $Q=13500\text{ ч}^{-1}$ и 3–5 кратном избытке воды, в результате чего получается синтез-газ состава H_2/CO до 20/1, который на 2-й стадии при 300°C подвергается гидрированию монооксида углерода также в присутствии Ni-Co МКК. В результате получается водород, содержащий не более 0,1% CO.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (Соглашение №16-33-00204\16).

Каталитические свойства нитридов, карбидов и фосфидов переходных металлов в процессе гидродеоксигенации стеариновой кислоты

Ахметзянова У.Р.^{1,2}, Кихтянин О.В.¹, Тишлер З.¹

1 - Unipetrol Centre of Research and Education, a.s., Лутвинов, Чехия

2 - Тверской государственный технический университет, Тверь

Uliana.Akhmetzyanova@unicre.cz

Одной из обширнейших областей исследований химической технологии начала 21 века является использование биоресурсов с целью получения различных ценных продуктов. Возобновляемые источники сырья приобретают стратегический характер в условиях непредсказуемости цен на газ и нефть, неравномерного распределения их месторождений и неизбежного истощения запасов. К тому же процессы добычи, переработки и транспортировки ископаемых являются небезопасными, с экологической точки зрения, и трудозатратными – с технологической. Отходы древесной и сельскохозяйственной промышленности, а также водоросли – это неиссякаемый и самый доступный источник биомассы, позволяющий производить различные виды энергии. Сырье, получаемое из биомассы, содержит большое количество кислорода, что требует введения специальных стадий его удаления. Такие процессы в основном ведутся в присутствии водорода и использовании катализаторов на основе благородных металлов. Как следствие, перспективы широкого применения таких процессов ограничены ввиду стоимости благородных металлов. В связи с этим, актуальной становится задача по поиску более дешевых и доступных материалов, которые могли бы обеспечить одностадийное превращение исходного сырья по заданному маршруту.

Известно, что модификация оксидов молибдена и вольфрама путем встраивания атома азота, углерода или фосфора в кристаллическую решетку $MeOx$ приводит к получению соединений, обладающих металлическими свойствами, аналогичными наблюдаемым у благородных металлов. Вследствие этого, нитриды, карбиды и фосфиды переходных металлов находят свое применение в качестве катализаторов в различных реакциях. Каталитические свойства нитридов и карбидов молибдена и вольфрама наиболее изучены в процессах гидродеазотирования и гидродесульфидирования, однако реакции каталитической гидродеоксигенации также вызывают интерес. В частности, изучение и применение подобных систем в процессах синтеза углеводородов (биотоплива) из продуктов переработки биомассы в данное время обретает широкий масштаб во всем мире.

В данной работе проведено сравнительное исследование свойств нитридов, карбидов и фосфидов молибдена и вольфрама. Указанные соединения синтезированы по заданной температурной программе, состоящей из нескольких этапов. Препарат, полученный путем кристаллизации исходных комплексных соединений, подвергся обработке смесью газов H_2/N_2 или CH_4/H_2 с дальнейшим пассивированием полученных образцов смесью 1 об.% O_2 в Ar. Согласно результатам рентгеноструктурного анализа, полученные системы представляли собой фазово-чистые Mo_2N , Mo_2C , MoP , WN , W_2C , WP с незначительным включением оксида молибдена и металлического вольфрама. Физико-химические характеристики синтезированных образцов изучались с помощью химической адсорбции H_2 и низкотемпературной адсорбции N_2 .

Каталитические свойства полученных образцов исследовались в модельной реакции гидродеоксигенации стеариновой кислоты при $T=360$ °C и $P_{H_2}=20$ бар. Показано, что полученные материалы отличаются как физико-химическими характеристиками, так и каталитическими свойствами. Так, образец Mo_2C обеспечил 100% превращение стеариновой кислоты с селективностью по продуктам n-C18

СЗ СД-03

до 91%, проведя реакцию преимущественно по пути гидрирования. С другой стороны, образец WC показал частичное декарбонилирование/декарбоксилирование кислоты с получением n-C17 с селективностью до 48%.

Полученные результаты показывают, что карбиды, нитриды и фосфиды переходных металлов обладают высокой активностью в реакции деоксигенирования органических соединений и, таким образом, создают альтернативу дорогим катализаторам на основе благородных металлов.

Особенности синтеза аминоэфиров борной кислоты под действием каталитических систем на основе хлоридов переходных металлов

Давлетбаева И.М.^{1,2,3}, Давлетбаев Р.С.⁴, Ахметшина А.И.^{1,2}, Воротынцев И.В.¹

1 - Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева, Нижний Новгород

2 - Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

3 - Казанский поволжский (федеральный) университет, Казань

4 - Казанский государственный технический университет, Казань

nbt@nttu.nnov.ru

Ионные жидкости, как новый класс материалов, находят применение в различных областях науки и технологии в качестве среды для проведения химических реакций, катализаторов, растворителей, модификаторов, абсорбентов и т.д. В данной работе рассматривается стратегия синтеза ионных жидкостей на основе аминоэфиров борной кислоты (АЭБК) и их использование для получения газоразделительных мембран. При получении аминоэфиров борной кислоты в качестве центра ветвления использовался триэтаноламин (ТЭА), а основным элементом построения являлась борная кислота (Рисунок 1). Для осуществления реакции борной кислоты с гликолями, которые протекают с достаточно низкой скоростью, требовались повышенные температуры и использования в качестве катализатора хлоридов двухвалентных металлов.

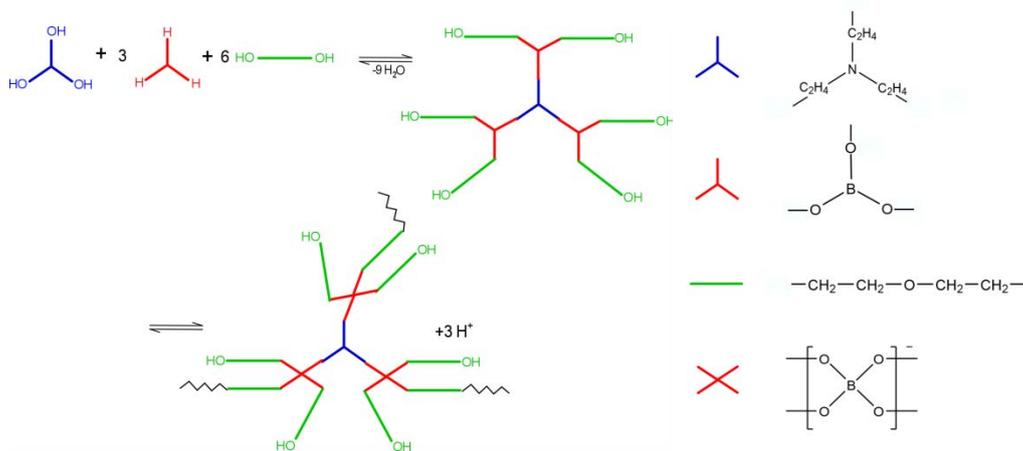


Рисунок 1 – Схема синтеза аминоэфира борной кислоты на основе ТЭА, H_3BO_3 и диэтиленгликоля

Структура АЭБК была исследована методами ИК- и ^{11}B ЯМР спектроскопии. Согласно спектрам ЯМР, в продукте реакции содержались межмолекулярные комплексы борат-анионов, присутствие которых также было подтверждено вискозиметрическими и кондуктометрическими методами. Образование межмолекулярных комплексов также имело место в случае использования низкомолекулярных гликолей, таких как триэтиленгликоль, однако, в случае введения в состав АЭБК полиэтиленгликолей, образования борат-анионов не наблюдалось.

Наличие терминальных гидроксильных групп АЭБК позволило получить полиуретаны, исследованные в качестве газоразделительных мембран [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-19-10057.

Литература:

[1] Davletbaeva, I.M., Emelina O.Yu., Vorotyntsev I.V., Davletbaev R.S., Grebennikova E.S., Petukhov A.N., Ahkmetshina A.I., Sazanova T.S., Loskutov V.V. // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 65674.

Газофазное карбонилирование диметоксиметана в метилметоксиацетат на твердых кислотах: влияние кислотности на каталитическую активность

Бадмаев С.Д.^{1,2}, Сморгыгина А.С.², Печенкин А.А.^{1,2}, Беляев В.Д.^{1,2}, Паукштис Е.А.¹, Собынин В.А.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

sukhe@catalysis.ru

Диметоксиметан (ДММ), который можно получать путем конденсации метанола и формальдегида либо прямым окислением метанола, рассматривают в качестве перспективного исходного субстрата для нефтехимического и органического синтезов. Недавно была продемонстрирована возможность газофазного карбонилирования ДММ в метилметоксиацетат (ММА) на твердых Бренстедовских кислотах, таких как Н-цеолиты [1,2], композиты Н-Нафион/SiO₂ [3] и цезиевые соли фосфорновольфрамовой гетерополикислоты Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀ [4]. Отметим, что интерес к данной реакции, в первую очередь, связан с поиском новых путей синтеза этиленгликоля, который широко применяют в промышленности для получения полиэфирных волокон и пленок, а также в производстве антифризов.

Исследования в этом направлении начались не более десяти лет назад и находятся на начальном этапе. Анализ пока еще небольшого числа публикаций [1-4] показывает, что реакция газофазного карбонилирования ДММ в ММА



протекает на твердых кислотах, которые при относительно мягких условиях (Т ~ 100÷120 °С) обеспечивают достаточно высокие селективность (54-80%) и выход ММА 14-80 %. Целевая реакция 1 сопровождается протеканием побочных реакций диспропорционирования ДММ в диметиловый эфир (ДМЭ) и метилформиат (МФ)



а также вторичных побочных реакций разложения МФ на метанол и СО, и дегидратации метанола в ДМЭ.

Согласно [2] механизмы протекания реакций 1 и 2 по сути аналогичны механизмам классических реакций кислотного катализа Коха и Канницаро, соответственно. Несмотря на кажущуюся очевидность природы активных центров и механизма протекания этих реакций, до сих пор отсутствуют систематические исследования по установлению корреляции каталитических и кислотных свойств. В связи с этим в докладе обсуждается влияние силы БКЦ твердых кислот на их каталитическую активность в реакции карбонилирования ДММ в ММА.

Для исследования реакции карбонилирования ДММ в ММА были выбраны различные твердые кислоты (Таблица 1). Реакцию изучали в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 80÷140°С. Эксперименты проводили с использованием реакционной смеси 3,5 об.% ДММ + 96,5 об. % СО при объемной скорости ее подачи в реактор 3000-50000 ч⁻¹. Сила БКЦ (средство к протону - РА) и их концентрация (N) были определены из ИК-спектров адсорбированного СО и пиридина по методикам, описанным в работе [5].

В Таблице 1 представлены перечень исследованных твердых кислот, средство к протону и концентрация БКЦ, а также каталитическая активность в реакции карбонилирования ДММ в ММА. Каталитическую активность твердых кислот в отношении реакции карбонилирования ДММ в ММА характеризовали частотой оборотов - ТОФ (скорость образования ММА в расчете на один БКЦ) и

СЗ СД-05

производительностью катализатора (W) по ММА. Отметим, что TOF и W определяли при 100 °С и скорости подачи реакционной смеси 3000 - 50000 ч⁻¹. При этих условиях для всех исследованных образцов конверсия ДММ была ниже 30 %.

Таблица 1. Перечень твердых кислот, их кислотные свойства и каталитические характеристики в отношении реакции карбонилирования ДММ в ММА

Катализатор	Бренстедовские кислотные центры		Каталитические свойства	
	РА, кДж/моль	N, ммоль/г	W _{ММА} , ммоль/г ч	TOF, ч ⁻¹
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	1120-1150	0,05	2,7	55
H-ZSM-5	1150-1170	0,1	0,33	3,3
10% SO ₄ /ZrO ₂	1160-1170	0,07	0,32	4,6
15% WO ₃ /ZrO ₂	1160-1170	0,05	0,28	5,6
10 % H ₃ PO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	1250-1270	0,05-0,1	0,0004	0.005-0,01
γ-Al ₂ O ₃	1360-1380	~0,02	0	0

Условия каталитических экспериментов: давление 1 бар, температура 100 °С, скорость подачи реакционной смеси 3000-50000 ч⁻¹, входной состав смеси: 3,5 об.% ДММ, 96,5 об.% Ar.

Как видно из Таблицы 1, сила БКЦ (РА) и их концентрация (N) варьировались в широких пределах 1120-1380 кДж/моль и 0,02-0,1 ммоль/г_{кат}, соответственно.

Среди исследованных образцов, соль Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ являлась наиболее сильной кислотой (РА=1120 - 1150 кДж/моль) и обеспечивала максимальную активность: TOF достигал 55 ч⁻¹, что на порядок больше, чем для других образцов. H-ZSM-5, SO₄/ZrO₂ и WO₃/ZrO₂ имеют близкие значения РА (1150 - 1170 кДж/моль) и проявляют близкие значения TOF (3.3-5.5 ч⁻¹). Наиболее слабые твердые кислоты H₃PO₄/γ-Al₂O₃ и γ-Al₂O₃ были практически неактивными. Значения TOF для этих катализаторов не превышали 0,01 ч⁻¹. Таким образом, активность исследованных твердых кислот убывает с уменьшением силы БКЦ в ряду:



Полученные результаты дают основания полагать, что в газофазном карбонилировании ДММ в ММА каталитическая активность твердых кислот зависит от силы БКЦ.

Работа выполнена в рамках госзадания ИК СО РАН, запланированного на 2017-2020 г.

Литература:

- [1] Celik F.E., Kim T.-J., Bell A.T. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V.48. P.4813.
- [2] Celik F.E., Kim T.-J., Mlinar A.N., Bell A.T.// *J. Catal.* 2010. V.274. P.150.
- [3] Liu S., Zhu W., Shi L., Liu H., Liu Y., Ni Y., Li L., Zhou H., Xu S., He Y., Liu Z. // *Appl. Catal. A.* 2015. V.497. P.153-159.
- [4] Бадмаев С.Д. Потемкин Д.И. Печенкин А.А., Волкова Г.Г., Собянин В.А., Пармон В.Н. // Доклады академии наук. 2016, т. 468, № 4, с. 416.
- [5] Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. - 255 с.

N-модифицированные силикатные стекловолокна как новый класс сорбентов кислых газов

Бальжинимаев Б.С.¹, Сукнев А.П.¹, Ковалев Е.В.¹, Паукштис Е.А.^{1,2,3}, Riley Mark G.⁴

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Томский национальный исследовательский университет, Томск

4 - UOP Honeywell Company, 25 E. Algonquin road, Des Plaines, IL 60017, USA

balzh@catalysis.ru

Кислые газы, в том числе сероводород, представляют собой опасные загрязнители, как для окружающей среды, так и для технологического оборудования. В частности, для транспортировки природного газа по трубопроводам необходимо снижение примесей сероводорода до уровня ниже 3 ppm. В настоящее время адсорбция является одним из наиболее распространенных и экономичных методов очистки газовых потоков от H₂S. Для очистки природного газа от сероводорода используют такие сорбенты, как активированные угли, цеолиты, оксиды алюминия и мезопористые силикагели, модифицированные щелочными металлами и оксидами металлов (Zn, Cu, Fe). В последнем случае глубокая очистка достигается за счет химической реакции образования сульфидов металлов. В результате они демонстрируют высокую адсорбционную емкость по сероводороду. Однако регенерация таких адсорбентов требует высокотемпературных обработок в кислороде (воздухе), что приводит к спеканию частиц, образованию неактивных сульфатов и, как следствие, снижению адсорбционной емкости. Для тонкой очистки от кислых газов более перспективны мезопористые материалы, функционализированные аминами, в которых адсорбция протекает в результате обратимой реакции сероводорода с аминогруппами: $R-NH_2 + H_2S = R-NH_3^+HS^-$ [1]. Регенерация таких адсорбентов не требует высоких температур, что позволяет существенно снизить энергозатраты.

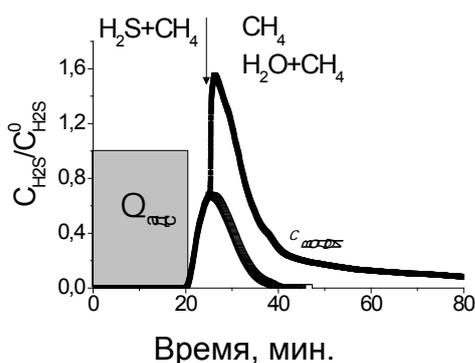


Рис.1. Типичные кривые адсорбции и десорбции H₂S при комнатной температуре в сухом и влажном метане.

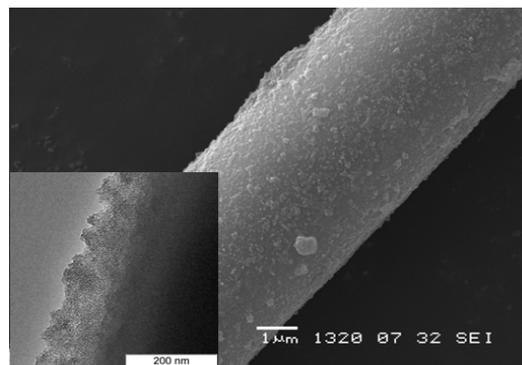
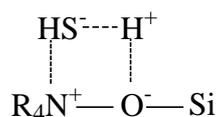


Рис.2. SEM снимок стекловолокна, обработанного ТМАГ (150°C, 144 ч). Врезка – HRTEM снимок гелеобразного слоя на поверхности стекловолокна.

В данном сообщении представлен новый подход к синтезу регенерируемых адсорбентов сероводорода, основывающийся на модифицировании стекловолокнистых материалов силикатной природы (ПАО «Стеклопластик») четвертичным азотным основанием. Модификация стекловолокон размером 6-7 микрон выполнялась их обработкой 2.5%-ным раствором тетраметиламмоний гидроксида (ТМАГ) в гидротермальных условиях при температурах от 110 до 150°C длительностью от

нескольких часов до нескольких суток. Сорбция сероводорода проводилась при комнатной температуре и атмосферном давлении в трубчатом кварцевом адсорбере, плотно загруженном 1 мм нитями, состоящими из элементарных стекловолокон. Газовая смесь, состоящая из метана и 89 ppm сероводорода, напускалась в адсорбер со скоростью 2500 ч⁻¹. Динамическую емкость ($Q_{\text{адс}}$) определяли как количество поглощенного H_2S за время до появления на выходе из реактора сероводорода с концентрацией 1 ppm (Рис.1).

Гидротермальная обработка органическим основанием приводит к образованию на поверхности стекловолокна нового силикатного слоя гелеобразной фазы (Рис.2). Электронно-микроскопический снимок высокого разрешения показывает четкий контраст между темным (плотное материнское стекло) и более светлым изображением, указывающим на то, что новая фаза характеризуется меньшей плотностью. Толщина этого слоя варьируется от 100 до 300 нм в зависимости от температуры и времени гидротермальной обработки. Методами ¹H ЯМР и ИКС количественно показано, что катионы тетраметиламмония (ТМА) локализованы в объеме новой фазы. Мы полагаем, что эта фаза образуется в результате разрыва старых Si-O-Si связей и образования новых кремний-кислородных структур с терминальными ТМА катионами. Из Табл. 1 видно, что количество поглощенного H_2S растет с концентрацией катионов ТМА, т.е. адсорбция сероводорода протекает, скорее всего, с участием этих катионов, локализованных в объеме этой фазы. Максимальная емкость стекловолоконистых сорбентов по сероводороду составила 2.2% вес. Было предложено, что поглощение H_2S протекает за счет образования следующего адсорбированного комплекса:



Движущей силой адсорбции сероводорода является образование водородных связей между анионом кислорода силикатной матрицы, связанным с ТМА катионом с одной стороны, протоном и гидросульфидным анионом молекулы H_2S с другой.

Таблица 1. Содержание катионов ТМА в стеклотканых адсорбентах и емкость по H_2S

ТМА, ммоль/г	0.02	0.10	0.14	0.29	0.86	0.9
$Q_{\text{адс}}$, ммоль/г	0.03	0.11	0.15	0.24	0.41	0.65

В процессе регенерации сорбентов было установлено, что в потоке сухого метана десорбируется лишь небольшая часть H_2S . Однако при добавлении паров воды уже при комнатной температуре происходит полная десорбция сероводорода и регенерация адсорбента (Рис.1). При этом емкость адсорбента не снижается в течение, по крайней мере, четырех циклов адсорбции-десорбции.

Таким образом, в результате гидротермальной обработки исходных стекловолокон органическими N-основаниями формируется тонкий слой новой силикатной фазы, в объеме которой стабилизированы катионы ТМА. Полученные сорбенты позволяют с высокой селективностью удалять H_2S из различных газовых потоков, а также проводить их регенерацию в мягких условиях.

Литература:

Huang H.Y., Yang R.T., Chinn D., Munson C.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003, V.42(12), pp.2427-2433.

Оптимизация процесса каталитической дегидратации этанола в этилен в трубчатом реакторе

Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е.В., Верниковская Н.В., Чумаченко В.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
sa_r_dana@mail.ru

«Зеленый» этилен, получаемый каталитической дегидратацией биоэтанола, является перспективным сырьем для малотоннажного производства функциональных композиционных материалов различного назначения [1]. К достоинствам указанного процесса относят высокую чистоту получаемого продукта, доступность исходного биоэтанола, получаемого из непищевого сырья с высокой урожайностью биомассы [2,3] и возможность создавать производства, не зависящие от источников нефтехимического сырья. Ранее на пилотной установке с трубчатым реактором было проведено исследование влияния технологических параметров на показатели процесса дегидратации этанола в этилен [4]. В испытаниях был использован образец кислотно-модифицированного оксида алюминия (ОА), приготовленного по технологии центробежной термической активации гидраргиллита (ИК СО РАН) [5]. Установлено, что эндотермический процесс дегидратации этанола в этилен в трубчатом реакторе на ОА характеризуется низкой параметрической чувствительностью температуры в холодной точке ($T_{ХТ}$) и высокой параметрической чувствительностью средней интегральной температуры ($T_{Ср}$) по длине слоя катализатора (рис.1). Было показано, что величины конверсии этанола и выхода этилена крайне чувствительны к изменению средней температуры. В результате сделан вывод о необходимости оптимизации процесса дегидратации этанола. В настоящей работе выполнены экспериментальные и теоретические исследования влияния средней температуры на процессы тепло- и массопереноса в аксиальном и радиальном направлениях трубчатого реактора за счет регулирования интенсивности поглощения тепла. В ходе работы варьировались условия загрузки катализатора, размер и форма катализатора. Экспериментально показано, что разбавление части слоя катализатора (рис.2) позволяет улучшить теплообмен в трубчатом реакторе, поднять среднюю температуру и увеличить конверсию этанола и выход этилена. В результате оптимизации процесса определены условия, при которых производительность катализатора максимальна, а количество подаваемого тепла - минимально.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0017).

Литература:

[1] Zimmermann H, Walz R. // Ullmann's Encycl. Ind. Chem. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2012. Vol. 13. P. 465–529.

[2] Яковлева И.С., Овчинникова Е.В. Банзаракцаева С.П. и др. // Катализ в промышленности. 2015. 16 (1). С. 57-73.

[3] Будаева В.В. и др. // Катализ в промышленности. 2013. 3. С. 60-66.

[4] Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е. В., Чумаченко В.А. и др. // Журнал прикладной химии. В печати

[5] Овчинникова Е.В., Исупова Л. А., Данилова И. Г. и др. // Журнал прикладной химии. 2016. Т.89. №5. С. 132-139

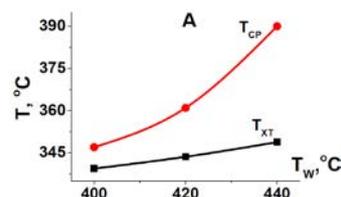


Рисунок 1 – Изменение температуры в холодной точке $T_{ХТ}$ и средней температуры в слое $T_{Ср}$ при варьировании температуры теплоносителя T_w

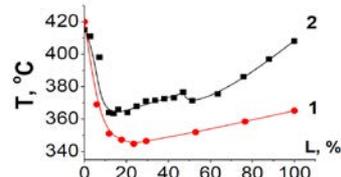


Рисунок 2 – Профили температур по высоте слоя катализатора в трубке (L). 1 – без разбавления: $T_w = 423^\circ\text{C}$, $\tau = 2,3\text{c}$; 2 – разбавление: $T_w = 415^\circ\text{C}$, $\tau = 2,4\text{c}$

Катализаторы на основе пероксополиоксвольфрамов в реакциях получения карбоновых кислот из α -алкенов

Бердникова П.В., Селиванова Н.В., Пай З.П.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
polina@catalysis.ru

Карбоновые кислоты C_7 , C_9 , и C_{11} , а также их производные находят широкое применение в различных отраслях промышленности: химической, нефтехимической, агрохимической, фармацевтической, пищевой и парфюмерной [1, 2].

Одним из перспективных методов получения алифатических монокарбоновых кислот является каталитическое окисление α -алкенов (C_8 , C_{10} , C_{12}) – дешевых крупнотоннажных продуктов нефтехимии, получаемых в результате высокотемпературной олигомеризации этилена [3].

Эффективными катализаторами окисления органических соединений могут выступать бифункциональные системы на основе пероксокомплексов вольфрама (Рис. 1), выполняющих функции катализаторов окисления и межфазного переноса [4, 5]. В сочетании с четвертичным аммониевым катионом Q каталитические системы $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$ позволяют осуществлять окисление органических веществ с использованием в качестве окислителя водного раствора пероксида водорода. В работе продемонстрирована возможность применения данного метода для получения карбоновых кислот. Гептановая, нонановая и ундекановая кислоты были получены с высокими выходами 97, 90, 86%, соответственно, при температурах меньше $100^\circ C$ и атмосферном давлении, в одну стадию и без применения органических растворителей.

Данный подход к получению карбоновых кислот может быть интересен для создания процессов «зеленой химии».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект, № 16-03-00127-а).

Литература:

- [1] M.F. Doherty, J.P. Knapp, Carboxylic acids in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, fifth ed., John Wiley, New Jersey, 2004, pp. 786-852.
- [2] J. Kubitschke, H. Lange, H. Strutz, «Carboxylic Acids, Aliphatic» in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2014, Wiley-VCH, Weinheim.
- [3] Исаков Э.У. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 3. С. 30.
- [4] Venturello C. et al. // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 1985. V. 32. P. 107.
- [5] Kochubey D.I. et al. // *J. Mol. Catal. A: Chemical*. 2013. V. 366. P. 341.

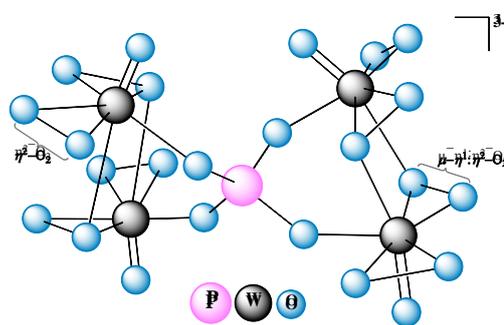


Рис. 1. Структура пероксополиоксвольфрамата $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$.

Исследование свойств катализаторов на основе нанесённых наночастиц рения на оксиде алюминия

Боева О.А.¹, Шепелева М.С.¹, Кузнецов М.А.¹, Одинцов А.А.¹, Ревина А.А.²

1 - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

2 - Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

AlexanderOdintsov@yandex.ru

Цель работы – синтез и изучение адсорбционных и каталитических свойств наночастиц рения.

Синтез наночастиц Re проведен в обратномиецеллярных растворах различными способами: химическим восстановлением кверцетином и радиационно-химическим восстановлением под действием γ -излучения ⁶⁰Со-источника.

Контроль образования и роста частиц осуществлялся спектрофотометрически.

Размеры и форма наночастиц, полученных в обратных мицеллах, определены с помощью атомного силового микроскопа (АСМ). Размеры частиц варьировали, изменяя при синтезе коэффициент сольубилизации (ω – мольное отношение АОТ/Н₂О) и концентрацию соли рения. Частицы, полученные химическим и радиационно-химическим восстановлением 0.04 М раствора соли рения в ОМР с $\omega=5$, имели размеры от 1 до 4 нм. Частицы, полученные химическим восстановлением 0.3 М раствора соли рения в ОМР с $\omega=5$, обладали размерами от 5 до 8 нм.

Частицы рения наносились методом пропитки на γ -Al₂O₃. Адсорбция частиц на носитель контролировалась спектрофотометрически.

Адсорбция водорода на наночастицах рения изучена в широком интервале температур от 77 до 600 К при давлениях 0.001÷0.15 Торр. При 77 К на изотерме адсорбции водорода в данном интервале давлений плато не наблюдалось. С увеличением температуры количество адсорбированного водорода резко снижается. Весь водород адсорбирован слабо и легко удаляется откачкой при температуре адсорбции.

В реакции изотопного обмена водорода наночастицы рения проявили низкую активность в сравнении с ранее исследованными наночастицами других переходных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh). В работе получен также отличающийся от предыдущих исследований переходных металлов результат, заключающийся в том, что более мелкие частицы (1-4 нм) обладают более высокой активностью по сравнению с крупными частицами (5-8 нм). Сравнение удельных активностей проведено при 77 К.

В реакции низкотемпературной орто-пара конверсии против наночастицы рения проявляют высокую каталитическую активность, превышающую удельную каталитическую активность дейтеро-водородного обмена при 77 К более чем на 2 порядка.

Литература:

[1] Кузнецов М.А., Михайлов А.А., Ревина А.А., Чекмарёв А.М. // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. XXVI. № 6.(135).

Гидрирование бутадиена-1,3 на Pd/ γ -Al₂O₃ катализаторах, обладающих различной кислотностью носителя

Борецкая А.В., Ильясов И.Р., Ламберов А.А., Борецкий К.С.

Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань
ger-avg91@mail.ru

В данной работе приведены исследования свойств предварительно модифицированных алюмооксидных носителей и их влияния на электронные и структурные характеристики нанесенных частиц палладия. В качестве модификаторов использовали уксусную кислоту, фторид аммония, гидроксид натрия и нитрат цезия. Водные растворы перечисленных добавок смешивали с псевдобемитом фирмы *Sasol* марки «*Pural SB*» с последующей прокалкой при 550 °С в токе воздуха первых трех образцов и при 650 °С гидроксида алюминия, обработанного нитратом цезия. Полученные образцы оксидов алюминия использовали в качестве носителей, которые подвергали хемосорбционной пропитке раствором ацетилацетоната палладия в бензоле. Содержание палладия во всех образцах составило 0,5 масс %. Для проведения хемосорбционного титрования монооксидом углерода и каталитических испытаний нанесенные системы подвергали предварительной обработке в реакторе при 400 °С, которая заключалась в окислении смесью 5 % O₂ в аргоне в течение 2 ч, выдерживании в течение 10 мин в инертной атмосфере и далее восстановление в смеси 5 % H₂ в Ar, 2 часа.

Исследование свойств носителей, предварительно модифицированных кислотными добавками показало сохранение фазового состава γ -Al₂O₃, согласно результатам рентгенофазового анализа. Измерение текстурных характеристик методом низкотемпературной адсорбции азота показало изменение удельной поверхности и порометрического объема не более чем на 20 %. Обнаружено увеличение удельной поверхности модифицированных оксидов алюминия, за исключением образца, содержащего атомы цезия, по сравнению с не модифицированным γ -Al₂O₃ (Sуд. = 233 м²/г). При этом наблюдается перераспределение удельной поверхности и порометрического объема с увеличением доли пор размером менее 5 нм. Носитель, предварительно модифицированный нитратом цезия, обладает Sуд. = 224 м²/г.

Степень влияния используемых модификаторов на кислотные свойства алюмооксидного носителя определяли методом температурно-программируемой десорбции аммиака, в результате которого были получены соответствующие кривые. Разбиение каждой кривой на гауссовы составляющие, которые соответствуют типам кислотных центров, отличных по силе, позволило количественно рассчитать их вклад (табл. 1). Очевидным отличием кривых десорбции аммиака для представленных образцов является температурный интервал кривых.

Использование кислотных модификаторов провоцирует сдвиг кривой десорбции аммиака в высокотемпературную область. Для образца А2 с общей кислотностью в 1044 мкмоль/г десорбция аммиака наблюдается от 64 – 688 °С. Наличие электроотрицательного атома фтора в образце А3 увеличивает концентрацию кислотных центров до 853 мкмоль/г в температурном диапазоне кривой десорбции от 92-626 °С. Введение основных соединений, напротив, уменьшает температурный диапазон кривых десорбций аммиака и способствует исчезновению высокотемпературного пика. Это приводит к уменьшению общей кислотности носителей, вследствие высокой электронодонорной способности вводимых атомов металлов.

СЗ СД-10

Так, щелочное модифицирование в наибольшей степени подавляет средние и сильные кислотные центры. Введение в оксид алюминия кислотной добавки, напротив, способствует росту количества сильных кислотных центров.

Таблица 1 – Количество кислотных центров

Образец	N _{к.ц.} , μмоль /г	N _{к.ц.} , μмоль/г							
		слабые		средние		сильные		очень сильные	
		T _{max} , °C	N _{к.ц.}	T _{max} , °C	N _{к.ц.}	T _{max} , °C	N _{к.ц.}	T _{max} , °C	N _{к.ц.}
A1	820	167	147	222	221	310	304	410	149
A2	1044	165	193	232	258	320	337	387	257
A3	853	178	167	244	181	322	288	399	215
A4	552	176	130	287	347	376	74	-	-
A5	357	164	58	253	198	353	102	-	-

где N_{к.ц.} – количество кислотных центров, μмоль/г; T_{max} – температура максимума соответствующего пика, °C

Так, щелочное модифицирование в наибольшей степени подавляет средние и сильные кислотные центры. Введение в оксид алюминия кислотной добавки, напротив, способствует росту количества сильных кислотных центров.

Исследование свойств нанесенных частиц палладия проводили методами термопрограммированного восстановления водородом и хемосорбционного титрования монооксидом углерода с последующей десорбцией диоксида углерода, которые показали, что введение кислотных добавок при синтезе носителя приводит к формированию большего числа электрон-дефицитных частиц палладия. Основные добавки способствуют понижению концентрации сильных кислотных центров носителя и, как следствие, образованию частиц палладия с высокой электронной плотностью. Исследование электронного состояния проводили методом инфракрасной спектроскопией адсорбированного монооксида углерода.

Катализатор на основе не модифицированного носителя обеспечивает степень превращения бутадиена-1,3 до 56 % и селективность по целевому компоненту, бутен-1, - 35 %. Образцы, полученные при модифицировании носителя основными добавками, демонстрируют высокие показатели конверсии бутадиена-1,3 до 81 % с селективностью по бутен-1 до 37 %. Образцы катализаторов, приготовленные с использованием кислотных добавок, способствуют низкой конверсии до 41 %, однако, обеспечивают высокую селективность по бутен-1 до 59 %.

Таким образом, метод химического модифицирования является эффективным способом изменения не только кислотно-основных свойств алюмооксидного носителя, но и адсорбционных и электронных свойств активного компонента алюмопалладиевых катализаторов.

Исследование формирования и стабильности системы Ru/MN100 в реакции N-алкилирования анилина

Быков А.В., Демиденко Г.Н., Самойлова Г.В.

Тверской государственной технической университет, Тверь
BykovAV@yandex.ru

Современные гетерогенные металлсодержащие каталитические системы базируются на неорганических носителях. К ним относятся активированный уголь, керамика, оксиды кремния, алюминия, титана, широкопористые и узкопористые цеолиты. Однако, как показывают современные исследования высокой активности и селективности в процессах можно добиться на аналогичных активных фазах, полученных в среде полимеров. К ним относятся блоксополимерные мицеллы, гидрогели, дендримеры, а также сшитые и сверхсшитые полимерные сетки. Активность и селективность таких систем на основе палладия, платины и рутения доказана в промышленно значимых жидкофазных процессах гидрирования (дегидролиналоола, нерола, диметилэтинилкарбинола, глюкозы, этилпирувата, амидной связи), жидкофазных процессах окисления (фенола, L-сорбозы, 2-метилнафталина) в процессах кросс-сочетания. Во многих случаях активность и селективность таких систем значительно превышает показатели промышленных аналогов на неорганической подложке. Синтез таких металлосодержащих катализаторов основывается на концепции формирования наночастиц металлов в микрополостях, существующих или созданных в полимерной системе [1-4]. В качестве таких микрополостей в настоящей работе были использованы поры полимерной матрицы сверхсшитого полистирола MN100.

В ходе исследования были синтезированы образцы катализатора Ru/MN100 и исследована активность и стабильной такой системы в реакции жидкофазного восстановительного N-алкилирования анилина формальдегидом. В ходе кинетического исследования варьировались температура, парциальное давление водорода, соотношение субстрат/катализатор, что позволило достичь 92% селективности по N-монометиланилину при 130 °С в среде этанола. Стабильность полимера и каталитической системы, а также превращения активной фазы в процессе восстановления и реакции изучены методами термогравиметрии, инфракрасной спектроскопии диффузного отражения, рентгенофотоэлектронной спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. В ходе исследования показано, что активной фазой как восстановленного, так и не восстановленного катализатора является оксид рутения (II). Полимерная матрица катализатора остается стабильной как во время синтеза, так и в процессе восстановления катализатора в токе водорода при 300 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 15-08-01678).

Литература:

- [1] Быков А.В., Степанова Г.В., Атласкина Т.В. // Успехи в химии и химической технологии. 2015.Т. 29. № 7 С.124-126
- [2] Nikoshvili L. Zh., Makarova A. S., Lyubimova N. A., Bykov A. V., Sidorov A. I., Tyamina I. Yu., Matveeva V. G., Sulman E. M. // Catalysis Today 2015. Vol. 256. PP. 231–240
- [3] Степачева А.А., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М. // Катализ в промышленности, 2014. № 3. С.73-79
- [4] Shimanskaya E., Doluda V., Sulman M., Matveeva V., Sulman E. // Chem. Eng. J.2014. V. 238.PP. 206–209

Каталитическое жидкофазное восстановление ароматического ядра на платине, стабилизированной в полимерной сетке

Быков А.В., Забруская А.В., Евдокимова Д.В., Демиденко Г.Н.

Тверской государственной технической университет, Тверь
BykovAV@yandex.ru

Каталитическое восстановление ароматических соединений, в том числе бензола, нафталина и анилина, находит применение как тест-реакции активности металлосодержащих каталитических систем [1], так и в реальных процессах нефтехимической промышленности. В таких системах активность и стабильность в значительной степени зависит от взаимодействия металлических частиц с носителем [2] и особенно сильно проявляется для систем, содержащих частицы от субнанометрового размера до нескольких нанометров [3-6].

Современные катализаторы гидрирования ароматических соединений имеют в качестве подложки неорганический носитель. Металл в таких катализаторах располагается на поверхности и склонен к истиранию в процессе работы, что уменьшает срок жизни катализатора. Такого недостатка лишены металл-содержащие системы стабилизированные в сверхсшитых полимерных сетках.

Настоящая работа посвящена исследованию каталитической активности и стабильности систем на основе платины стабилизированной в промышленном сверхсшитом полистироле марки MN100 в реакции гидрирования бензола и анилина в алканах. В качестве растворителя использованы гексан и додекан. Все синтезированные металлосодержащие системы были предварительно восстановлены в токе водорода при 300 °С. В ходе исследования варьировались температура, концентрация бензола и давление водорода. Состав катализата изучался методом газовой хроматомасс-спектрометрии. Стабильность каталитической системы и превращение активной фазы металла на поверхности катализатора были изучены методами инфракрасной спектроскопии диффузного отражения, рентгенофотоэлектронной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота и термогравиметрии.

В ходе исследования показано, что полимерная матрица в ходе газофазного восстановления остается стабильной, а в ходе первого каталитического цикла наблюдается частичное гидрирование ее ароматических колец. В дальнейших циклах превращений матрицы не зафиксировано. Потери платины в ходе каталитического цикла не происходит. Показано, что зависимость приведенной скорости гидрирования от температуры носит колоколообразный характер.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 16-08-00355).

Литература:

- [1] Toppinen S., Rantakyla T.-K., Salmi T., Aittamaa J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P.1824
- [2] Vishwanathan V., Rajashekar M.S., Sreekanth G., Narayanan S. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. V. 87. Iss. 20. P. 3449
- [3] Gates B.C., Catalytic Chemistry, Wiley, Singapore, 1992, pp. 384–387
- [4] Del Angel G.A., Coq B., Figueras F. // J. Catal. 1985. V. 95. P. 167
- [5] Fouche V., Magnoux P., Guisnet M. // Appl. Catal. 1990. V. 58. P. 189
- [6] Martin G.A., Dalmon J.A. // J. Catal. 1982. V. 75. P. 233

Гидродеароматизация и гидрооблагораживание ЛГКК на Ni-W-S катализаторах, иммобилизованных в мезопористые ароматические каркасы

Винникова М.А.¹, Куликов Л.А.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹

1 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

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

mary.pk@mail.ru

Процессы превращения тяжелых углеводородов нефти в более легкие продукты играют важную роль в современной нефтеперерабатывающей промышленности. Использование данных процессов позволяет увеличить глубину переработки нефти и получать моторные топлива из тяжелых нефтяных фракций.

Легкий газойль каталитического крекинга (ЛГКК) производится путем деструктивной переработки конечных фракций, остающихся после прямой перегонки нефти. В своем составе он содержит значительное количество ароматических углеводородов и сернистых соединений, число которых в моторных топливах жестко регулируется стандартами. Это означает необходимость переработки ЛГКК.

В данной работе для осуществления процессов гидрирования-гидрокрекинга ЛГКК использовались Ni-W-S катализаторы, получаемые *in situ* в порах мезопористых ароматических каркасов (РАФ, ПАК).

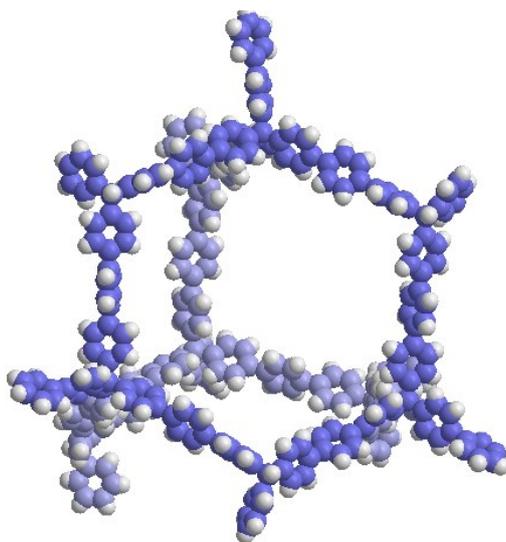


Рис.1. Пористый ароматический каркас на основе тетрафенилметана

Пористые ароматические каркасы (рис.1) – это относительно новый класс полимерных углеродных материалов с системой регулярных пор. Данные материалы сочетают в себе основные достоинства традиционных неорганических носителей и классических углеродных материалов. Среди основных достоинств РАФ можно выделить химическую устойчивость, термическую стабильность вплоть до 450 °С, высокие значения удельной площади поверхности и возможность регулирования среднего размера пор в процессе синтеза. Также следует отметить простоту методов модификации РАФ – введения функциональных групп в их структуру.

Активность катализатора РАФ-20+Ni-W-S была проверена на модельном сырье, в качестве которого использовали нафталин и метилнафталины (рис.2). При дополнительном введении некоторого количества серы в реакцию активность катализаторов возростала.

СЗ СД-13

PAF-20 + Ni-W-S

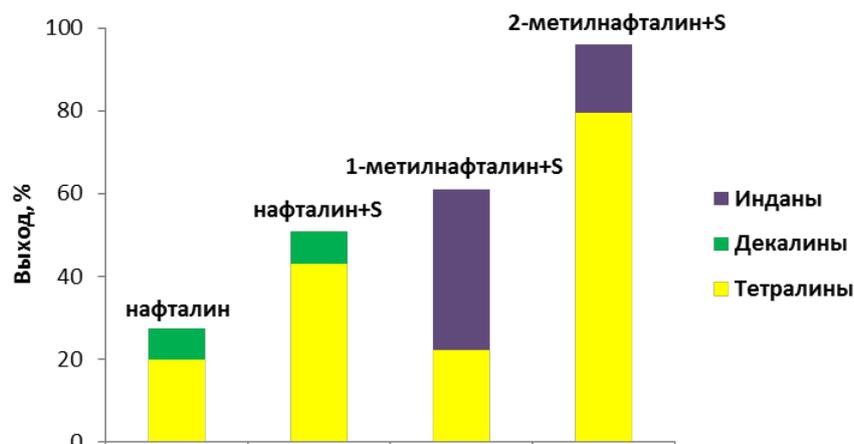


Рис.2. Гидрирование субстратов на PAF-20+Ni-W-S; нафталин (80 мг), метилнафталин (90 мг), сера (если необходимо, 50 мг), катализатор (50 мг), $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 5$ часов, $p(\text{H}_2) = 50$ атм.

В качестве реального сырья был взят ЛГКК. По кривым выкипания (рис.3) можно сделать вывод о том, что синтезированные катализаторы также проявляли активность в гидрировании ЛГКК, однако существенной разницы при введении дополнительного количества серы не наблюдалось, что может объясняться наличием серы непосредственно в самом сырье.

Кривые выкипания

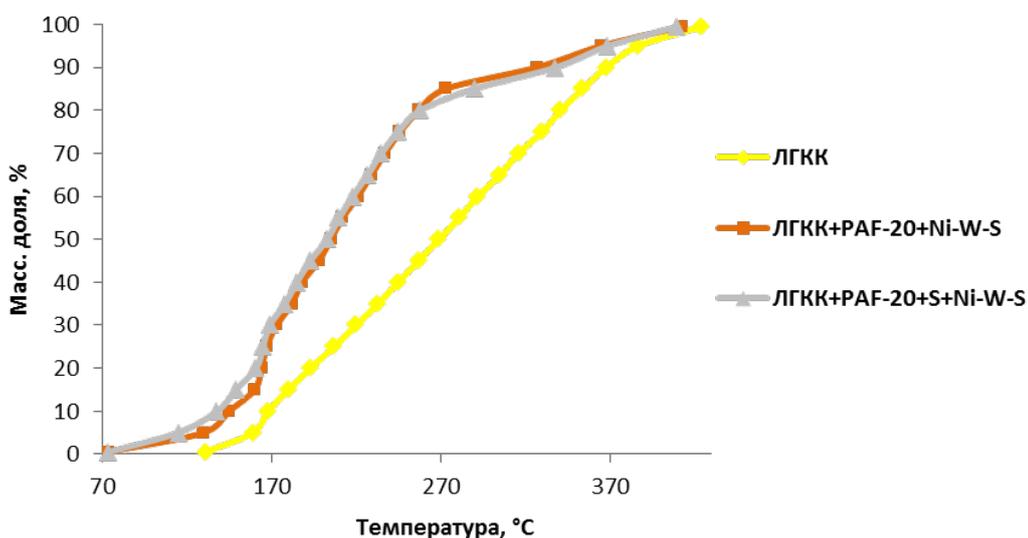


Рис.3. Кривые выкипания ЛГКК до и после гидрирования; ЛГКК (2 мл), сера (если необходимо, 200 мг), катализатор (200 мг), $T = 380\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 8$ часов, $p(\text{H}_2) = 50$ атм.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 15-19-00099.

Литература:

[1] Karakhanov E., Kardasheva Yu., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A. // Catalysts. 2016. V.6. № 8. P.122-132.

Модифицированные мезопористые алюмосиликаты как катализаторы деструкции сульфонов в прямогонных фракциях нефти

Голубев О.В., Акопян А.В., Караханов Э.А.

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

olegolub@mail.ru

На сегодняшний день проблема уменьшения количества серы в дизельных и бензиновых фракциях остается чрезвычайно актуальной. В соответствии с техническим регламентом таможенного союза топливо Класса 5 не должно содержать более 10 ppm серы. В данный момент основным процессом нефтепереработки, снижающим содержание серы, является процесс гидроочистки. Однако превращение алкилзамещенных дибензотиофенов в углеводороды требует довольно жестких условий ввиду стерических препятствий у атома серы, что в итоге приводит к увеличению давления, температуры, повышенному расходу водорода и уменьшению срока работы катализатора. В совокупности данные факторы существенно увеличивают затраты на процесс. Альтернативным подходом к снижению содержания серы является окислительное обессеривание, в результате которого серосодержащие органические соединения окисляются до соответствующих сульфонов[1]. Изучено, что данные соединения можно легко выделить с использованием экстракции или адсорбции. Однако данные способы ведут за собой потерю ценных углеводородов, что требует подхода к селективному удалению атома серы из молекулы сульфона[2].

В данной работе изучался процесс деструкции сульфонов с использованием катализаторов, представляющих собой основные оксиды (CaO, MgO), нанесенные на мезопористые носители SBA-15 и MCM-41. В качестве сырья для реакции использовали прямогонную дизельную фракцию, предварительно окисленную в условиях, обеспечивающих высокую степень превращения сульфидов в сульфоны. Проведено сравнение каталитической активности с системами, нанесенными на оксиды алюминия и кремния, а также с термодеструкцией сульфонов (выделение молекулы SO₂ из молекулы сульфона при высокой температуре). Полученные катализаторы были исследованы комплексом физико-химических методов анализа. Показано, что в присутствии катализатора значительно снижается температура реакции, при которой достигается высокая степень конверсии сульфонов. Содержание общей серы в дизельной фракции снижается до значений менее 10 ppm.

Литература:

[1] SulphCo. Oxidative desulfurization. IAEE Houston Chapter. June 11, 2009

[2] R. Sundararaman, C. Song // Energy Fuels. 2013. V.27, P. 6372-6376

Использование волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора при получении полиэтилсилоксановых жидкостей

Городецкая А.В., Демченко А.И., Стороженко П.А., Поливанов А.Н., Музафаров А.М.,
Демченко Н.В. Шункевич А.А., Поликарпов А.П., Прохорцев В.В.

*ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и
технологии элементоорганических соединений», Москва*

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова

Российской академии наук, Москва

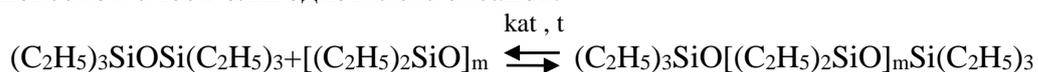
Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск,

Республика Беларусь

nastyu.gorodet@yandex.ru

Полиэтилсилоксановые жидкости (ПЭС-жидкости) относятся к особому классу кремнийорганических олигомеров, производство которых существует только в России. Их специфичность заключается в значительно более низких температурах стеклования и застывания в сравнении с олигомерами других классов, а также в уникальной растворимости ПЭС-жидкостей в большинстве органических растворителей и полной совместимости с минеральными маслами и нефтепродуктами, что обусловило их широкое использование в качестве основ масел и смазок, а также модифицирующих добавок к нефтепродуктам.

ПЭС-жидкости в промышленности получают по сложной технологии, разработанной еще в середине прошлого века. Одной из наиболее важных стадий получения ПЭС-жидкостей является стадия каталитической перегруппировки (КП) продуктов гидролитической поликонденсации смеси этилэтоксисиланов, состоящих из низкомолекулярных линейных и циклических диэтилсилоксанов. КП протекает в присутствии сильных электрофильных и нуклеофильных агентов, образованием равновесной смеси олигодиэтилсилоксанов.



В качестве катализаторов наибольшее распространение в промышленности получили катализаторы кислотного типа: 1. Минеральные кислоты и кислые алюмосиликаты. Использование этих катализаторов требует проведения стадии нейтрализации продуктов КП, образованию кислых отходов и уменьшает выход целевых продуктов. 2. Гранулированные сульфокатиониты (сульфированные сополимеры стирола и дивинилбензола), позволяют исключить стадию нейтрализации продуктов КП, но требуют дополнительной операции подготовки катализатора с образованием большего количества кислых сточных вод.

В настоящей работе была исследована возможность использования в качестве гетерогенного катализатора КП этилсилоксанов катализатора нового типа - волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1», не требующего отмывки от производных серной кислоты, как того требуют промышленные сульфокатиониты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом.

Проведено исследование процесса КП с использованием волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» и определены оптимальные условия проведения реакции, получены ПЭС жидкости по физико-химическим свойствам соответствующие товарным продуктам ПЭС-2, ПЭС-3, ПЭС-4 и ПЭС-5 и жидкости №7.

ССЗ СД-15

Полученные продукты были изучены методами ГПХ, ГЖХ, и спектроскопии ЯМР. Проведенные исследования показали, что использование нового типа катализатора «ФИБАН К-1» позволяет повысить выход ПЭС-жидкостей и в соответствии с результатами исследований методом ГПХ получить смеси олигомеров с более узким молекулярно-массовым распределением, что указывает на возможность получения товарных ПЭС-жидкостей со стабильными высокими качественными показателями по сравнению с ПЭС-жидкостями, получаемыми по традиционной технологии.

Использование «ФИБАН К-1» позволит разработать новые решения в аппаратном оформлении процесса КП.

Кристаллические и аморфные алюмосиликаты в синтезе пиридинов и хинолинов

Григорьева Н.Г.¹, Филиппова Н.А.¹, Гатаулин А.Р.¹, Аглиуллин М.Р.², Хазипова А.Н.¹,
Талипова Р.Р.¹, Кутепов Б.И.¹

1 - Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

2 - Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа
ngg-ink@mail.ru

Производные пиридинов и хинолинов являются основой для широкого круга биологически активных и лекарственных препаратов, ингибиторов коррозии, сельскохозяйственных химикатов и других ценных и полезных веществ и препаратов. Большинство разработанных способов получения указанных N-гетероциклических соединений заключается в конденсации карбонильных соединений с аммиаком или аминами, катализируемой кислотами или основаниями. В последние годы показана перспективность цеолитов в качестве катализаторов для синтеза многих N-гетероциклов. В тоже время, синтез ряда объемных молекул с диаметром более 1 нм на цеолитных катализаторах затруднен или невозможен, поскольку эти материалы имеют микрокристаллическую решетку. Кроме того, цеолиты быстро дезактивируются в ходе реакции, что связано с образованием «тяжелых» побочных соединений, которые блокируют микропористую кристаллическую структуру цеолитов.

В работе приведены результаты исследования активности и селективности цеолитных катализаторов с микро- и микро/мезо/макропористой структурой, а также аморфных мезопористых алюмосиликатов в синтезе пиридинов, хинолинов и дигидрохинолинов.

Установлено, что в реакции синтеза пиридинов циклоконденсацией спиртов C₂-C₇ с формальдегидом и аммиаком наиболее высокую активность проявляют цеолиты с микро/мезо/макропористой структурой в H-форме (H-Y-mmm) и мезопористый алюмосиликат, обладающий кислотными центрами (ASM). Активность и селективность катализаторов в реакции регулировали, изменяя природу, концентрацию и силу кислотных центров, характеристики пористости, способ получения алюмосиликатов и реакционные параметры. Выявлены образцы катализаторов и условия реакции, позволяющие получать 3-метилпиридин с селективностью до 60%, а 3,5-диметил- и 3,5-диэтилпиридин – до 90%.

При изучении реакции анилина с различными карбонильными соединениями с целью синтеза хинолинов отмечена высокая активность катализаторов с микро/мезо- и мезопористой структурой. Отметим, что при взаимодействии анилина с кетонами получали алкилгидрохинолины, а при взаимодействии анилина с альдегидами - алкилхинолины.

В зависимости от структуры карбонильного соединения и условий реакции, селективность образования хинолинов и гидрохинолинов достигает 70-80%. Так, показана эффективность использования микро/мезо/макропористого цеолита H-Y-mmm в синтезе 2,4,6-триметилпиридина (селективность 70%) реакцией ацетона с аммиаком, 2-этил-3-метилхинолина (65%) и 2-пропил-3-этилхинолина (78%).

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ-DST 16-43-02010.

Кристаллические и аморфные алюмосиликаты в синтезе олигомеров пентенов

Бубеннов С.В.¹, Бикбаева В.Р.², Хазипова А.Н.¹, Аглиуллин М.Р.², Григорьева Н.Г.¹,
Кутепов Б.И.¹

1 - ФГБУН Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа
2 - ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа
ngg-ink@mail.ru

С помощью олигомеризации легких алкенов получают более высокомолекулярные соединения, используемые как компоненты моторных топлив, пластификаторы, растворители, сырье для производства детергентов и синтетических смазочных масел [1]. Долгие годы среди процессов олигомеризации олефинов C₃-C₅ доминировала технология фирмы UOP - «Catalytic Condensation process», разработанная академиком В.Н. Ипатьевым. Позже фирмой Mobil Oil был разработан процесс MOGD для олигомеризации C₃-C₄ олефинов на цеолитном катализаторе ZSM-5. Недостатком цеолитных катализаторов является их быстрая дезактивация, обусловленная транспортными затруднениями, создаваемыми кристаллической решеткой цеолитов, для перемещения молекул олигомеров и блокировка цеолитных микропор.

Цель данной работы - разработка эффективного гетерогенно-каталитического способа олигомеризации фракции амиленов под действием новых каталитических систем на основе цеолитов с комбинированной микро-мезопористой структурой (цеолит H-Yммм) и аморфных алюмосиликатов с мезопористой структурой (ASM).

Олигомеризацию фракции углеводородов C₅ (производства ОАО "Синтез-каучук", г. Стерлитамак) осуществляли в непрерывно вращающихся термостатированных автоклавах в присутствии 10-30% катализаторов, при 60-150°C. Продукты реакции анализировали методом ГЖХ и ВЭЖХ. Идентификацию продуктов осуществляли методами хроматомасс-спектрометрии, ИК-, ¹H и ¹³C- ЯМР-спектроскопии.

Установлено, что основными реакциями амиленов на алюмосиликатах в изученных условиях были изомеризация и олигомеризация. При повышенных температурах наблюдали деструкцию исходных мономеров и образующихся олигомеров.

Цеолит H-Yммм проявляет высокую активность в олигомеризации фракции C₅. Конверсия олефинов достигает 80%, селективность образования олигомеров со степенью олигомеризации n = 2-4 составляет 70 - 85%. Алюмосиликаты ASM показали себя еще более активными в олигомеризации амиленов, чем микро-мезопористые цеолиты. Суммарная конверсия амиленов даже при 50 - 60 °C достигает 80%. В результате исследования влияния реакционных условий (температура, количество катализатора, давление) на конверсию углеводородов C₅ и состав олигомеров было установлено, что степень превращения амиленов увеличивается до 95% с повышением температуры от 60°C до 150°C и концентрации катализатора от 10 до 30%. При 60 °C увеличению конверсии амиленов способствует повышение давления с 2 до 10 атм. Показано, что основными продуктами олигомеризации на мезопористых алюмосиликатах были три- и тетрамеры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00775 мол_a)

Литература:

[1]. Ceska J., Zilkova N., Nachtigall P. // Industrial Studies in Surface Science and Catalysis.- 2005.- Vol. 158.- pp.1201-1212.

Олигомеризация высших α -олефинов под действием кислотных ионных жидкостей

Бубеннов С.В.¹, Бикбаева В.Р.², Аглиуллин М.Р.², Просочкина Т.Р.², Григорьева Н.Г.¹, Кутепов Б.И.¹

1 - *Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, Уфа*

2 - *Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа*
ngg-ink@mail.ru

Последние годы использованию ионных жидкостей уделяется большое внимание [1]. Они зарекомендовали себя как хорошие растворители для каталитических комплексов. Разработанная во Французском институте нефти технология олигомеризации бутенов (процесс Difasol) с использованием каталитической системы, содержащей растворенный в ионной жидкости никелевый комплекс, успешно реализована в промышленности [2]. Однако ионные жидкости могут использоваться не только как растворители, но и в качестве катализаторов олигомеризации различных непредельных соединений.

Олигомеризация высших линейных α -олефинов, с помощью которой получают поли- α -олефины - компоненты высококачественных синтетических смазочных материалов, в присутствии ионных жидкостей изучена недостаточно.

В связи с этим, целью работы было исследование каталитических свойств различных кислотных ионных жидкостей в олигомеризации октена-1.

В работе использовали льюисовские хлоралюминатные ионные жидкости (получали взаимодействием хлорида алюминия с солями алкиламинов) и бренстедовские ионные жидкости (синтезировали взаимодействием этиламинов с азотной или серной кислотой).

Олигомеризацию октена-1 проводили в присутствии 1-20% мас. катализатора, при 0-170°C в течение 30-180 мин.

Установлено, что наиболее эффективной в олигомеризации октена-1 оказалась ионная жидкость, полученная на основе триэтиламингидрохлорида и хлорида алюминия, на которой реакция проходит с конверсией 70-90% при температуре 80-100°C. Продукты реакции – олигомеры с широким молекулярно-массовым распределением: степень олигомеризации $n = 2-28$, но основная часть в составе олигомеров приходится на фракцию с числом мономерных звеньев $n = 6-11$, поэтому средняя молекулярная масса олигомеров равна 880.

Показано, что исследованные бренстедовские ионные жидкости проявляют меньшую активность в олигомеризации октена-1, чем хлоралюминатные.

Исследование структуры полученных олигомеров методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, в том числе, методом количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , позволило установить отсутствие в составе олигомеров непредельных соединений и охарактеризовать их как соединения с алкилнафтеновой структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00775 мол_а.

Литература:

[1] Maggel Deetlefs, Markus Fanselow and Kenneth R. Seddon. RSC Adv., 2016, p.4280.

[2] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1990, p.1715.

Оптимизация работы цеолитсодержащих катализаторов крекинга с применением математической модели процесса

Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Францина Е.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
silko@tpu.ru

На протяжении нескольких десятков лет значительное совершенствование промышленных процессов глубокой переработки нефти и катализаторов для производства моторного топлива и газов из тяжелых нефтяных фракций обеспечило существенное развитие нефтеперерабатывающей промышленности в мире [1]. Математическая модель на физико-химической основе позволяет учитывать различие активности, селективности и стабильности промышленных катализаторов по численным значениям констант скоростей протекания реакций с возможностью «переноса» кинетических параметров на другие условия каталитического крекинга и другой тип сырья [2].

В работе представлена оценка влияния кратности циркуляции катализатора на выход светлых фракций и кокса в технологии каталитического крекинга с применением математической модели процесса.

На промышленной установке перерабатывают вакуумный дистиллят, полученный из Западно-Сибирской нефти, массовое соотношение цеолитов ZSM-5 к Y в составе катализатора – 0,11. Константы скоростей химических реакций, входящие в математическую модель определены решением обратной кинетической задачи с привлечением промышленных и лабораторных данных (табл.1).

Таблица 1. Константы скоростей основных реакций каталитического крекинга

Реакция (температура 794 К, давление 1,50·кгс/см ²)	$k_{пр}$
Крекинг парафинов C ₁₃ -C ₄₀	$1,11 \cdot 10^{-1}$
Крекинг парафинов C ₁₃ -C ₄₀ образованием изопарафинов	$5,20 \cdot 10^{-1}$
Крекинг парафинов C ₅ -C ₁₁₊ с образованием ББФ	$1,72 \cdot 10^{-2}$
Крекинг изопарафинов C ₅ -C ₁₁₊ с образованием ББФ	$3,45 \cdot 10^{-2}$
Крекинг олефинов C ₅ -C ₁₁₊ образованием ББФ	$9,51 \cdot 10^{-2}$
Перераспределение водорода	30,91
Деалкилирование нафтеновых углеводородов	$4,46 \cdot 10^{-1}$
Деалкилирование ароматических углеводородов	$2,21 \cdot 10^{-1}$
Конденсация ароматических углеводородов	$1,63 \cdot 10^{-1}$
Поликонденсация (коксообразование)	$3,73 \cdot 10^{-1}$
Циклизация олефинов в нафтены	$6,44 \cdot 10^{-2}$
Конденсация ароматических углеводородов бензина	$8,99 \cdot 10^{-2}$
Крекинг парафинов C ₅ -C ₁₁₊ с образованием ППФ	$7,77 \cdot 10^{-2}$
Крекинг олефинов C ₅ -C ₁₁₊ с образованием ППФ	$1,30 \cdot 10^{-1}$

Поскольку катализатор является основным теплоносителем для нагрева сырья до температуры крекинга и компенсации эндотермического эффекта, чем выше температура процесса после регенерации, тем может быть ниже кратность циркуляции катализатора, при увеличении кратности циркуляции катализатора уменьшается время контакта сырья и катализатора в реакционной зоне, при этом значительно увеличивается температура процесса.

Расчеты по модели проведены при постоянных параметрах технологического режима и составе сырья: расход сырья – 376,62 м³/ч, температура сырья на входе в реактор – 586,37 К, суммарный расход пара в лифт-реактор – 7799,87 кг/ч, температура потока после регенератора 962,4 К, содержание насыщенных углеводородов – 65,5 %

СЗ-СД-19

мас, содержание ароматических углеводородов – 34,5 % мас, содержание смолистых веществ – 3,2 % мас. Кратность циркуляции катализатора при постоянном значении температуры после регенерации выбрана на основании технологического регламента установки, согласно которому температура процесса изменяется в интервале 768–815 К.

Определено, что с ростом кратности циркуляции катализатора (с 4,2 до 7 т_{кат}/т_{сырья}) значительно возрастает температура процесса с 769,6 до 814,0 К, соответственно и конверсия сырья.

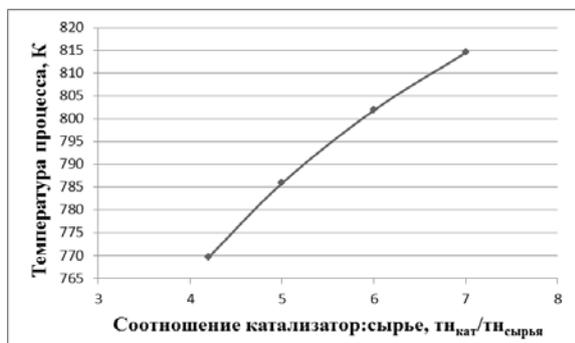


Рисунок 1. Температура процесса в зависимости от кратности циркуляции катализатора

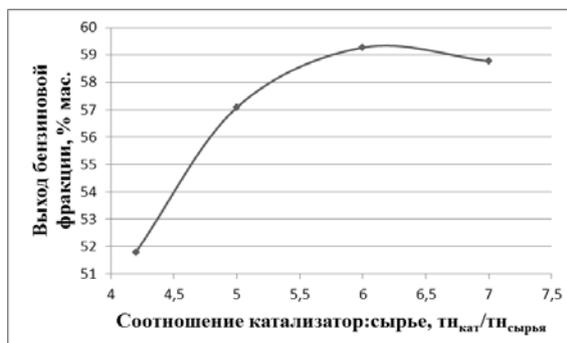


Рисунок 2. Выход бензиновой фракции в зависимости от кратности циркуляции катализатора

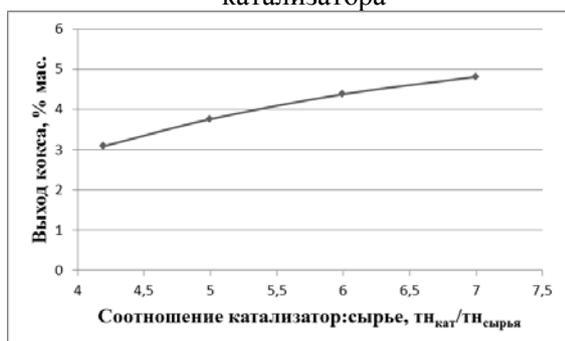


Рисунок 3. Выход кокса в зависимости от кратности циркуляции катализатора

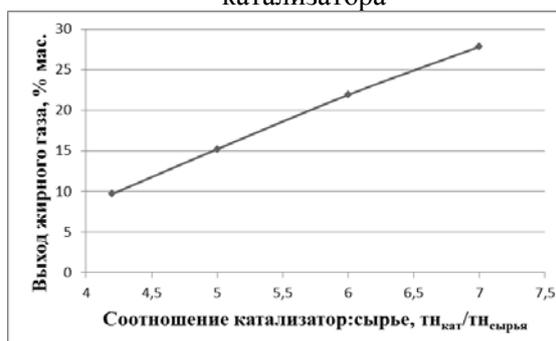


Рисунок 4. Выход жирного газа в зависимости от кратности циркуляции катализатора

Выход бензиновой фракции возрастает с 51,80 % до 59,30 % мас. При дальнейшем увеличении кратности циркуляции катализатора выход бензина понижается до 58,70 % мас. Выход газа и кокса при этом постоянно увеличиваются (с 9,70 до 27,80 % мас. и с 3,10 до 4,80% мас. соответственно) вследствие протекания вторичных реакций крекинга с образованием газообразных продуктов и реакций поликонденсации и перераспределения водорода.

Таким образом для достижения максимального теоретического выхода бензина (59,30 % мас.) необходимо поддерживать кратность циркуляции катализатора на уровне 6,4 т_{кат}/т_{сырья} при температуре катализатора после регенерации 962,4 К, что соответствует температуре процесса 807,2 К, выход газа и кокса при этом составит 38,00 % мас. и 5,72 % мас. кокса.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации

Литература:

- [1] Doronin V.P., Lipin P.V., T.P. Sorokina // Catalysis in Industry. 2012 № 4 (2), С. 100
- [2] Frantsina E.V., Ivashkina E.N., Ivanchina E.D., Romanovskii R.V. // Chemical Engineering Journal 2014. 238. С. 129

Аминирование терпеновых спиртов в присутствии золотосодержащих катализаторов для синтеза биологически активных соединений

Демидова Ю.С.^{1,2}, Симакова И.Л.^{1,2}, Суслов Е.В.³, Волчо К.П.^{2,3}, Салахутдинов Н.Ф.^{2,3}, Симаков А.В.⁴, Мурзин Д.Ю.⁵

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск

4 - Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Ensenada, B.C., México

5 - Университет Або Академи, Турку, Финляндия

demidova@catalysis.ru

Амины являются ценными строительными блоками, входящими в структуру многих фармакологических агентов, используемых для лечения общих психических расстройств, депрессивных состояний, более различной природы, а также хронических нервных заболеваний, вызванных прогрессирующими нарушениями в деятельности центральной нервной системы. Одним из перспективных подходов для синтеза новых биологически активных аминов является получение азотсодержащих соединений на основе природных монотерпеноидов путем прямого аминирования спиртов (Рис. 1). У некоторых полученных ранее соединений такого типа обнаружена высокая биологическая активность, среди которых антиэпилептическая, противовирусная и анксиолитическая активности [1]. Целью данной работы является разработка методики направленного синтеза перспективных биологически активных аминов заданной структуры на основе монотерпеновых спиртов по реакции аминирования спиртов.

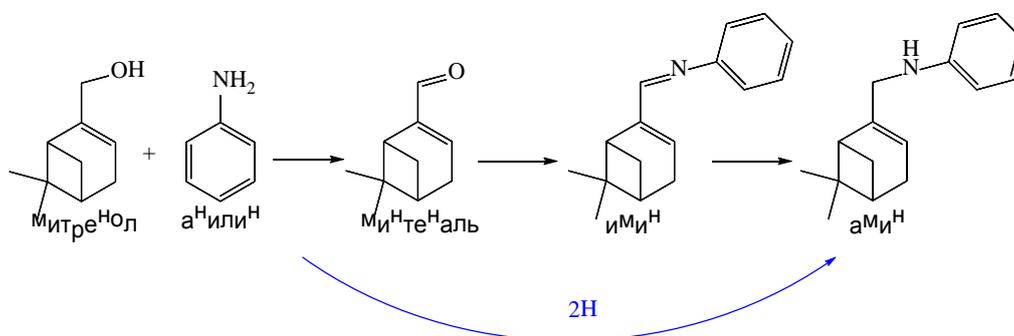


Рис.1. Схема реакции аминирования миртенола анилином в присутствии Au катализаторов.

Исследование реакции жидкофазного аминирования терпеновых спиртов проводили в присутствии Au, AuPd и (для сравнения) Pd катализаторов нанесенных на различные оксидные носители. В качестве модельных соединений изначально были выбраны миртенол, который является первичным монотерпеновым спиртом природного происхождения, и анилин. Реакцию каталитического жидкофазного аминирования миртенола проводили в автоклаве из нержавеющей стали, снабженном электромагнитной мешалкой, системой дозирования газов и системой отбора проб в ходе реакции. Для проведения стандартного эксперимента в автоклав загружали миртенол (1 ммоль), анилин (1 ммоль), толуол (10 мл) и Au катализатор (0,092 г). Реакцию проводили в интервале температур 413-453 К при давлении азота 5-9 атм. Анализ и идентификацию продуктов реакции осуществляли методами ГЖХ, ГЖХ-МС, ¹H- и ¹³C-ЯМР. В ходе проведенных исследований было изучено влияние природы оксидного носителя, присутствия другого металла в составе катализатора

(биметаллические катализаторы), а также влияние окислительно-восстановительных условий формирования активного Au компонента на активность и селективность образования основных продуктов реакции. Показано, что наиболее активным и селективным является Au/ZrO₂ катализатор, прошедший окислительную термообработку, в котором соотношение основных и кислотных центров на поверхности носителя является наиболее благоприятным среди исследованных катализаторов [2, 3].

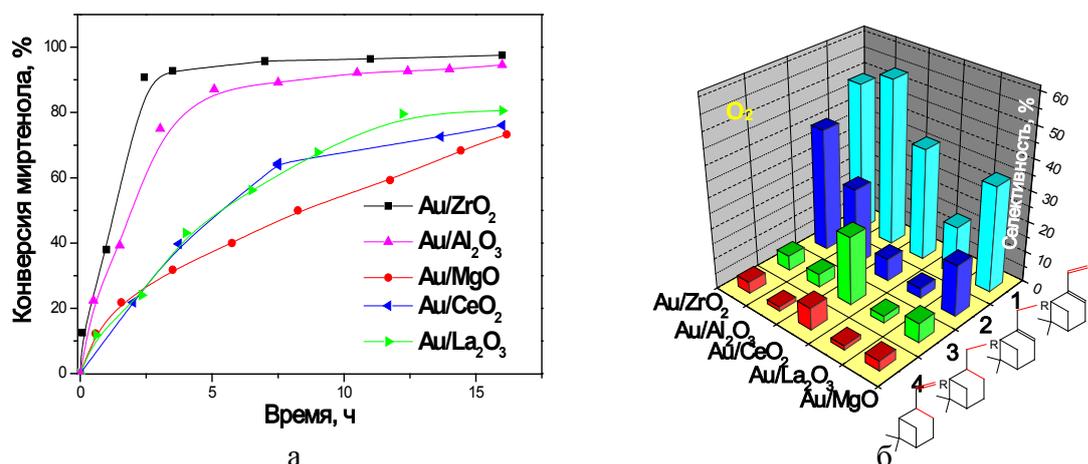


Рис. 2. Конверсия миртенола (а) и селективность образования продуктов при одинаковой конверсии миртенола (74%) в присутствии Au катализаторов, прокаленных в окислительной атмосфере. Условия реакции: T = 453 К, миртенол 1 ммоль, анилин 1 ммоль, толуол 10 мл, катализатор 92 мг (1,4 мол.% Au).

В присутствии наиболее селективного Au/ZrO₂ катализатора были изучены основные кинетические закономерности аминирования миртенола анилином. Предложены схема механизма и кинетическая модель реакции с учетом вклада процессов дезактивации [4]. Проведена оптимизация условий проведения реакции аминирования миртенола анилином, изучено влияние введения внешнего водорода, а также доноров водорода (спирты, муравьиная кислота) на конверсию и селективность образования целевых аминов [5]. Показано, что в зависимости от температуры реакции и времени введения водорода в реакционную систему возможно осуществление синтеза аминов селективно как с ненасыщенной C=C, так и насыщенной C-C связью в структуре пинанового остова. Изучено влияние структуры исходных субстратов, амина и спирта, на закономерности протекания реакции. Исследована биологическая активность наиболее перспективных аминов. Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ, № 16-33-60028.

Литература:

- [1] Толстикова, Т.Г. и др. // ДАН. Химия. 2008, Т. 422, С. 490.
- [2] Demidova, Yu.S., Simakova, I.L., Estrada M., Beloshapkin, S., Suslov E.V., Korchagina, D.V., Volcho, K.P., Salakhutdinov, N.F., Simakov, A.V., Murzin, D.Yu. // Appl. Catal. A. 2013. Vol. 464-465. P. 348-356.
- [3] Simakova, I.L., Demidova, Yu.S., Estrada, M., Beloshapkin, S., Suslov, E.V., Volcho, K.P., Salakhutdinov, N.F., Murzin, D.Yu., Simakov, A.V. // Cat. Tod. 2017. Vol. 279. P. 63-70.
- [4] Demidova, Yu.S., Simakova, I.L., Wärnä, J., Simakov, A.V., Murzin, D.Yu. // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 238. P. 164-171.
- [5] Demidova Yu.S., Suslov E.V., Simakova I.L., Mozhajeev E.S., Korchagina D.V., Volcho K.P., Salakhutdinov, N.F., Simakov, A.V., Murzin, D.Yu. // J. Mol. Catal. 426 (2017) 60-67.

Разработка отечественных добавок к катализаторам крекинга для снижения выброса окислов СО и NO_x в дымовых газах регенерации

Дмитриев К.И., Потапенко О.В., Бобкова Т.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
kidx83@rambler.ru

На современном нефтеперерабатывающем предприятии одним из важнейших процессов вторичной переработки нефти является каталитический крекинг. Он представляет собой процесс каталитического расщепления углеводородов нефтяного остатка в результате, которого образуются такие ценные продукты, как высокооктановый бензин, компонент дизельного топлива и газовые фракции углеводородов C₃, C₄ с высоким содержанием олефинов, являющиеся ценным сырьём для процессов нефтехимии. Сырьём для процесса крекинга является вакуумный газойль с высоким содержанием сернистых (до 2,0 % масс. по S) и азотистых соединений (до 0,7 % масс. по N).

Направления превращения азотистых соединений различных классов существенно отличаются. Большое влияние на направления превращения оказывает также углеводородный состав сырья [1]. Около 50 – 70 % азота при крекинге переходят в коксовые отложения на катализаторе, а во время регенерации катализатора образуют окислы NO_x (NO и NO₂), которые и составляют вредные выбросы процесса [2].

Кроме того, в процессе окислительной регенерации катализатора возможно горение кокса с образованием монооксида углерода. Существование строгих норм, регламентирующие газовые выбросы промышленных предприятий определяют необходимость снижения выходов СО и NO_x.

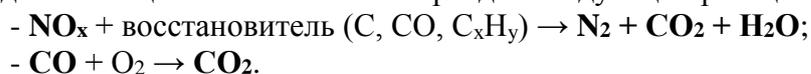
Содержание вредных выбросов в газах регенерации установок крекинга АО «Газпромнефть-ОНПЗ» и ПАО «НК-Роснефть» представлены в Таблице 1.

Таблица 1. – Состав дымовых газов регенерации установок каталитического крекинга

Установки каталитического крекинга	Концентрация и объем токсичных компонентов дымовых газов регенерации катализатора крекинга			
	СО		NO _x	
	ppm	т/год	ppm	т/год
ОНПЗ Г 43-103	50	Σ 100	300	Σ
ОНПЗ КТ-1/1 с 200	35		300	900
МНПЗ Г 43-107	30	50	300	450
ПАО НК Роснефть - АНХК ГК-3	100	120	500	700

На данный момент существует несколько способов снижения выбросов СО и NO_x – это методы уменьшения содержания азота в исходном сырье (гидроочистка вакуумного газойля), очистка дымовых газов после регенератора (абсорбция или полное окисление озоном), использование специальных добавок к катализатору крекинга.

Последний способ заключается в использовании специальных добавок, представляющих собой катализаторы для следующих реакций:



Использование специальных добавок, выпускаемых зарубежными производителями, снижает выброс СО с эффективностью до 96 %, NO_x до 80 %.

СЗ СД-21

Основными недостатками выпускаемых добавок являются:

- высокая стоимость (в качестве активного компонента используются дорогостоящие благородные металлы);
- отсутствие унификации добавок и как следствие ограниченность их применения (специальные добавки производитель разрабатывает непосредственно под физико-химические свойства основного катализатора крекинга, при применении добавок различных производителей существует вероятность истирания из-за различия в прочностных характеристиках);
- отсутствие производства в России.

В ИППУ СО РАН разрабатываются добавки для снижения выбросов СО и NO_x, не содержащие дорогостоящих компонентов, не уступающих по эффективности зарубежным каталитическим системам.

Сложившиеся политическая и экономическая ситуация в России, а также постоянно ужесточающиеся требования законодательства по снижению газовых токсичных выбросов предприятий делает необходимым создание отечественных специальных добавок к катализаторам крекинга, производимых на территории РФ, для снижения выбросов СО и NO_x.

Литература:

- [1] Т.В. Бобкова, В.П. Доронин, О.В. Потапенко, Т.П. Сорокина, Н.М. Островский // Катализ в промышленности. 2014. № 2. С. 40.
- [2] Reza Sadeghbeigi. Fluid Catalytic Cracking Handbook. 2010. 352 с.

Газофазное окисление бутан-бутеновой фракции закисью азота

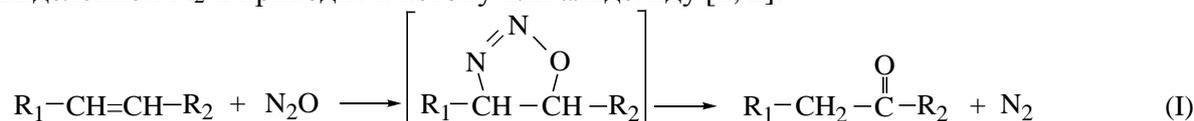
Парфенов М.В., Дубков К.А., Иванов Д.П., Харитонов А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

dubkov@catalysis.ru

Ценными побочными продуктами переработки нефти, в частности, процесса каталитического крекинга, являются легкие углеводородные фракции, обогащенные низшими олефинами, например, пропан-пропиленовая и бутан-бутеновая фракции. Их более широкое вовлечение в процессы получения востребованных продуктов органического синтеза остается актуальной проблемой. Одним из перспективных путей ее решения является окислительная переработка олефинсодержащих газов в окисгенированные продукты.

В данной работе использован новый подход, основанный на способности закиси азота (N_2O) избирательно реагировать с двойными связями олефинов с селективным образованием карбонильных продуктов – кетонов и альдегидов. Реакция протекает по нерадикальному механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения N_2O к $C=C$ связи через 4,5-дигидро-[1,2,3]-оксадиазолиновый интермедиат, разложение которого с выделением N_2 и приводит к кетону или альдегиду [1, 2]:



Ранее мы обнаружили, что в жидкой фазе при 150-280°C окисление олефинов разных типов (алифатических, циклических, гетероциклических и др.) закисью азота протекает с высокой селективностью [1]. В частности, основными продуктами жидкофазного окисления 2-бутена при 180-240°C являются метилэтилкетон (~84%), изобутаналь (~3.3%) и ацетальдегид (~7.4%) с суммарной долей около 95%, 1-бутена - метилэтилкетон (~33.8%), бутаналь (~12.8%) и пропаналь (~30%) с суммарной долей около 76%, изобутена - ацетон (~50%) и изобутаналь (~5.1%) [2]. В качестве основных побочных продуктов образуются производные циклопропана. Примерами промышленного применения реакций этого типа являются два новых процесса BASF для получения циклопентанона и циклододеканона.

Нами также была показана возможность осуществления реакций этого типа и в газовой фазе. Так, газофазное окисление циклопентена и циклогексена закисью азота при 300-450°C протекает с селективностью по кетонам и альдегидам выше 96% [3, 4].

В данной работе представлены результаты исследования газофазного селективного окисления с помощью N_2O бутенов в составе промышленной бутан-бутеновой фракции (ББФ) процесса каталитического крекинга. В опытах использовали ББФ, содержащую 32.9% 1-бутена, 39.4% 2-бутена, 15.1% изобутена, 1.6 % изобутана и 10.5 % н-бутана. Реакцию проводили в проточном реакторе (25 см³) без разделения ББФ на компоненты при 350-550°C, давлении 1-20 атм и объемном расходе реакционной смеси 25 см³/мин. Исходная смесь содержала 10-30 об.% N_2O и, соответственно, 90-70 об.% ББФ.

Как и при жидкофазном окислении индивидуальных изомеров бутена [2], газофазное окисление смеси изомеров бутена в составе ББФ ведет преимущественно к образованию C2-C4 карбонильных соединений: ацетальдегида (12-18.7%), пропанала (13-16%), метилэтилкетона (45-50%), ацетона (12-14%), бутанала (2-4%) и изобутанала (3-5%). Основным продуктом реакции является метилэтилкетон. Кроме этого, образуются C5 производные циклопропана (2.8-9.4%).

Основные показатели реакции приведены в табл. 1. Для смеси, содержащей 10% N_2O и 90% ББФ, наиболее высокие значения конверсии (X) бутенов и N_2O , а также

СЗ СД-22

производительности по карбонильным продуктам (Pr) достигаются при давлении 5-20 атм и 400-500°C. Например, при давлении 5 атм и 500°C (оп. 8, табл. 1) производительность составляет 4.2 мкмоль/см³·мин (16.8 г/л·ч) при полной конверсии N₂O и селективности по карбонильным продуктам (S) 88.5%.

Таблица 1. Производительность и селективность по карбонильным продуктам при газофазном окислении ББФ закисью азота.

№	P, атм.	T, °C	X(N ₂ O), %	X _{бутены} , %	Селективность, S, %	Производительность, Pr, мкмоль/см ³ ·мин
исходная смесь: 10% N ₂ O, 90% ББФ						
1	1	400	0.7	0.1	100	0.0
2		450	2.9	0.4	100	0.1
3		500	10.6	1.4	93.8	0.4
4		550	33.5	4.2	77.1	1.1
5	5	350	3.0	0.4	100	0.1
6		400	14.0	1.7	100	0.6
7		450	47.7	6.1	95.0	2.0
8		500	100.0	13.6	88.5	4.2
9	10	350	9.9	1.3	98.7	0.4
10		400	42.5	5.9	93.8	1.9
11		450	95.0	12.8	89.0	4.0
12	20	300	9.0	1.1	100	0.4
13		350	37.5	5.2	93.2	1.7
14		400	87.0	11.9	89.4	3.7
15		450	99.0	14.2	71.7	3.6
исходная смесь: 30% N ₂ O, 70% ББФ						
16	10	400	31.0	17.1	92.0	4.3
17		450	78.0	40.5	90.0	9.9

Использование более обогащенной по N₂O реакционной смеси, содержащей 30% N₂O и 70% ББФ, позволяет достичь более высокой производительности процесса при сохранении высокой селективности. Для такой смеси при давлении 10 атм и 450°C (оп. 17, табл. 1) конверсия N₂O составляет 78%, суммарная конверсия бутенов возрастает до 40.5%, а производительность по карбонильным продуктам достигает максимального значения 9.9 мкмоль/см³·мин (37.5 г/л·ч), что сопоставимо с производительностью ряда коммерческих химических процессов. При этом суммарная селективность по карбонильным продуктам составляет 90%, селективность по метилэтилкетону - 43.6%, а по производным циклопропана – около 6%.

Таким образом, в данной работе предложен новый метод получения С2-С4 карбонильных соединений (кетонов и альдегидов) с высокой селективностью и производительностью, осуществляемый путем газофазного селективного окисления бутенов в составе промышленной бутан-бутеновой фракции с помощью N₂O.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект №0303-2016-0006).

Литература:

- [1] Starokon E.V., Dubkov K.A., et al., Adv. Synth. Catal., 346 (2004) 268-274.
- [2] Семиколенов С.В., Дубков К.А., et al., Изв РАН, сер. хим. №5 (2005) 925-933.
- [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.

Каталитические свойства нанесенных катализаторов переходных металлов в реакции прямого гидрирования CO₂ в сверхкритических условиях, а также в реакциях орто-пара конверсии против и гомомолекулярного изотопного обмена водорода

Евдокименко Н.Д.¹, Кустов А.Л.^{1,2}, Ким К.О.², Игонина М.С.², Боева О.А.³

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

2 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

3 - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
nikolayevdokimenko@bk.ru

На сегодняшний день переработка CO₂ является одной из актуальнейших тем для исследователей со всего мира из-за своих экологических предпосылок. Кроме того, углекислый газ — это перспективное сырье для различных химических синтезов с целью получения ценных продуктов, таких как СО, углеводороды, спирты, различные карбонаты и карбаматы [1]. Главной трудностью на этом пути является инертность молекулы CO₂.

Одним из перспективных вариантов решения этой проблемы является прямое каталитическое гидрирование углекислого газа на различных гетерогенных катализаторах. Как правило, в роли активной фазы выступают различные переходные металлы [2 - 4]. Существенным затруднением в данном случае является короткий срок работы катализатора из-за отложения продуктов реакции на активных центрах. Возможным решением представляется проведение реакции в сверхкритическом состоянии CO₂ [5]. Преимуществами этого режима является не только увеличение срока работы катализатора, но и увеличение нагрузки на катализатор.

В нашей работе был исследован ряд катализаторов на основе различных переходных металлов (Fe, Re, Au и т. д.). Была построена концентрационная зависимость каталитической активности на железных катализаторах с использованием в качестве носителя оксида титана TiO₂ (анатаз), а также исследовано влияние носителя и метода приготовления на каталитические свойства катализаторов. Показано, что железные катализаторы демонстрируют высокую активность в реакции прямого гидрирования CO₂ в сверхкритических условиях. Основными продуктами реакции являлись метан и СО. Наблюдалось образование C₂₊ углеводородов, селективность по которым во всем температурном диапазоне не превышала 3%. Увеличение давления или соотношения H₂:CO₂ приводило к увеличению выделения углеводородов. Реакция дейтеро-водородного обмена железных катализаторах при температурах ниже 200 °С не идет или протекает с очень низкой скоростью, а реакция орто-пара конверсии против протекает сравнительно быстро.

В случае рения наблюдалась чрезвычайно высокая каталитическая активность в исследуемой реакции. Рениевые катализаторы показали значительно больший выход углеводородов C₂₊, чем железные катализаторы. Основными продуктами реакции, как и в случае с железом оставались СО и метан.

Литература:

- [1] Jun Ma, Nannan Sun, Xuelan Zhang and other // *Cat. today*. 2012. 148. С. 221-231
- [2] Aresta M., Dibenedetto A., Angekini A. // *Chem. Rev.* 2014, 114, С. 1709-1742
- [3] Markewitz P., Kuckshinrichs W. and other // *Energy Environ. Sci.*, 2012, 5, С. 7281-7305
- [4] Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. // *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, С. 3703-3727
- [5] A. Kruse, H. Vogel // *Chem. Eng. Technol.* 2008, 31, No. 1, С. 23–32

Термокаталитическое облагораживание тяжелой нефти в присутствии воды и Мо-содержащего дисперсного катализатора

Елецкий П.М.¹, Мироненко О.О.¹, Соснин Г.А.^{1,2}, Яковлев В.А.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

yeletsky@catalysis.ru

Разработка новых технологий добычи и переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) в облегченные маловязкие полусинтетические и синтетические нефти является приоритетным направлением развития нефтяной отрасли. Одной из перспективных технологий переработки тяжелого нефтяного сырья (ТНС) является каталитический паровой крекинг – процесс облагораживания в присутствии водяного пара и катализатора. В литературе, посвященной паровому крекингу углеводородного сырья, рассматривают различные каталитические системы [1, 2], однако наиболее многообещающими являются дисперсные катализаторы, формирующиеся *in-situ* в процессе облагораживания [2 – 4].

Данная работа посвящена изучению особенностей процесса каталитического парового крекинга (КПК) тяжелой нефти (ТН, Респ. Татарстан) в статическом режиме при 425 и 450 °С в присутствии 2 % Мо-содержащих дисперсных катализаторов (в пересчете на Мо). Для экспериментов использовали 150 г ТН, 45 г воды и/или 6,0 МПа Н₂ (в случае экспериментов по гидрокрекингу). Дополнительно были проведены эксперименты по термическому крекингу тяжелой нефти (ТК), паровому крекингу (ПК), каталитическому крекингу без воды (КК) и гидрокрекингу (ГК).

В таблице представлены основные показатели изученных процессов. Видно, что проведение КПК ТН приводит к получению маловязкой облагороженной полусинтетической нефти (ПСН), которая обладает более высоким соотношением Н : С и меньшим содержанием серы по сравнению с ПСН, полученной в процессах ТК и ПК ТН.

Установлено, что применение воды в присутствии Мо-содержащего катализатора способствует процессу десульфидирования с образованием серосодержащих газообразных продуктов, а также приводит к увеличению соотношения Н : С в жидких продуктах с 1,62 до 1,70. С увеличением температуры процесса КПК до 450 °С уменьшается выход ПСН с увеличением выхода газообразных продуктов и кокса.

Проведение ГК при 425 °С способствует более интенсивному обессериванию, подавлению процесса коксообразования, увеличению выхода фракций с $T_{кип} < 500$ °С. Увеличение температуры ГК до 450 °С приводит к повышению выхода светлых фракций с 51 до 64 мас. %, к снижению содержания серы с 2,3 до 1,7 мас. %, при этом выход кокса не меняется.

Согласно данным РФА и ПЭМВР в условиях процесса каталитического парового крекинга активный компонент катализатора образует две фазы сульфида молибдена и оксида молибдена. В случае ГК было обнаружено, что активный компонент в условиях процесса превращается собой в основном MoS₂.

Было показано, что состав и свойства молибденсодержащей фазы, в частности, MoS₂, состоящего из различного количества слоистых линейных частиц зависит от реакционной среды, времени проведения процесса и температуры термокаталитического превращения тяжелой нефти.

По полученным данным можно сделать вывод, что КПК по эффективности занимает промежуточное положение между термодеструктивными некаталитическими процессами, КК в отсутствие воды и каталитическим ГК.

СЗ СД-24

Таблица – Выход продуктов термического крекинга ТН, парового крекинга без катализатора, каталитического парового крекинга и гидрокрекинга в присутствии 2 % Мо-содержащего катализатора. Условия процесса: температура – 425 и 450 °С, продолжительность – 0,25, 0,5, 1 и 4 ч

Показатель	ТН ¹ , мас., %	Выход, мас. %								
		ТК ² 425 1 ч	ПК ³ 425 1 ч	КК ⁴ 425 1 ч	КПК ⁵				ГК ⁶	
					425 1 ч	425 0,5 ч	450 0,25 ч	450 1 ч	425 1 ч	450 1 ч
Светлые фракции ($T_{кип} < 350\text{ °C}$)	21	47	50	48	51	50	55	46	51	64
Синтетическая нефть (фракции с $T_{кип} < 500\text{ °C}$)	52	65	64	61	66	69	63	52	75	76
Полусинтетическая нефть (жидкие продукты суммарно)	100	83	82	82	82	93	74	58	93	86
Кокс ⁷	–	8	7	8	8	3	13	20	2	2
Газ	–	2	2	3	3	2	4	6	2	4
Баланс	100	93	91	93	93	98	91	85	97	91
Соотношение Н : С в жидких продуктах	1,74	1,61	1,64	1,62	1,70	1,62	1,68	1,66	1,79	1,82
Кинем. вязкость полусинт. нефти 25 °С, мм ² /с	2825	5,1	6,3	4,3	5,2	16,3	3,2	2,3	13,8	2,7
Содержание серы в жидких продуктах, мас. %	4,3	3,5	3,3	2,8	2,8	3,2	2,6	2,6	2,3	1,7
Содержание серы в коксе, мас. %	–	6,4	6,3	12,0	6,6	6,6	6,2	6,1	28	31

¹ – Исходная тяжелая нефть; ² – Термический крекинг; ³ – Паровой крекинг без катализатора; ⁴ – Каталитический крекинг (в отсутствие воды); ⁵ – Каталитический паровой крекинг; ⁶ – Гидрокрекинг; ⁷ – Выход кокса после вычитания зольности

Таким образом, КПК является перспективным процессом для облагораживания ТНС и требует дальнейшей оптимизации процесса, в частности, содержания и типа катализатора и соотношения вода : сырье, времени проведения процесса, а также способа получения каталитических дисперсий.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 15-13-00106.

Литература:

- [1] Fumoto E., Tago T., Masuda T. // Energy & Fuels. 2006. V. 20. № 1. P.1.
 [2] Pat. US. 5688395. Оpubл. 18.11.1997.
 [3] Елецкий П.М., Мироненко О.О., Соснин Г.А., Булавченко О.А., Стонкус О.А., Яковлев В.А. // Катализ в промышленности. 2016. Т.16. № 4. С.42.
 [4] Machin I., Jesus J.C., Rivas G., Higuerey I., Cordova J., Pereira P., Ruette F., Sierraalta A. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005. V. 227. P. 22.

Переработка растительных масел в алканы и линейные α -олефины в присутствии оригинального Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора

Жарова П.А.¹, Кривенцов В.В.², Шаповалов С.С.³, Чистяков А.В.¹, Цодиков М.В.¹

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

2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

3 - Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

zharova@ips.ac.ru

Разработан новый Pt-Sn/Al₂O₃ катализатор на основе гетерометаллического комплекса (PPh₄)₃(Pt(SnCl₃)₅), позволяющий проводить гидродеоксигенацию растительных масел с выходом алифатических углеводородов превышающим 99 %.

Были изучены каталитические свойства платино-оловянных систем с различным мольным соотношением активных компонентов Pt:Sn равным: 1/1, 1/3 и 1/5. Катализаторы получали методом пропитки по влагоемкости γ -Al₂O₃. В качестве прекурсоров для приготовления катализаторов использовали (PPh₃)₂PtCl₂ и SnCl₂. Для приготовления катализатора, содержащего Pt и Sn в атомном отношении 1/5, использовали гетерометаллический комплекс-предшественник (PPh₄)₃[Pt(SnCl₃)₅] (Рис. 1), содержащий связь Pt-Sn и полученный по оригинальной методике [1]. Полученные моно- биметаллические каталитические системы содержали (в мас.%): 0.4Pt-0.24Sn, 0.4Pt-0.72Sn, 0.4Pt-1.2Sn, 1.2Sn. Перед использованием катализаторы прокаливали в среде водорода при температуре 450 °С в течение 12 ч.

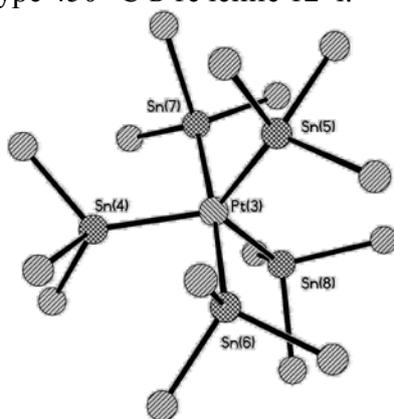


Рисунок 1. Структура комплекса-предшественника (PPh₄)₃(Pt(SnCl₃)₅).

Исследование превращения рапсового масла показало, что использование биметаллических Pt-Sn систем позволяет снизить до 400°С температуру процесса, при которой масло полностью конвертируется. Монометаллический Sn/Al₂O₃ катализатор проявляет активность только при 480°С, превращая растительное масло, главным образом, в алкан-олефиновую фракцию C₃-C₁₇ и ароматические углеводороды с выходами равными 71.7 и 28 мас.%. Октадекан в продуктах реакции не обнаружен. Т.е. олово-содержащая система катализирует процессы декарбоксилирования, декарбонилирования, крекинга и ароматизации. При 420°С монометаллическая платиносодержащая система в большей степени катализирует реакции декарбонилирования и декарбоксилирования триглицеридов жирных кислот рапсового масла, приводящих к образованию гептадекана, нежели гидродеоксигенацию, приводящую к образованию октадекана (схема 1).

СЗ СД-25

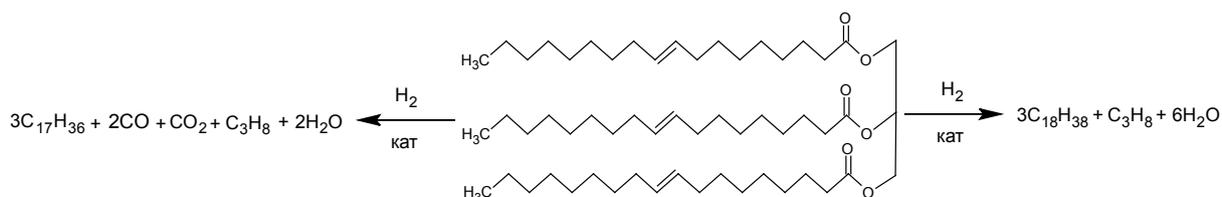


Схема 1. Пути превращения триглицеридов жирных кислот.

При 400°C увеличение содержания олова в катализаторе приводит к интенсификации реакции гидродеоксигенации и, как следствие, увеличению выхода октадекана. Наиболее селективной показала себя система, содержащая активные компоненты Pt и Sn в мольном соотношении 1 к 5, полученная из гетерометаллического предшественника. Выход октадекана составил 83.8 мас.%, при этом суммарная селективность по топливным углеводородам превышает 99 мас.% в расчёте на пропущенный углерод. Варьирование температуры позволяет в присутствии этого катализатора конвертировать рапсовое масло не только в топливные углеводороды, но и в линейные альфа-олефины.

С целью выявления возможного влияния природы карбоксилатных фрагментов сложных эфиров на селективность их гидродеоксигенации в присутствии 1Pt-5Sn/Al₂O₃ катализатора на основе гетерометаллического предшественника исследовали превращения индивидуальных сложных эфиров этилацетата, нонилпропионата, метилолеата, метилпальмитата, метилмиристината, метилбензоата и бензилацетата. Установлено, что гидродеоксигенация сложных эфиров протекает с селективностью близкой к 100% в присутствии оригинального 1Pt-5Sn/Al₂O₃ катализатора на основе гетерометаллического предшественника. Увеличение длины углеродной цепи карбоксилатного фрагмента сложного эфира ведет к потере селективности, вероятно, за счет крекинга C-C связей, образующихся алифатических углеводородов. Снижение селективности в ходе гидродеоксигенации метилбензоата обусловлено интенсификацией процессов декарбоксилирования/декарбонилирования.

Особенности структуры 1Pt-5Sn/Al₂O₃ катализатора на основе гетерометаллического предшественника были изучены методами EXAFS, РФЭС и ПЭМ и проведено квантово-химическое моделирование методом DFT процесса гидродеоксигенации сложных эфиров.

На основании полученных результатов в активированном состоянии на поверхности каталитической системы содержатся активные компоненты, представляющие частицы высокодисперсной Pt, Sn²⁺, Sn⁴⁺ и частицы сплава состава PtSn_{3±δ}. Важно отметить, что наиболее высокое содержание интерметаллического сплава (до 70%) и размером 3±1 нм формируются на поверхности катализатора, полученного нанесением гетерометаллического комплекса. Предполагается, что хемосорбция и восстановление кислорода сложных эфиров реализуется на близко расположенных наноразмерных частицах оксида олова и частицах интерметаллида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 15-33-70036, 15-03-06479).

Литература:

[1] Шаповалов С.С., Пасынский А.А., Торубаев Ю.В., Скабицкий И.В., Шеер М., Боденштайнер М. // Координац. химия. 2014. Т. 40. № 3. С. 131

Окислительное дегидрирование этана с использованием наноструктурированных оксидных систем (Mo, Nb, V)/ γ -Al₂O₃

Жиляева Н.А.¹, Михайловский С.В.², Ермилова М.М.¹, Орехова Н.В.¹, Малыгин А.А.², Ярославцев А.Б.¹

1 - *Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева, РАН, Москва*

2 - *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург*

zhilyaeva@ips.ac.ru

Переработка природного газа и его компонентов (метан, этан) в ценные продукты (этилен и другие соединения) является чрезвычайно актуальной задачей на ближайшую и долгосрочную перспективу. Этан присутствует в значительных концентрациях в некоторых месторождениях природного газа (до 10-15% в российских месторождениях) и в газах пиролиза нефтяного сырья – отходах получения олефинов C₂-C₄ (до 5%). Этот ценный углеводород практически не используется и сжигается вместе с метаном. Его выделение и конверсия в этилен путем окислительного дегидрирования (ОДЭ) позволит получать дешевый этилен. Поиск эффективных и селективных катализаторов ОДЭ постоянно ведется. В литературе описаны сложнооксидные системы, наилучшей из которых была на основе Mo, V, Nb и другие, однако оптимальный состав достигался длительным эмпирическим процессом [1,2].

Целью настоящей работы было синтез и исследование новых оксидных наноструктурированных систем (Ti, V, Mo и Nb) на основе Al₂O₃, полученных методом молекулярного наслаивания (МН). Метод МН [3] основан на необратимом взаимодействии между низкомолекулярными реагентами и функциональными группами поверхности твердого субстрата в условиях непрерывной подачи реагента и удаления образующихся газообразных продуктов, позволяет получать структурированные многослойные каталитические системы разного состава и строения, и влиять на активность и селективность катализатора [4]. Синтезированы каталитические системы с различным количеством циклов МН и разной последовательностью их нанесения: V/Al₂O₃, VTi/Al₂O₃, MoTi/Al₂O₃, NbTi/Al₂O₃, VMo/Al₂O₃. Результаты химического анализа проведенного с применением атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой показали, что для всех образцов прирост содержания модифицирующих элементов на первом цикле МН несколько выше, чем на последующих. Величины удельной поверхности полученных катализаторов по сравнению с исходным оксидом алюминия снижаются незначительно. Это обусловлено уменьшением в них массовой доли пористого носителя. На дифрактограммах образцов наблюдаются сильно размытые уширенные пики характеризующегося слабой кристалличностью носителя (структура псевдобемита, размер кристаллитов около 10 нм). Снижение интенсивности рефлексов γ -Al₂O₃ по сравнению с исходной матрицей при этом незначительно.

Выход этилена и селективность процесса в случае поверхностных оксидных структур зависят от числа циклов молекулярного наслаивания (толщины оболочки, состоящей из оксидов титана и ванадия). Показано положительное влияние титаноксидных структур на выход этилена, которое, по-видимому, связано с повышением кислотных свойств подложки (при замене ионов Al³⁺ на Ti⁴⁺), увеличивающим активность ванадийоксидного катализатора в реакции окислительного дегидрирования.

СЗ СД-26

Исследование систем $\text{MoTi/Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NbTi/Al}_2\text{O}_3$ показало, что выход этилена на молибденсодержащем катализаторе в 3 раза больше при равной селективности процесса по этилену (0.6). При проведении процесса на $\text{VMo/Al}_2\text{O}_3$ катализаторах максимальная селективность достигала 0.8.

Исследованы также смешанные оксидные системы: $(\text{TiVNb/Al}_2\text{O}_3)$ с атомным соотношением Ti:V:Nb , равным 1:0.76:0.21 и $(\text{TiVNbMo/Al}_2\text{O}_3)$ с атомным соотношением Ti:V:Nb:Mo , равным 1:0.57:0.16:0.05. Отмечено, что введение ниобия в состав оксидной системы $(\text{TiVNb/Al}_2\text{O}_3)$ позволяет повысить выход этилена на 30%, селективность — на 50% в интервале температур 400–430°C по сравнению с образцом $\text{TiV/Al}_2\text{O}_3$, что указывает на синергический эффект, приводящий к увеличению выхода этилена и селективности процесса. Добавление небольшого количества оксида молибдена к образцу $(\text{TiVNb/Al}_2\text{O}_3)$ практически не повлияло на активность системы.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН “Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий”.

Литература:

- [1] Lopez-Nieto J.M., Botella P., Vazquez M.I., Dejoz A. // Chem. Commun. 2002. P. 1906
- [2] Che-Galicia G., Quintana-Solorzano R., Ruiz-Martinez R.S., Valente J.S., Castillo-Araiza C.O. // Chemical Engineering Journal. 2014. 252. P.75
- [3] Malygin A. A. // Russian J. Appl. Chem. 1996. 69. P. 1419
- [4] Михайловский С. В., Чернов А. С., Миронова Е. Ю., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Малыгин А.А. // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 1. С. 26

Каталитическое гидродефторирование полициклических α,α -дифторкетонов

Дян О.Т.¹, Кулагина М.А.², Зайкин П.А.¹

1 - Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск

*2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск
zaikin@nioch.nsc.ru*

Фторорганические соединения имеют важное значение для развития химии лекарственных веществ, полимеров и агрохимии [1,2]. Каталитическое гидродефторирование α,α -дифторкетонов позволяет получать фторнафтолы, находящие применение в синтезе жидких кристаллов [3], флуоресцентных зондов [4] и биологически активных соединений [5]. Восстановительное дефторирование конденсированных полициклических дифторкетонов может быть использовано в синтезе органических полупроводников для молекулярной электроники [6]. Исследование механизма гидродефторирования полифункциональных органических соединений позволяет установить особенности каталитического процесса и разработать эффективные методы синтеза фторорганических соединений [7].

Показано, что каталитическое гидрирование 1,1-дифтор-2(1*H*)-нафталинона **1** в мягких условиях (1 бар H_2 , 40°C) в присутствии катализатора 2,5 масс. % Pd/Сибунит 159К-1 в стационарном режиме приводит к полной конверсии дифторкетона **1** в 1-фтор-2-нафтол **3** за 10 минут (Схема 1). Для наблюдаемого процесса можно предложить два альтернативных механизма. Первый предполагает прямой гидрогенолиз связи С- F с последующей быстрой таутомеризацией кето-формы фторнафтола **2a** (путь **I** на Схеме 1), второй включает первичную атаку хемосорбированного водорода по связи $C=O$ с образованием вторичного спирта **2b**, который претерпевает ароматизацию путем элиминирования молекулы HF (путь **II** на Схеме 1). Для установления структуры возможного интермедиата **2b** было осуществлено восстановление нафталинона **1** боргидридом натрия, и 1,1-дифтор-1,2-дигидро-2-нафтол **2b** был получен с количественным выходом. Обработка спирта **2b** триэтиламинем привела к частичному (25-30%) элиминированию HF и превращению **2b** в фторнафтол **3**.

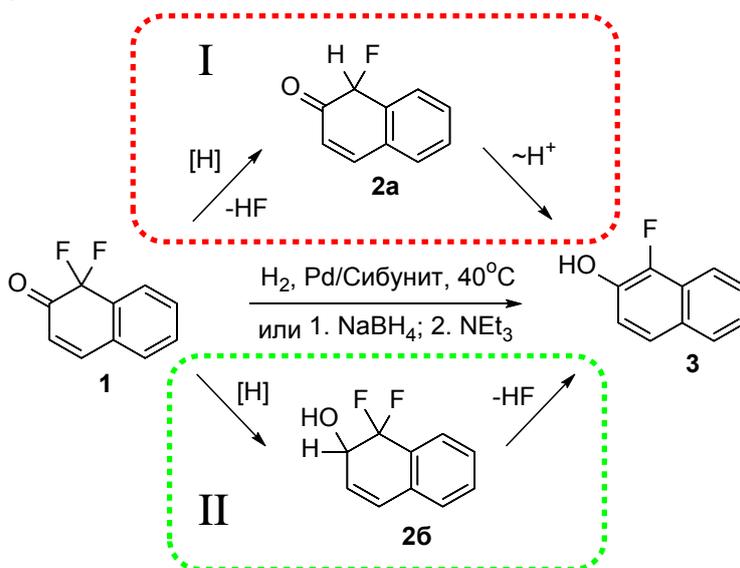


Схема 1. Гидродефторирование α,α -дифторкетонов.

При снижении концентрации раствора реагента **1** в 10 раз и уменьшении содержания активного компонента до 1 масс. % по данным ^{19}F ЯМР-спектроскопии наблюдается образование промежуточного соединения **2б** (~10%). Полученные данные позволяют предположить, что как каталитическое гидродефторирование, так и стехиометрическое восстановление α,α -дифторкетонного фрагмента протекает наиболее вероятно по пути **II**. При этом, в случае использования гетерогенного катализатора удалению HF может способствовать его адсорбция на углеродном носителе и/или поверхности палладия.

Восстановление нафталинона **1** было также проведено в проточном режиме в присутствии катализатора 2,5 масс. % Pd/Сибунит 159К-1. При этом наблюдалось образование преимущественно нафтола **3** и спирта **2б**, в отличие экспериментов, проводимых в стационарном режиме в присутствии того же катализатора. Наличие соединения **2б** в продуктах реакции при полной конверсии исходного нафталинона **1** свидетельствует о неполном протекании процесса дефторирования в проточном режиме. Для повышения селективности образования целевого продукта **3** требуется дальнейшая оптимизация параметров проведения процесса.

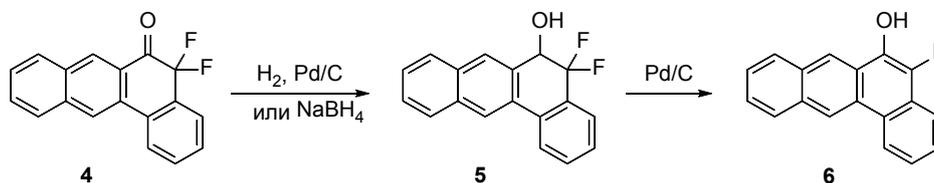


Схема 2. Восстановление 5,5-дифтор-6(5H)-тетрафенона.

Для расширения круга субстратов оба метода восстановления (каталитический и стехиометрический) были применены к 5,5-дифтор-6(5H)-тетрафенону **4** (Схема 2). Восстановление с помощью NaBH₄ привело к образованию спирта **5**, аналогично предыдущим результатам по восстановлению дифторнафталинона **1**. Однако дальнейшая обработка NEt₃ не привела к ароматизации в 5-фтор-6-тетрафенол **6**. Каталитическое гидрирование дифтортетрафенона **4** в присутствии катализатора 1% Pd/Сибунит 159К-1 привело к образованию смеси продуктов, содержащей тетрафенол **6** в качестве основного компонента.

В результате проведенных исследований предложен перспективный метод восстановления α,α -дифторкетонного фрагмента в производных нафталина и тетрафена. Исследован механизм гидродефторирования ароматических дифторкетонов, предложена схема, включающая первичное восстановление карбонильной группы с последующим отщеплением HF. Полученные результаты могут быть применены для синтеза функционально замещенных фторированных полиароматических соединений.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-33-00944).

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] M. Negishi, S. Ogawa, M. Osawa, T. Kawara, T. Kusumoto, K. Takeuchi, S. Takehara, H. Takatsu, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2001, 364, 865–872.
- [4] M. Akwasi, E.P. Rogelio, WO2011047391
- [5] M. a E. Pinto-Bazurco Mendieta, Q. Hu, M. Engel, R.W. Hartmann, J. Med. Chem., 2013, 56, 6101–6107.
- [6] M.L. Tang, Z. Bao, Chem. Mater., 2011, 23, 446–455.
- [7] M.N. Simonov, P.A. Zaikin, I.L. Simakova, Appl. Catal. B: Environ., 2012, 119, 340-347.

Гидрирование бициклических ароматических углеводородов в присутствии Мо-катализаторов

Захарян Е.М.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

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

2 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва

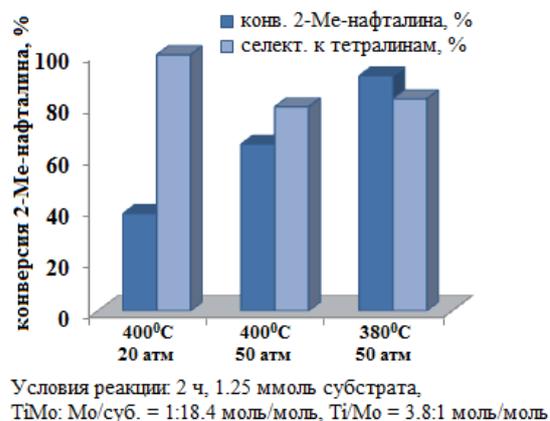
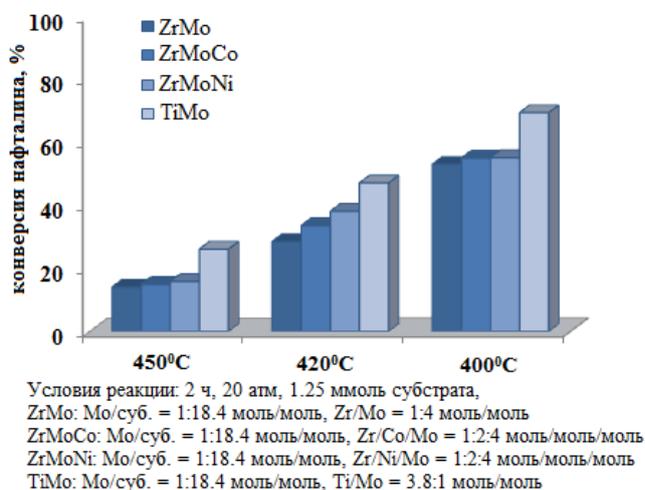
Zakharyan@ips.ac.ru

Гидроочистка нефтяных фракций является одним из основных процессов нефтепереработки. Она направлена на снижение содержания серо- и азотсодержащих соединений, при этом также происходит насыщение непредельных углеводородов, в т.ч. ароматических, и гидрокрекинг.

Гидрированием ароматических и нафтено-ароматических соединений (гидродеароматизация), содержащихся в дизельном топливе и вакуумном газойле, получают нафтеновые углеводороды, необходимые для повышения цетанового числа конечного продукта. В промышленности, как правило, используются биметаллические катализаторы на основе алюмосиликатов [1]. Поскольку металлы и гетеросоединения, содержащиеся в нефтяных фракциях, значительно снижают активность таких катализаторов, актуальной задачей в последнее время является разработка ненанесенных катализаторов [2].

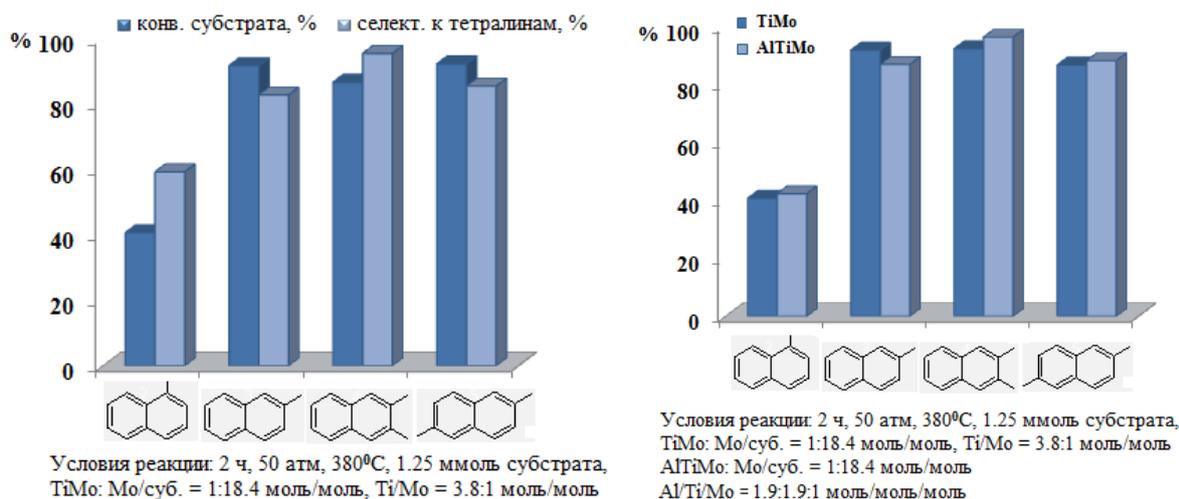
В работе были получены Мо-катализаторы методом *in situ*, т.е. формирование активной фазы происходило непосредственно в реакционной среде. В качестве гидрирующих компонентов были использованы TiO_2 , Al_2O_3 , $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, а в качестве прекурсоров - маслорастворимые $\text{Mo}(\text{CO})_6$, $\text{CoC}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$ и $\text{NiC}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_4$. Активность катализаторов, полученных *in situ* путем термического разложения прекурсоров, в реакции гидрирования ароматических углеводородов исследовали на примере модельных смесей – 10%-ные растворы нафталинов (незамещенного, 1-, 2-метилнафталинов и 1,5-, 2,3-диметилнафталинов) в н-гексадекане.

Гидрирование бициклических ароматических углеводородов проводили при давлении водорода 2-5 МПа и температуре 380-450 °С в течение 2 ч. Было обнаружено, что полученные *in situ* катализаторы проявляют селективность к моноциклическим тетралинам.



СЗ СД-28

Так, при гидрировании незамещенного нафталина селективность к тетралинам составляла 95% при 70%-ной конверсии (2 МПа, 400 °С), 1-метилнафталина - 59% при конверсии 40% (5 МПа, 380 °С), 2-метилнафталина – 95 % при конверсии до 93% (5 МПа, 380 °С), в гидрировании 2,3-диметилнафталина – 90% при конверсии до 75% (5 МПа, 380 °С), 1,5-диметилнафталина – 85% при конверсии до 92% (5 МПа, 380 °С). При этом предпочтительно происходило гидрирование ароматического кольца, не содержащего заместителей, что обусловлено отсутствием стерических затруднений. Крекинг н-гексадекана в условиях реакции не превышал 5-6%.



Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 15-13-00123).

Литература:

- [1] Tian R., Shen B., Wang F., Lu Ch., Xu Ch. *Energy & Fuels*, **2009**, 23:55.
 [2] Miki Y., Sugimoto Y. *Fuel Processing Technology*, **1995**, 43:137.

Триметаллические Ni-Mo-W и Co-Mo-W сульфидные наноразмерные катализаторы на основе мезопористых фенолформальдегидных полимеров в гидрировании нафталина

Игнатьева В.И.¹, Бороньев М.П.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹

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

2 - Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва
vik.ignatjewa@mail.ru

Обычно в качестве катализаторов гидропроцессов используют сульфиды переходных металлов W(Mo)/Ni(Co), нанесенные на γ -оксид алюминия [1]. γ -Al₂O₃ является наиболее распространенным носителем для промышленных катализаторов ввиду отличных текстурных и механических характеристик, а также невысокой стоимости [2]. Однако сильное взаимодействие с оксидами металлов нанесенных предшественников приводит к осложнению процесса их сульфидирования [3]. В связи с этим более привлекательными кажутся углеродные носители из-за ограниченного взаимодействия с металлом, высокой площади поверхности и низкой кислотности [4]. Ранее нами были исследованы мезопористые фенолформальдегидные полимеры в качестве носителей Ni-W сульфидных катализаторов в гидрировании и гидрокрекинге модельных соединений газойлевых фракций [5].

В нашей работе была синтезирована серия прекурсоров триметаллических катализаторов Ni-Mo-W и Co-Mo-W с различным соотношением (Mo/W = 0.2-1.2) путем безостаточной пропитки мезопористого фенолформальдегидного полимера соответствующими тетрабутиламмониевыми комплексами в ТГФ. Катализаторы были получены *in situ* путем разложения нанесенных комплексов. Каталитическую активность полученных систем изучали на примере нафталина в качестве модельного соединения в реакторе периодического действия при температуре 380⁰С и давлении водорода 5.0 МПа. Показано, что полученные катализаторы обладают значительной активностью в гидрировании и гидрокрекинге нафталина. При этом наивысшей активностью обладал Co-Mo-W катализатор с соотношением Mo/W=1.2.

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда (проект №15-19-00099).

Литература:

- [1] Startsev N. Sulfide Hydrotreating Catalysts: Synthesis, Structure, and Properties. Geo. Novosibirsk. 2007.
- [2] Laurenti D., Phung-Ngoc B., Roukoss C., Devers E., Marchand K., Massin L., Lemaitre L. Legens C., Quoineaud A.-A., Vrinat M. // Journal of Catalysis. 2013. V. 297. P. 165-175.
- [3] Scheffer B., Arnoldy P., Moulijn J. A. // Journal of Catalysis. 1988. V. 112. P. 516-527
- [4] Rodríguez-Reinoso, F. // Carbon. 1998. V. 36. P. 159-175.
- [5] Karahanov E., Boronoev M., Ignatyeva V., Maximov A., Filippova T., Kardasheva Yu. //J. Inorg. Organomet. Polym. Mater. 2016. V. 26. P. 1253–1258.

Конденсация ацетона на катализаторах CaO-SnO₂ и MgO-SnO₂

Коклин А.Е., Хасянова Г.М., Богдан В.И.

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

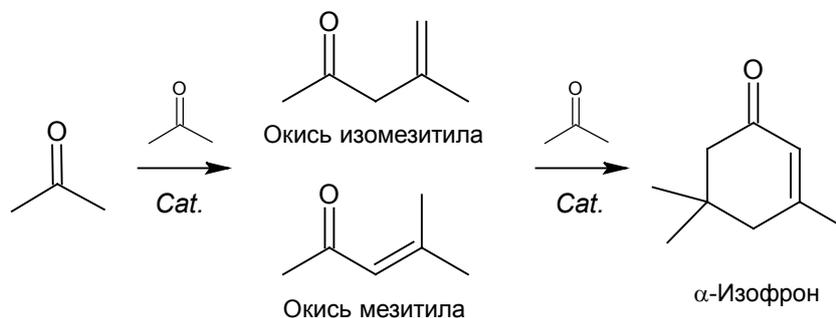
koklin@ioc.ac.ru

Ацетон используется в качестве растворителя и сырья для синтеза таких важных химических продуктов, как диацетоновый спирт, окись мезитила, метилизобутилкетон, изофрон и других. Получение этих соединений протекает через стадию альдольной конденсации ацетона в присутствии гидроксидов щелочных или щелочноземельных металлов, с последующей кислотной дегидратацией с образованием окиси мезитила. Значительную часть от стоимости конечных продуктов составляет очистка, регенерация и утилизация образующихся отходов. В настоящее время большой интерес представляет переход к использованию в реакции альдольной конденсации гетерогенных катализаторов.

В качестве твердоосновных катализаторов конденсации ацетона изучены оксиды щелочноземельных металлов, оксиды магния, промотированные щелочными металлами, смешанные оксиды Mg-Al и Mg-Zr. Дезактивация является наиболее острой проблемой применения твердоосновных катализаторов в данной реакции. Основную причину дезактивации связывают с зауглероживанием поверхности и блокированием активных центров. Учитывая невысокую стабильность изученных твердоосновных катализаторов, актуальным остается поиск новых каталитических систем, проявляющих одновременно высокую активность и стабильность. Цель настоящей работы стало изучение конденсации ацетона на оксидных катализаторах CaO-SnO₂ и MgO-SnO₂.

Катализаторы CaO-SnO₂ и MgO-SnO₂, получены соосаждением гидроксидов металлов раствором NaOH из раствора, содержащего эквимолярные количества SnCl₄ и Ca(NO₃)₂ или Mg(NO₃)₂. Осадок прокаливали на воздухе при 600°C.

Конденсацию ацетона проводили в трубчатом реакторе проточного типа из нержавеющей стали в диапазоне температур 250-450° и давлений 15-75 атм. Навеска катализатор составляла 0.5 см³ (размер гранул 0.25-0.45 мм), скорость подачи ацетона – 0.25-1.0 мл/мин. Продукты реакции собирали в ловушке, и далее анализировали на газовом хроматографе. Идентификацию продуктов проводили методом хромато-масс-спектрометрии.



Основными продуктами являются окись мезитила и изофрон. Высокая реакционная способность карбонильных соединений обуславливает образование большого количества соединений в результате последовательных и параллельных превращений.

СЗ СД-30

Показана высокая стабильность работы катализаторов при давлении 75 атм. С увеличением температуры и давления происходит симбатное повышение степени превращения ацетона.

Магнийсодержащий катализатор проявил значительно более высокую активность (см. рис.): при 250°C и 75 атм конверсия ацетона составляла 22%, при этом выход изомеров окиси мезитила – около 20%.

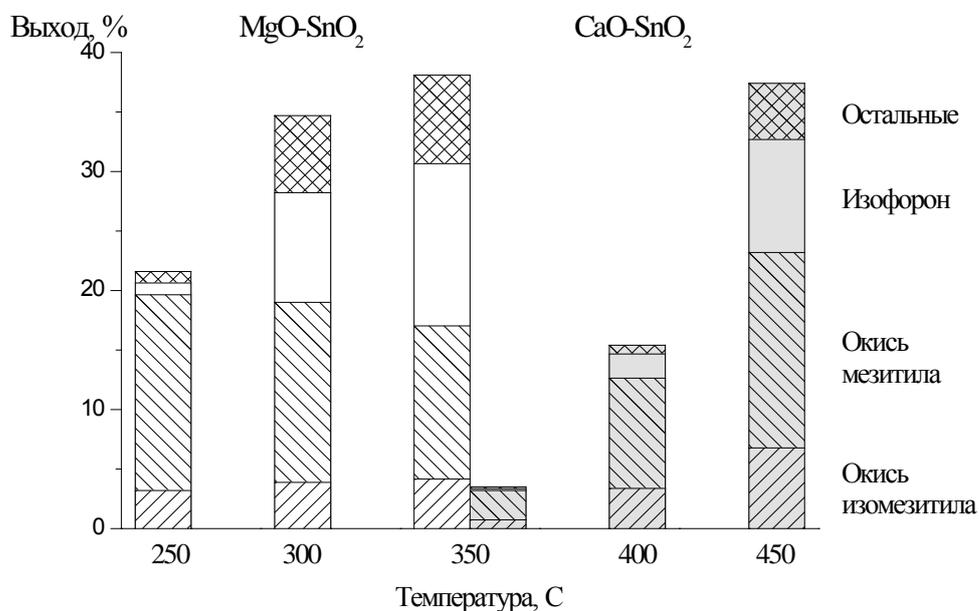


Рис. Выход продуктов конденсации ацетона на катализаторах MgO-SnO_2 и CaO-SnO_2 ($T = 250\text{-}450^\circ\text{C}$, $P = 75$ атм, $V_{\text{LHSV}} = 60 \text{ ч}^{-1}$)

Исследование каталитических покрытий металлических поверхностей в реакции Фишера-Тропша

Лapidус А.Л.¹, Крючков В.А.², Крючков М.В.¹

1 - Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, (ИОХ РАН), Москва

2 - Институт проблем нефти и газа РАН, (ИПНГ РАН), Москва

mail-mk@mail.ru

В предлагаемой работе рассматривается новый подход к созданию каталитических покрытий металлических поверхностей. На металлические поверхности наносится непосредственно каталитический слой с использованием в качестве связующего и агента, повышающего адгезию катализатора к металлической поверхности, золь окиси алюминия. Каталитическое покрытие характеризуется высокой термостойкостью, выдерживает температурные градиенты, устойчиво к циклическим изменениям температур и парам воды при температуре.

Каталитические системы такого типа должны быть эффективны в процессах с высокой экзо- или эндотермичностью. Цель данного исследования – проверить эффективность таких каталитических покрытий для процесса Фишера-Тропша. Эксперименты проводились с порошковым катализатором ($\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$) и модельных образцах металлических пластин с нанесенным катализатором аналогичного состава, которые загружались в трубчатый реактор, т.е. идея проведения реакции с одной стороны и отвода тепла с другой реализована не была.

В результате проведенных исследований, было установлено, что кобальтовый катализатор, нанесенный на металлическую поверхность, проявляет активность в процессе Фишера-Тропша. Улучшенный теплоотвод с поверхности катализатора влияет на такие характеристики как конверсия оксида углерода и выходы основных продуктов синтеза (рис. 1 слева). При одинаковых температурах конверсия СО для катализатора, нанесенного на металлическую поверхность, снижается примерно на 30% в сравнении с порошковым катализатором. Характеры зависимости выхода углеводородов C_{5+} , в исследованной области температур, для испытанных образцов значительно отличаются: с ростом температуры этот показатель для порошкового катализатора снижается, а для нанесенного – растет (рис. 1 справа). Такое различие очевидно связано с тем, что нанесенный катализатор не имеет больших аксиальных и радиальных градиентов температур в отличие от порошкового.

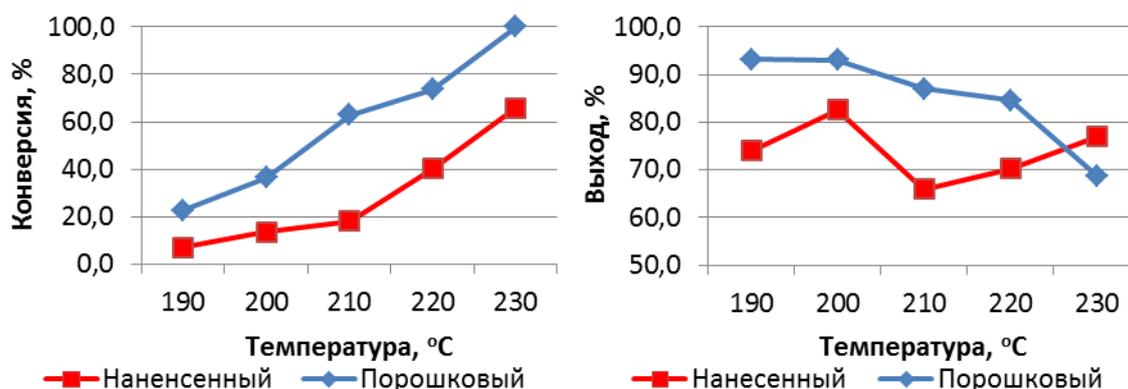


Рис 1. Слева: зависимость конверсии СО от температуры для катализатора, нанесенного на металлическую поверхность («нанесенный») и порошкового катализатора ненанесенного («порошковый»). Справа: зависимость выхода C_{5+} от температуры для нанесенного катализатора и порошкового катализатора.

СЗ СД-31

Таблица 1 - состав жидких углеводородов, полученных на катализаторе, нанесенном на металлическую поверхность.

Фракция	Углеводороды			
	Нормального строения	Изо-строения	Сумма	Доля изомеров
C ₅ -C ₁₀	29,0	8,4	37,3	22,4
C ₁₁ -C ₁₈	38,3	10,7	48,9	21,8
C ₁₉₊	7,7	6,1	13,7	44,2
Всего	74,9	25,1	100,0	25,1

Таблица 2 - состав жидких углеводородов, полученных на порошковом катализаторе.

Фракция	Углеводороды			
	Нормального строения	Изо-строения	Сумма	Доля изомеров
C ₅ -C ₁₀	37,8	5,8	43,6	13,3
C ₁₁ -C ₁₈	45,0	4,7	49,7	9,5
C ₁₉₊	5,9	0,8	6,7	11,8
Всего	88,7	11,3	100,0	11,3

Составы жидких продуктов синтеза для катализаторов, нанесенных на металлическую поверхность, и на порошковых отличается: на пластинках образуются более тяжелые углеводороды, что свидетельствует о более высокой вероятности роста цепи: α для нанесенных катализаторов составляет 0,86, для порошкового - 0,82. Суммарная доля изокомпонентов в жидких продуктах для нанесенного катализатора более чем в 2 раза превышает данный параметр для порошкового катализатора: 25% и 11% соответственно (табл. 1 и 2).

Из приведенных данных можно сделать вывод, что катализаторное покрытие является перспективным объектом исследования в процессе Фишера-Тропша, с целью разработки на его основе новых конструкций высокопроизводительных реакторов синтеза. В частности, данные покрытия можно использовать в относительно недавно появившихся микроканальных реакторах, что позволит упростить их изготовление и избавиться от таких недостатков, например, как высокое гидростатическое сопротивление, ограничивающее максимальную производительность реактора.

Термическая конверсия ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии никельсодержащих катализаторов

Шарыпов В.И.¹, Береговцова Н.Г.¹, Барышников С.В.¹, Яковлев В.А.³,
Мирошникова А.В.¹, Кузнецов Б.Н.^{1,2}

1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск

2 - Сибирский федеральный университет, Красноярск

3 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

bnk@icct.ru

В последние десятилетия разработка процессов конверсии растительной биомассы в моторные топлива и востребованные химические вещества привлекает к себе большое внимание в связи с необходимостью сокращения выбросов парниковых газов и эффективной утилизации древесных и сельскохозяйственных отходов. Лигнин является одним из основных компонентов растительной биомассы, его содержание в древесине достигает 30 мас.%. Реализованные в промышленности и разрабатываемые в настоящее время технологии химической переработки древесины направлены на трансформацию в целевые продукты, преимущественно, целлюлозы, при этом лигнин остается крупнотоннажным отходом, для которого отсутствуют высокотехнологичные методы переработки.

Эффективным методом деполимеризации лигнина является его терморастворение в низших алифатических спиртах, находящихся в сверхкритическом состоянии. В этом процессе спирты не только экстрагируют продукты термической фрагментации лигнина, но и способны их алкилировать, предотвращая вторичные реакции образования высокомолекулярных веществ. Использование катализаторов позволяет интенсифицировать деструкцию лигнина и увеличить выход жидких продуктов. В настоящей работе изучено влияние никельсодержащих катализаторов на термические превращения ацетонлигнина в среде сверхкритического бутанола в интервале температур 280-350°C. Образующиеся жидкие продукты исследованы методами хромато - масс - спектрометрии и ¹³C ЯМР-спектроскопии.

В работе использовали ацетонлигнин, выделенный из древесины осины после предварительного гидролиза гемицеллюлоз. Выход ацетонлигнина составил 6,0% от массы сухой древесины, что соответствует 21 мас.% от содержания в ней Крафт лигнина. Ацетонлигнин полностью растворяется в двухкратном избытке бутанола при 100 °С. Для испытания выбраны катализаторы NiCu/SiO₂ и NiCuMo/SiO₂, полученные в лабораторных условиях. В таблице 1 приведен состав образцов катализаторов.

Таблица 1

Характеристики используемых катализаторов

Катализатор	Состав катализаторов, мас. %	Суд.пов, м ² /г	Vпор, см ³ /г
NiCuMo/SiO ₂ 20	(Ni=46 ; Cu=6,7; Mo=11,7; Si=15) Mo·100/(Mo+Ni) = 20, T _{восст.} = 500 °С	109	0,23
NiCuMo/SiO ₂ 30	(Ni=41; Cu=6; Mo=17,8; Si=13,3) Mo·100/(Mo+Ni) = 30, T _{восст.} = 500 °С	104	0,22
NiCu/SiO ₂	(Ni=56; Cu=8,2; Si=18,2) T _{восст.} = 500°C	175	0,21
NiCu/SiO ₂ (400)	(Ni=56; Cu=8,2; Si=18,2) T _{восст.} = 400°C	244	0,27

СЗ СД-32

Термическое превращение лигнина в среде сверхкритического бутанола изучали в автоклаве ёмкостью 0,25 л. Реакцию проводили в интервале температур 280-350°C. Автоклав нагревали со скоростью 6°C/мин до требуемой температуры и выдерживали в изотермических условиях 1 ч. За начало процесса принимали момент достижения заданной температуры. Рабочее давление в автоклаве изменялось в интервале 4,8-5,0 МПа. Содержимое автоклава количественно разгружали. Твёрдый продукт последовательно экстрагировали гексаном, диэтиловым эфиром и ацетоном. Выходы экстрактов и твердого продукта определяли весовым методом после удаления растворителя.

Предварительно было проведено исследование термического превращения бутанола. Бутанол практически не подвергается термохимическим превращениям до температуры 300°C. В аналогичных условиях катализаторы увеличивают конверсию бутанола до 36 – 40 мас. %.

Установлено, что в процессе термопревращения ацетонлигнина в среде сверхкритического бутанола при 300°C в присутствии катализаторов NiCuMo/SiO₂ и NiCu/SiO₂, степень конверсии лигнина в жидкие и газообразные продукты достигает 93 и 88,3 мас.%, соответственно. Одновременно происходит увеличение в 1,7- 2,4 раза выхода гексанрастворимых продуктов, содержащих углеводороды с относительно невысокой температурой кипения. Максимальный выход гексанрастворимых продуктов (55 мас.%) получен в присутствии катализатора NiCuMo/SiO₂ 30 (Табл.2).

Таблица 2

Влияние катализаторов на выход продуктов превращения ацетонлигнина в бутаноле при 300 °С

Катализатор	Выход жидких продуктов, % от массы лигнина			Твердый остаток, % от массы лигнина	Степень конверсии лигнина, масс.%
	раств. в гексане	раств. в диэтиловом эфире	раств. в ацетоне		
отсутствует	22,5	10,5	29,4	21,8	78,2
NiCuMo/SiO ₂ 20	47,7	9,2	32,5	7,2	92,8
NiCuMo/SiO ₂ 30	54,6	8,0	26,8	6,8	93,2
NiCu/SiO ₂	37,5	9,9	29,4	7,7	88,3
NiCu/SiO ₂ (400)	41,2	9,1	26,9	9,0	86,0

Результаты исследования гексанрастворимых продуктов методом ХМС показали, что они преимущественно состоят из кислородсодержащих соединений, таких как фенолы, сложные эфиры карбоновых кислот, метоксибензолы. Под действием исследуемых катализаторов происходит уменьшение относительного содержания метоксифенолов. Наиболее резкое снижение наблюдается для сирингола – в 8 раз для катализатора NiCuMo/SiO₂ 20 и примерно в 14 раз для катализатора NiCuMo/SiO₂ 30.

По данным ¹³C ЯМР-спектроскопии образование ацетонрастворимой фракции жидких продуктов в присутствии катализаторов сопровождается разрывом связи β-O-4 между структурными фрагментами ацетонлигнина и снижением содержания метоксильных групп в сирингильных структурных единицах образующихся продуктов.

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект №16-13-10326).

Каталитическая конверсия в сверхкритическом этаноле мехактивированной древесины осины

Шарыпов В.И.¹, Береговцова Н.Г.¹, Барышников С.В.¹, Пестунов А.В.¹,
Восмериков А.В.², Кузнецов Б.Н.^{1,3}

*1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный
исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск*

2 - Институт химии нефти СО РАН, Томск

3 - Сибирский федеральный университет, Красноярск

bnk@icct.ru

В последние десятилетия большое внимание уделяется разработке процессов производства востребованных химических веществ из лигноцеллюлозной биомассы в качестве альтернативы ископаемому топливу. Термическое превращение биомассы в среде сверхкритических алифатических спиртов является перспективным методом получения легкокипящих органических продуктов. Сверхкритические флюиды обладают высокой диффузионной способностью и низкой вязкостью, что определяет целесообразность их использования в качестве растворителей при химической переработке биополимеров растительного происхождения.

Известно, что интенсивная механическая обработка приводит к разрушению структуры древесины и деструкции ее макромолекул. Ранее нами было показано, что механо-химическая активация в аппарате АГО-2 сопровождается снижением кристаллической упорядоченности древесины осины, что увеличивает ее реакционную способность в процессе кислотно-каталитического гидролиза.

Целью настоящей работы являлось изучение термических превращений мехактивированной древесины осины в среде до- и сверхкритического этанола в присутствии цеолитных катализаторов с различным силикатным модулем.

В работе использовали древесину осины, содержащую (% в расчете на массу абсолютно сухой древесины): 46,3 – целлюлозы; 20,4 - лигнина; 24,1 - гемицеллюлоз; 3,6 - водорастворимых веществ; 5,2 - экстрактивных веществ; 0,5 - золы. Высушенную при 100°C древесину обрабатывали в мельнице-активаторе АГО-2. В качестве катализаторов использовали высококремнеземные цеолиты в H-форме с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30 - 100$, синтезированные в лабораторных условиях.

Термическое превращение древесины проводили в среде этанола во вращающемся автоклаве при 270 или 350°C. Данные значения температур были выбраны по результатам предварительного исследования древесины термогравиметрическим методом и соответствуют двум максимумам потери масс на дифференциальной кривой ДТГ. Рабочее давление в автоклаве варьировали в интервале 4,0-20,0 МПа. Аликвотную часть этанолрастворимых продуктов анализировали методом хромато-масс-спектрометрии. Содержание сахаров в водорастворимых продуктах устанавливали методом газовой хроматографии. Образцы мехактивированной древесины и твердого остатка после терморазложения в этаноле исследовали методами ИК, РФА и химическим анализом.

Установлено, что в процессе превращения механоактивированной древесины осины в этаноле увеличение давления в автоклаве с 4,0 до 20,8 МПа приводит к росту конверсии древесины в жидкие и газообразные продукты с 56 и 67 мас.% до 95,5 и 76,0 мас. % при температурах процесса 270 °C и 350 °C, соответственно.

При температуре процесса 270°C в докритических условиях выход продуктов, экстрагируемых этанолом, составил 55,2 мас.%, при этом они более чем на 60 мас.% состоят из фракции, выкипающей до 180°C. Увеличение давления приводит к росту выхода продуктов, экстрагируемых этанолом, до 76,2 мас.%. Одновременно в жидких

продуктах существенно возрастает доля фракции, кипящей выше 180°C. Проведенные исследования показали, что превращению подвергаются все основные компоненты древесины: целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. Наиболее интенсивной конверсии подвергаются гемицеллюлозы, самым инертным компонентом является целлюлоза. Увеличение давления в реакционной среде приводит к росту конверсии всех компонентов древесины, при этом степень превращения гемицеллюлоз достигает 100 мас.% уже при давлении 15,2 МПа. При давлении 20,0 МПа лигнин превращается более чем на 70 мас.%, целлюлоза – на 67 мас.%.

Твердые остатки термического превращения образцов древесины осины при 350°C состоят из золы и кокса. Вероятно, при этой температуре протекают два конкурирующих процесса: деструкция компонентов древесной биомассы с образованием продуктов растворимых в этаноле и их последующее превращение в кокс. Повышение давления в реакционной среде, а значит, и плотности паров этанола, по-видимому, увеличивает растворимость образующихся продуктов, предотвращая их взаимодействие друг с другом с образованием твердого остатка.

Использование цеолитов в качестве катализаторов привело к увеличению выхода легкокипящих фракций жидких продуктов и снижению выхода фракций, кипящих выше 180°C. Наиболее высокий выход легкокипящей фракции получен в присутствии цеолита с силикатным модулем 30 при температуре процесса 350°C. По данным ГХ – МС фракция жидких веществ, образующихся в процессе превращения древесины в среде этанола включает в свой состав: продукты превращения этанола, продукты превращения древесины и продукты, образующиеся при взаимодействии древесины и этанола. Под действием катализаторов в их составе снижается относительное содержание фенолов синрингильного типа, производных фурфурола и существенно увеличивается содержание сложных этиловых эфиров, в большей степени этилового эфира леволиновой кислоты (Рис.).

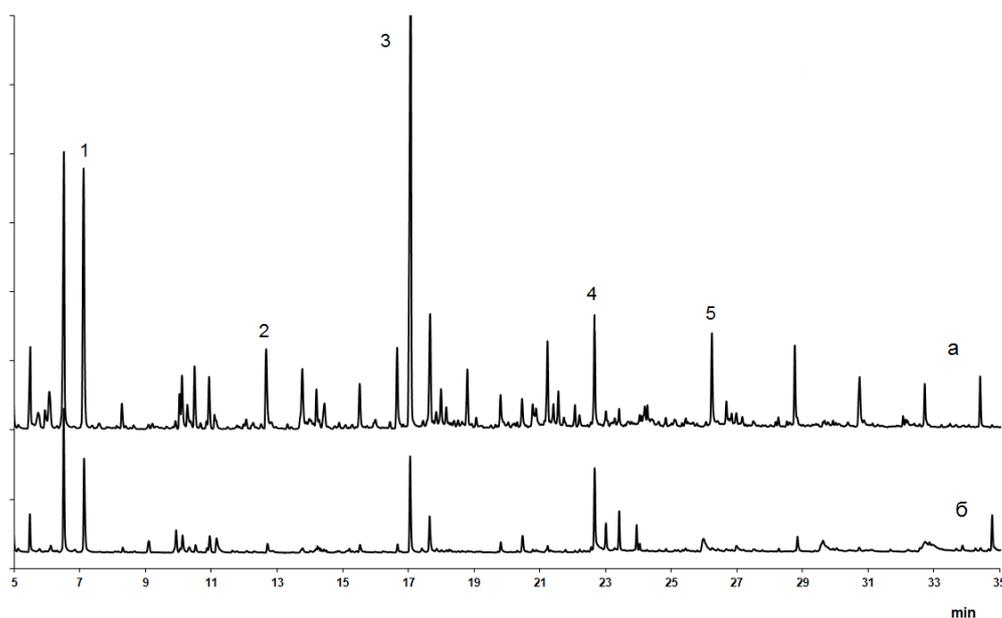


Рисунок. Фрагмент хроматограмм продуктов термической конверсии древесины осины в присутствии катализатора НВКЦ – 100, при 270°C: а). 6,0 МПа; б). 17,5 МПа.

1 – фурфурол; 2 – 5-метилфурфурол; 3 – этиловый эфир леволиновой кислоты; 4 – 5-гидроксиметилфурфурол; 5 – 2,6-диметоксифенол

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект №16-13-10326).

Оптимизация процесса получения из древесины березы глюкозных гидролизатов для синтеза биоэтанола с применением сернокислотного катализатора

Яценкова О.В.¹, Скрипников А.М.¹, Береговцова Н.Г.¹, Кузнецов Б.Н.^{1,2}

1 - Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск

2 - Сибирский федеральный университет, Красноярск

bnk@icct.ru

Биоэтанол, полученный из дешевого и доступного непищевого сырья, все шире используется вместо ископаемых видов топлива. Традиционные технологии производства биоэтанола из древесины недостаточно эффективны из-за низкого качества производимых глюкозных гидролизатов, загрязненных лигноуглеводными примесями, и нерешенности проблемы утилизации гидролизного лигнина. Фракционирование древесной биомассы экологически чистыми методами на целлюлозу и лигнин устраняет эти проблемы. Образующийся реакционноспособный низкомолекулярный лигнин может использоваться для получения энтеросорбентов и в качестве связующих при получении брикетированного биотоплива. Последующий гидролиз выделенной целлюлозы даст качественные глюкозные гидролизаты. Для интенсификации процесса гидролиза целлюлозы делаются попытки подбора твердых кислотных и бифункциональных катализаторов. Однако эти катализаторы существенно уступают по своей активности растворам минеральных кислот. Традиционными катализаторами кислотных превращений целлюлозы остаются минеральные кислоты H_2SO_4 , HCl .

Цель настоящей работы заключалась в поиске оптимальных условий гидролиза целлюлозы из древесины березы серной кислотой, обеспечивающих полную конверсию целлюлозы и получение гидролизатов высокого качества, с максимальным выходом глюкозы, подходящих для ферментативного синтеза биоэтанола.

В работе использовали целлюлозу с низким содержанием лигнина и гемицеллюлоз, полученную из древесины березы пероксидной каталитической делигнификацией, интегрированной с кислотным предгидролизом древесины и щелочной обработкой целлюлозного продукта.

Гидролиз целлюлозы осуществляли водными растворами с содержанием серной кислоты 0,5–2,5 % мас. при 150 °С и 80% мас. при 25–50 °С. Индивидуальный состав и содержание моносахаров в гидролизатах исследовали хроматографическим методом с использованием газового хроматографа «VARIAN-450 GC» с пламенно-ионизационным детектором. Пробу гидролизата предварительно подвергали дериватизации с образованием триметилсилильных производных. Определение количественного содержания микропримесей фурфурола, 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и леулиновой кислоты в гидролизатах проводили методом ВЭЖХ с использованием жидкостного микроколоночного хроматографа "Милихром А-02" (ЗАО Институт хроматографии «Эконова», г.Новосибирск) со спектрофотометрическим сканирующим детектором УФ-диапазона (190-360 нм). Для математической обработки использован пакет прикладных программ Statgraphics Centurion XVI, блок DOE (Design of Experiment) [6].

Для моделирования гидролиза целлюлозы разбавленной серной кислотой в исследование включены в качестве независимых переменных два фактора (в скобках уровни их варьирования): X_1 - концентрация катализатора H_2SO_4 (0,5; 1,5; 2,5 % мас.); X_2 – продолжительность гидролиза (0,5; 1,0; 1,5; 2; 2,5; 3,0 ч). Температура гидролиза 150 °С и гидромодуль 24 были постоянны.

Для моделирования гидролиза целлюлозы в 80%-ном растворе серной кислоты в качестве независимых переменных использовали три фактора: X_1 – температура гидролиза (25, 50), °С; X_2 – продолжительность гидролиза (10; 20; 30; 40; 60), мин; X_3 –

жидкостный модуль (0,8; 1; 1,4). Режимные параметры процесса инверсии были постоянными во всех экспериментах: 100°C, 60 мин, жидкостный модуль 8.

Результаты процессов характеризовали двумя выходными параметрами: Y_1 – степень конверсии целлюлозы, %; Y_2 – выход глюкозы в процентах от массы подвергнутой гидролизу целлюлозы. Оптимизация процесса гидролиза целлюлозы как разбавленной, так и концентрированной серной кислотой сводится к поиску в пределах изученного факторного пространства условий, обеспечивающих максимальный выход глюкозы.

Расчетными методами установлено, что для процессов гидролиза при температуре 150 °С, оптимальные показатели достигаются при содержании сернокислотного катализатора 2,5% мас. и продолжительности гидролиза 1,76 ч. В этих условиях прогнозируемый выход глюкозы составляет 65 % мас. Наглядное представление о влиянии переменных факторов на выход глюкозы дает изображенная на рисунке 1 поверхность отклика параметра Y_2 . Динамика концентрации глюкозы в гидролизате отражает два протекающих одновременно химических процесса: образование глюкозы в результате гидролиза целлюлозы («восходящая» часть поверхности) и превращение глюкозы под действием кислоты в 5-ГМФ и далее в гуминовые вещества, левулиновую и муравьиную кислоты («нисходящая» часть поверхности).

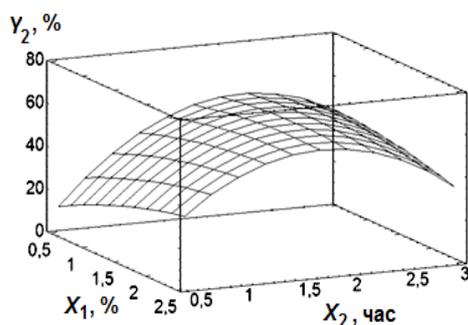


Рис. 1. Поверхность отклика Y_2 : зависимость выхода глюкозы от концентрации серной кислоты X_1 и продолжительности процесса X_2 гидролиза целлюлозы при 150°C

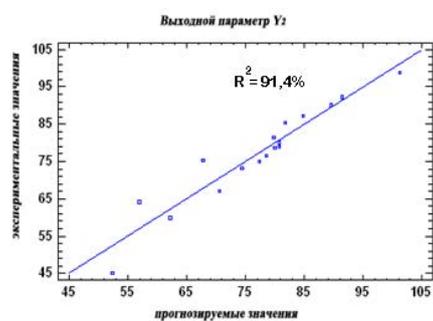


Рис. 2. Отклонения наблюдавшихся в эксперименте значений выходного параметра Y_2 от их значений, прогнозируемых уравнением регрессии

Для процессов гидролиза с 80%-ной серной кислотой математический анализ выявил существенное влияние на выход глюкозы двух главных факторов – продолжительности гидролиза и жидкостного модуля. Вклад дисперсии, вносимой варьированием температуры гидролиза в полную дисперсию выходного параметра Y_2 , оказался сравнительно невелик. Зависимость выхода глюкозы от переменных факторов аппроксимирована уравнением регрессии:

$$Y_2 = -128,41 + 3,32 X_1 + 4,54 X_2 + 60,92 X_3 - 0,035 X_1 X_2 - 1,73 X_1 X_3 - 0,028 X_2^2 - 0,685 X_2 X_3 + 32,1 X_3^2.$$

На рисунке 2 приведены результаты сравнения значений выходного параметра Y_2 , полученных в эксперименте с 80%-ной серной кислотой, со значениями, прогнозируемыми по этому уравнению. Близость «экспериментальных точек» к прямой указывает на хорошие прогностические свойства уравнения регрессии. Этот результат коррелируется с коэффициентом детерминации $R^2=91,4$ и позволяет рассматривать уравнение в качестве адекватной математической модели выхода глюкозы Y_2 . Установлено, что при температуре 25°C, продолжительности гидролиза 47 мин и жидкостном модуле 1,4 прогнозируемый выход глюкозы составит около 100%.

В образцах гидролизатов, полученных в оптимальных условиях, максимальное содержание фурфурола, 5-ГМФ и левулиновой кислоты (токсичные компоненты при ферментативном синтезе биоэтанола) существенно ниже допустимых значений <0,5 г/л, <1,0 г/л и <15,0 г/л соответственно.

Наноразмерные сульфидные катализаторы гидродеароматизации на основе мезопористых ароматических каркасов

Куликов Л.А.¹, Теренина М.В.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹

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

2 - Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва
mailforleonid@mail.ru

Значительный потенциал в области оптимизации и повышения эффективности переработки нефти составляют каталитические процессы с участием водорода – гидрокрекинг, гидродеароматизация, гидроочистка. Применение данных процессов позволяет получать высокомаржинальные продукты нефтепереработки, в том числе моторные топлива, соответствующие современным требованиям стандартов качества. В связи с этим, актуальной задачей является поиск новых и усовершенствование имеющихся каталитических систем для данных процессов.

Традиционными катализаторами гидропроцессов в промышленности являются сульфиды кобальта, никеля, молибдена и вольфрама, что связано с их относительно низкой стоимостью, высокой стабильностью и активностью в реакциях гидроочистки и гидродеароматизации. Свойства данных катализаторов во многом определяются природой носителя [1], поэтому изучение взаимодействия сульфидов металлов с материалом носителя играет важную роль в разработке и прогнозировании характеристик получаемых катализаторов.

Одним из новых типов носителей для катализаторов являются пористые ароматические каркасы – углеродистые материалы с регулярной структурой и системой упорядоченных пор. К достоинствам данных материалов относят высокую химическую и термическую стабильность по сравнению с традиционными органическими носителями, возможность получать материалы с заданными параметрами пористости, простые методы функционализации структуры и высокие показатели удельной площади поверхности [2].

Ранее мы докладывали о получении биметаллических сульфидных катализаторов на основе соединений никеля, молибдена и вольфрама, иммобилизованных на мезопористых органических каркасах [3]. Основной подход заключался в синтезе наночастиц активной фазы в порах носителя *in situ* из смешанных тиосолей металлов. На примере гидрирования-гидрокрекинга нафталина было показано, что активность катализаторов резко возрастает при введении дополнительного источника серы. Также отмечалось, что доля продуктов крекинга была невысокой, что связывалось с отсутствием кислотных центров в структуре носителя и слабой силой собственных кислотных центров NiMeS-фаз.

В настоящей работе исследуются катализаторы гидродеароматизации на основе наночастиц молибдена и вольфрама, полученных разложением соответствующих карбониллов в порах носителя. Использование данного метода позволяет получать стабилизированные материалом носителя наночастицы металлов размером до 15 нм, что значительно увеличивает долю поверхностных атомов и способствует большей активности катализаторов. Полученные материалы были использованы для гидрирования ароматических углеводородов. Исследовано влияние растворителя, температуры реакции, структуры носителя и метода получения наночастиц на гидрирующую активность синтезированных катализаторов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант РНФ № 15-19-00099)

Табл. 1. Распределение продуктов каталитического гидрирования-гидрокрекинга на катализаторах типа PAF-Mo.

№	Катализатор	Субстрат	Продукты; выход, %
1*	PAF-20-Mo(A)	Нафталин	Тетралин, 15%
2*	PAF-20-Mo(A) + S	Нафталин	Тетралин, 43%
3	PAF-20-Mo(A)	Нафталин	Тетралин, 38%
4	PAF-20-Mo(A) + S	Нафталин	Тетралин, 87%
5	PAF-20-Mo(B) + S	Нафталин	Тетралин, 61%
6	PAF-30-Mo + S	Нафталин	Тетралин, 72%
7	PAF-20-Mo(A) + S	1-метилнафталин	1-метилтетралин, 12% 2-метилтетралин, 2% 2-метилнафталин, 4%
8	PAF-20-Mo(A) + S	2-метилнафталин	2-метилтетралин, 36% 1-метилтетралин, 9% 1-метилнафталин, 13%
9	PAF-20-Mo(A) + S	Бифенил	Фенилциклогексан, 17%

Условия реакции: 625 ммоль субстрата, 2 мл растворителя (в экспериментах 1, 2 - бензол в остальных случаях – гексадекан), 50 мг катализатора, 50 мг серы (в реакциях с добавлением серы), H₂ (5 МПа), 380 °С, 5 ч.

Литература:

- [1] Vissers J.P.R., Scheffer B., de Beer V.H.J.; Moulijn J.A.; Prins R., Effect of the support on the structure of Mo-based hydrodesulfurization catalysts: Activated carbon versus alumina. // J. Catal. 1987. V. 105. P. 277;
- [2] Maximov A., Zolotukhina A., Kulikov L., Kardasheva Yu., Karakhanov E., Ruthenium catalysts based on mesoporous aromatic frameworks for the hydrogenation of arenes // Reac. Kinet. Mech. Cat. 2016. V. 117. № 2. P. 729;
- [3] Karakhanov E., Kardasheva Yu., Kulikov L., Maximov A., Zolotukhina A., Vinnikova M., Ivanov A., Sulfide Catalysts Supported on Porous Aromatic Frameworks for Naphthalene Hydroprocessing // Catalysts. 2016. V. 6. № 8. P. 122.

Синтез Фишера–Тропша в присутствии композитных кобальтовых катализаторов с различными теплопроводящими добавками

Кульчаковская Е.В.¹, Асалиева Е.Ю.¹, Грязнов К.О.¹, Синева Л.В.^{1,2}, Мордкович В.З.^{1,2}

1 - Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,
Москва, Троицк

2 - ООО «ИНФРА Технологии», Москва
e.kulchakovskaya@tisnum.ru

Синтез Фишера–Тропша (ФТ) является важнейшей стадией технологии ХТЛ (x-to-liquids), которая представляет собой технологию получения синтетического топлива высоко качества из СО и Н₂ (синтез-газа). Обычно используют Со и Fe катализаторы, в которых активный металл нанесен на оксидный носитель. Со катализаторы, в отличие от Fe, эксплуатируются при умеренных температурах и давлениях. В присутствии традиционных Со катализаторов образуется широкая фракция углеводородов линейного строения, где непредельные углеводороды представлены, в основном, α-олефинами [1], и не содержащая серу и азот. Однако в последнее время все больше внимания привлекает цеолит как компонент носителя [1–4]. Кислотные центры, присутствующие в цеолите, а также его молекулярно-ситовые свойства могут способствовать получению синтетической нефти без дополнительной гидропереработки [2–3].

Важнейшей проблемой является эффективный отвод тепла сильно экзотермического синтеза ФТ [1–2]. Как правило, для улучшения теплопроводности катализаторного слоя в качестве компонента носителя используют материалы с высокой теплопроводностью, например, структурированные металл-содержащие блоки и пены или металлические добавки [2, 5–7].

Цель настоящей работы — исследовать влияние теплопроводящей добавки (меди, алюминия, цинка) в составе композитного носителя Со катализатора синтеза ФТ на характеристики процесса и состав образующихся продуктов.

Носители были приготовлены экструзией пасты, состоящей из цеолита Hβeta, теплопроводящей добавки и связующего, с последующей термообработкой. Носители представляли собой гранулы размером 2,5 x 2,5 мм, на которые наносили пропиткой 20 мас.% Со. В качестве катализатора сравнения использовали композитный кобальтовый катализатор, не содержащий теплопроводящей добавки. Некоторые свойства катализаторов, носителей и их компонентов представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Свойства примененных металлов и носителей и катализаторов на их основе

Образец	Металл			Носитель		Сод-е металлов в кат., мас.%	
	Название	Теплопроводность, Вт/(м·К) [8]	Форма частиц	Пористость	Теплопроводность, Вт/(м·К)	До синтеза	После синтеза
Co-Ref	–	–	–	0,62	0,25	–	–
Co-Alч	Al	237	Чешуйки	0,65	4,58	25	22
Co-Alсф			Сферы	0,49	0,84	34	34
Co-Cu	Cu	401	Дендриды	0,55	0,57	0	8
Co-Zn	Zn	116	Чешуйки	0,68	0,48	6	9

Синтез проводили в реакторе с фиксированным слоем катализатора при соотношении Н₂/СО = 2 мольн. и Р = 2 МПа, оптимизацию температуры проводили отдельно для каждого катализатора с целью получения наибольшей производительности. Температура варьировалась от 215 до 243 °С. Все катализаторы были активны в синтезе ФТ.

Наиболее перспективным для улучшения теплоотвода в каталитическом слое оказалось использование порошков алюминия. Это позволило повысить нагрузку по синтез-газу до 6000 ч^{-1} и достичь производительности 470 и 300 $\text{гC}_5^+ / (\text{кг} \cdot \text{ч})$, соответственно для Co-Alч и Co-Alсф при конверсии CO не менее 55 % (Рис.1). Несмотря на то, что содержание металлического алюминия в катализаторе до синтеза Co-Alч было ниже, чем в Co-Alсф (Табл.1), первый характеризовался значительно большей теплопроводностью и, как следствие, более высокими производительностью и селективностью, что может быть связано с различием в пористой и теплопроводящей системах благодаря различной форме частиц алюминия (Рис.2).

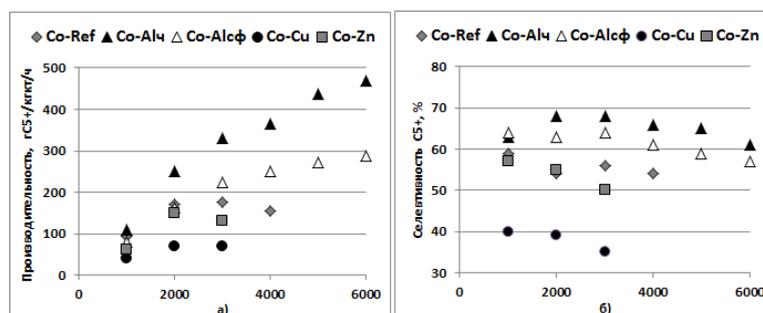


Рис 1. Производительность катализаторов (а) и селективность образования C_5^+ (б)

Введение меди и цинка в состав катализатора не привело к созданию теплопроводящей сети: их теплопроводность была сравнима с полученной для образца сравнения. Более того, эти металлы, по-видимому, проявляли собственную каталитическую активность в синтезе ФТ.

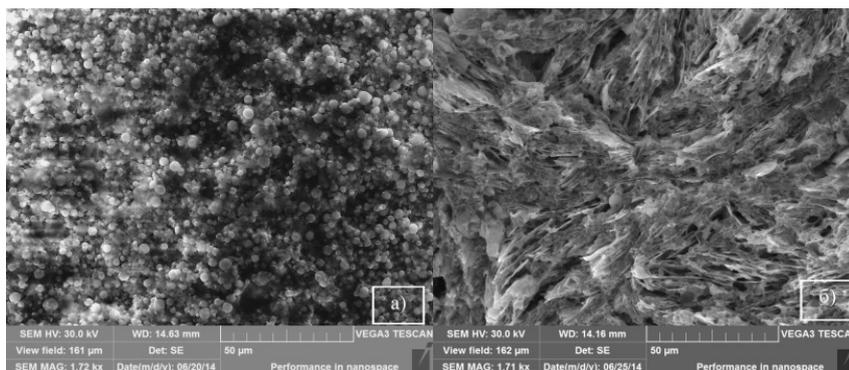


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности катализаторов Co-Alсф (а) и Co-Alч (а)

Таким образом, пространственная теплопроводящая сеть, образованная частицами порошка алюминия в виде чешуек, в сочетании с оптимальной пористостью гранул способствует улучшению тепло- и массопереноса в каталитическом слое, что приводит к значительному увеличению производительности Co катализатора синтеза ФТ.

Авторы благодарят Минобрнауки РФ за финансирование ФГБНУ ТИСНУМ в рамках Госзадания № 3553.

Литература:

- [1] Sineva L.V., Asalieva E.Yu., Mordkovich V.Z. // Russ.Chem. Rev. 2015. V.84, № 11. P.1176
- [2] Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. // Катализ в промышленности 2015. V. 15, № 5. P. 23
- [3] Sartipi S., Parashar K., Makkee M., Gascon J., Kapteijn F. // Catal. Sci. Tech. 2013. V. 3. P.572
- [4] Tsubaki N., Yoneyama Y., Michiki K., Fujimoto K. // Catal. Commun. 2003, V.4, № 3. P.108
- [5] Visconti C. G., Tronconi E., Groppi G., et al // Chem.Eng.J. 2011. V. 171. № 3. P.1294
- [6] Sheng M., Yang H., Cahela D. R., et al // Appl. Catal. A: Gen. 2012. V. 445–446, P.143
- [7] Holmen A., Venvik H. J., Myrstad R., Zhu J., Chen D. // Catalysis Today. 2013. V. 216. P.150
- [8] Охотин А.С., Боровикова Р.П., Нечаева Т.В., Пушкарский А.С. // Теплопроводность твердых тел. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1984, с.320

**Новая высокоэффективная каталитическая система на основе
нитроксильных радикалов и пиридиновых оснований для
селективного окисления спиртов**

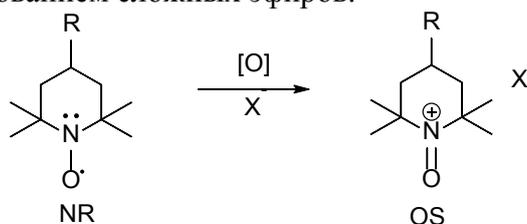
Кашпарова В.П.¹, Жукова И.Ю.², Леонтьева Д.В.^{1,2}, Клушин В.А.¹, Кашпаров И.С.¹,
Ильчибаева И.Б.¹, Каган Е.Ш.¹, Чернышев В.М.¹, Смирнова Н.В.¹

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

2 - Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону
da.leontyva@mail.ru

Процессы окисления спиртов до альдегидов и кетонов играют важнейшую роль в современном органическом синтезе. Общей проблемой этих процессов, особенно при окислении первичных спиртов, является недостаточно высокая селективность и образование побочных продуктов - карбоновых кислот и их производных. Несмотря на большое количество исследований процессов окисления, разработка селективных каталитических систем для окисления первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов является весьма актуальной задачей.

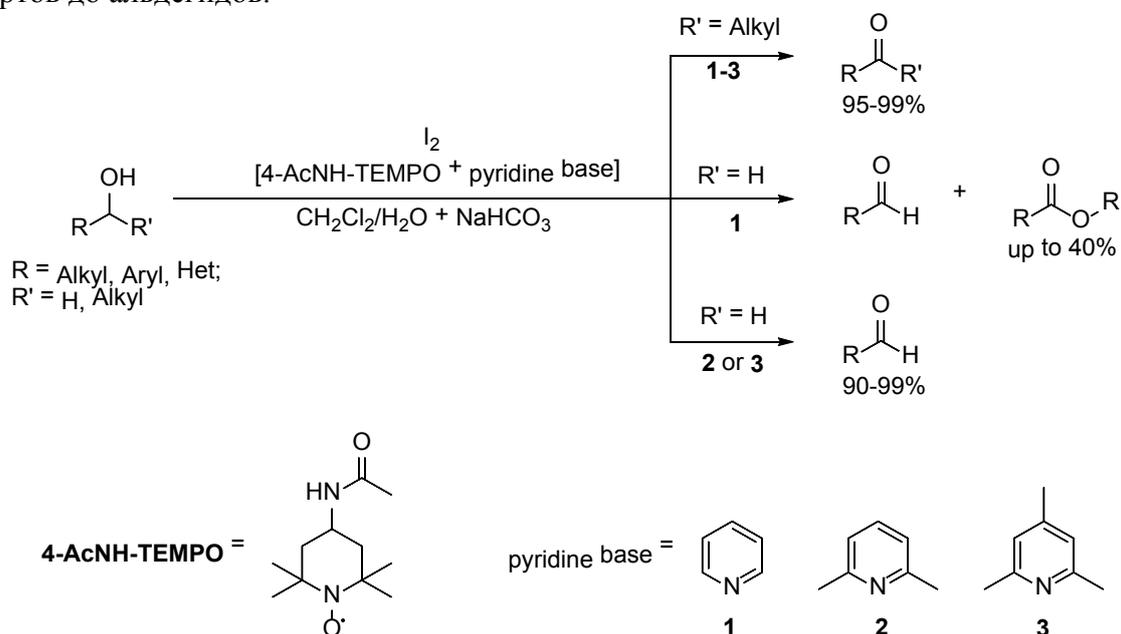
В качестве эффективных окислителей спиртов до карбонильных соединений предложены оксоаммониевые соли (OS) - производные 2,2,6,6-тетраметилпиперидина [1]. Однако эти окислители используются в стехиометрических количествах и относительно дороги. Поэтому широкое применение OS зачастую затруднительно даже в лабораторном синтезе по экономическим соображениям. Решением этой проблемы может стать in-situ генерация OS из нитроксильных радикалов (NR) путем одноэлектронного окисления в присутствии различных неорганических окислителей [2]. В таком случае NR, и, следовательно, OS могут применяться лишь в каталитических количествах, что позволяет существенно повысить экономическую эффективность процессов окисления. Однако окисление первичных алифатических спиртов с помощью оксаммониевых солей протекает с недостаточной селективностью и сопровождается образованием сложных эфиров.



Нами был разработан процесс электрокаталитического окисления 5-гидрокси-метилфурфуrolа электрогенерируемым иодом в присутствии 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксила (4-Ас-NH-ТЕМРО) [3]. Эта же каталитическая система может использоваться для селективного окисления бензиловых спиртов, однако ее эффективность при окислении алифатических спиртов оказывается относительно низкой в связи с недостаточно высокой скоростью реакции и побочными процессами образования сложных эфиров. Недавно было показано, что скорость стехиометрического окисления спиртов оксаммониевыми солями существенно возрастает в присутствии пиридина и алкилзамещенных пиридинов, при этом селективность окисления существенно зависит от строения пиридинового основания [4]. В настоящей работе мы исследовали влияние пиридина и замещенных пиридинов (лутидин и коллидин) на реакцию окисления спиртов иодом в двухфазной системе хлористый метилен-водный раствор NaHCO₃ в присутствии 4-Ас-NH-ТЕМРО.

СЗ СД-37

Нами установлено, что введение пиридиновых оснований (4-10 % мольн.) приводит к увеличению скорости окисления в 1.5-3 раза. При этом незамещенный пиридин практически не влияет на селективность, тогда как 2,5-диметилпиридины не только ускоряют окисление, но и существенно повышают селективность окисления первичных спиртов до альдегидов.



Наиболее селективно и быстро протекает окисление в присутствии гамма-коллидина. Высокая эффективность метода продемонстрирована на широком спектре первичных и вторичных спиртов, содержащих алифатические, ароматические и гетероароматические заместители.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 16-13-10444.

Литература:

- [1] Bobbitt J.M., Brückner C., Merbouh N. Oxoammonium- and Nitroxide-Catalyzed Oxidations of Alcohols [Organic Reactions, Chapter 2]. John Wiley & Sons, Inc., 2009. P.103-424.
- [2] Sheldon R.A., Arends I.W.C.E. // Advanced Synthesis & Catalysis. 2004. №346(9-10). P.1051-1071.
- [3] Kashparova V.P., Klushin V.A., Leontyeva D.V., Smirnova N.V., Chernyshev V.M., Ananikov V.P. // Chemistry – An Asian Journal. 2016. № 11(18). P.2578-2585.
- [4] Bobbitt J.M., Bartelson A.L., Bailey W.F., Hamlin T.A., Kelly Ch.B. // The Journal of Organic Chemistry. 2014. №79(3). P.1055-1067.

Влияние состава и структуры биметаллических катализаторов на выход водорода в процессе парового риформинга метанола

Лыткина А.А., Федорович К.Л., Волков А.О, Орехова Н.В., Ермилова М.М., Ярославцев А.Б.

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

lytkina@ips.ac.ru

В последнее время становятся все более актуальными проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды. Ввиду этого возникает потребность в новых экологически чистых источниках энергии. С этой точки зрения привлекательной возможностью является преобразование химической энергии в электрическую с помощью топливного элемента (ТЭ). Однако водород не существует в природе в чистом виде, в связи с чем возникает проблема его синтеза. По сравнению с другими прекурсорами для получения водорода, метанол имеет ряд преимуществ. Являясь биоспиртом, метанол может рассматриваться в качестве возобновляемого сырья. Отсутствие С-С связей в молекуле значительно сокращает число побочных продуктов реакции и позволяет проводить риформинг при относительно низких температурах (200-350°C). В результате процесса парового риформинга метанола (ПРМ) получается смесь водорода и оксидов углерода, соотношение между которыми зависит от условий проведения процесса и используемого катализатора. Ввиду того, что монооксид углерода отравляет анодный катализатор топливного элемента, очень важно сократить количество образующегося монооксида углерода. Это подчеркивает важность выбора катализатора реакции ПРМ.

Традиционно в реакции ПРМ применяются катализаторы на основе меди и металлов VIII- группы, отличающиеся высокой активностью и селективностью [2]. В качестве носителей для металлических катализаторов обычно используются оксидные материалы [3], однако важной задачей является увеличение селективности композита и его устойчивости к зауглероживанию. В связи с этим большой интерес привлекают также новые углеродные материалы.

Целью данной работы явилось изучение влияния состава и структуры биметаллических (Ni-Cu, Zn-Cu и Ru-Rh) катализаторов на композитах, содержащих ZrO₂, а также углеродных материалах различной природы (детонационный наноалмаз (DND), сажа Vulcan, активированный ПАН, сажа Ketjenblack DJ-600, углеродный материал «Сибунит») и исследование полученных катализаторов в реакции паровой конверсии метанола.

Оксид циркония был синтезирован из оксинитрата циркония ZrO(NO₃)₂. Были получены образцы с моноклинной, тетрагональной и кубической кристаллической решеткой. Для стабилизации кубической структуры оксид циркония допировали оксидами иттрия, лантана и церия. Методом пропитки оксидного и углеродного носителя были приготовлены биметаллические катализаторы, содержащие Cu-Ni (соотношение металлов 4:1) и Ru-Rh (соотношение металлов 1:1). Полученные катализаторы были охарактеризованы методами BET, SEM, XRD и TEM, а также протестированы в традиционном проточном реакторе в реакции паровой конверсии метанола (рис.1).

Проведено сравнительное исследование активности Cu-Ni и Ru-Rh катализаторов, синтезированных на поверхности оксида циркония с различной модификацией и углеродных материалов, в реакции паровой конверсии метанола. В процессе тестирования катализаторы показали хорошую стабильность. Также было показано, что активность катализаторов и распределение продуктов зависит от структуры и состава

СЗ СД-38

носителя и состава активной фазы катализатора. В случае всех исследуемых катализаторов была достигнута конверсия метанола порядка 85% при температурах около 330° С. Катализаторы на основе Ru-Rh сплава показали значительно большую каталитическую активность по сравнению с композитами на основе Ni-Cu. Максимальное количество водорода было получено при использовании Ru-Rh композита на основе DND. В случае системы Cu-Ni наилучшими характеристиками обладал катализатор на основе ZrO₂-CeO₂ (10%) с кубической модификацией. Каталитическая активность композитов на основе оксида циркония увеличивалась по мере повышения симметричности структуры носителя. Было показано, что самым активным катализатором среди исследованных образцов является Ru-Rh/DND.

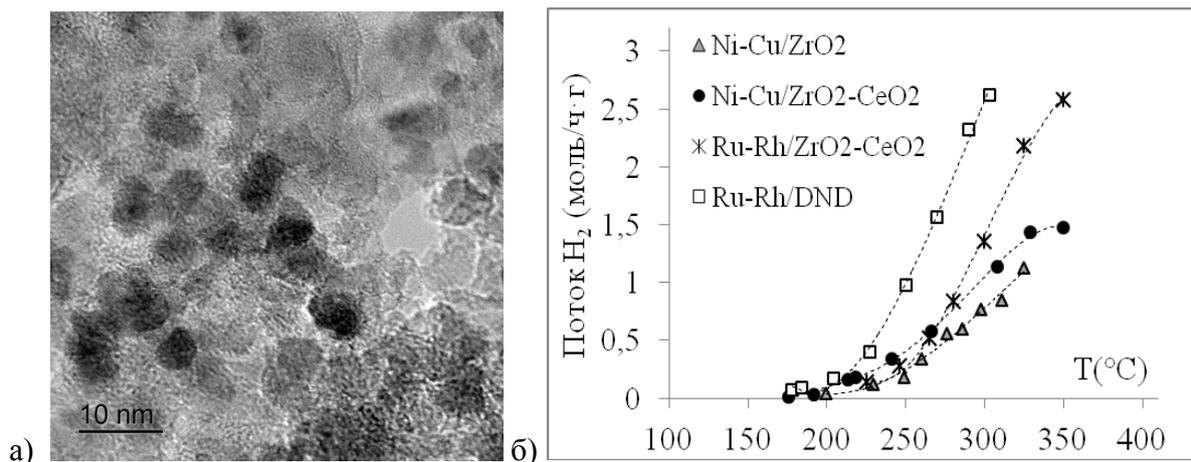


Рис. 1. а) микрофотография ПЭМ катализатора Ru-Rh/DND; б) выход водорода на исследуемых катализаторах

Литература:

- [1] Iulianelli A., Ribeirinha P., Mendes A., Basile A. // *Renew. Sust. Energy Rev.*, 2014. V. 29. P. 355–368.
- [2] Sa S., Silva H., Brandao L., Sousa J.M., Mendes A. // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2010. V. 99. P. 43-57.
- [3] Park J. E., Yim S.D., Kim C.S. // *Int J of Hydrogen Energy*. 2014. V. 39. P. 11517-27.

Новые высокопористые ячеистые катализаторы получения «эндо-газа» для термической обработки низкоуглеродистых сталей

Макаров А.А.

ООО «ЭКАТ», Пермь
makarov@ecocatalysis.com

Введение

Одним из наиболее широко используемых в промышленности способов повышения эксплуатационных характеристик трущихся и высоконагруженных металлических деталей является цементационная обработка. Суть данного процесса заключается в диффузионном насыщении низкоуглеродистой стали в контролируемой атмосфере смеси оксида углерода и водорода («эндо-газ»), получаемой из смеси природного газа и воздуха. Протекание процесса парциального окисления углеводородов, к которым можно отнести процесс получения «эндо-газа», происходит на твердом катализаторе, в основе которого находятся соединения никеля или платины. Для реализации самого процесса цементации используются специальные печи, в которых подается уже готовая атмосфера ($\text{CO} : \text{H}_2$) или печи, в которых уже встроен генератор «эндо-газа» [1].

Проблема процесса цементации низкоуглеродистой стали и получения «эндо-газа» заключается в различных температурах протекания процесса. Так, цементация низкоуглеродистой стали (18ХГТ) протекает при температурах 850-950°C, тогда как получение «эндо-газа» происходит при температуре 1020-1050°C. Скорость цементации в большинстве случаев составляет 0,1мм/ч, а время всего процесса 8-12 часов. Данное обстоятельство негативно сказывается на себестоимости процесса цементации в целом. С точки зрения химической природы процесса, используемые в настоящее время катализаторы (типа ГИАП) дают возможность получения атмосфер с относительно высоким содержанием остаточных углеводородов (2-3%об.), что приводит к низкой производительности процесса по времени и нестабильности микрокристаллического состояния цементованного слоя [1, 2].

Целью данной работы являлась разработка катализатора, позволяющего снизить температуру процесса получения «эндо-газа», и, тем самым, получение атмосферы с низким содержанием остаточных углеводородов (не более 1%). Помимо этого, немаловажными являлись стабилизация фазового состава катализатора и сведение к минимуму твердофазных переходов между компонентами катализатора при высоких температурах [3]. Достижение данных целей позволяет снизить время и качество процесса цементации, а так же добиться скорости цементации 0,2-0,3мм/ч.

Экспериментальная часть

В качестве базовой основы катализатора была выбрана система $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Pt}$, которая наносилась на термостойкий жаропрочный высокопористый ячеистый материал (ВПЯМ) состава Fe-Ni-Cr-Al. Выбор каталитической системы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 / \text{Pt}$ обусловлен тем, что она тщательно изучена и относительно легкодоступна. Помимо этого, данные катализаторы менее токсичны, чем аналогичные, катализатором в которых выступает оксид никеля (NiO). Более того, в пользу платины как катализатора, на наш взгляд, говорит то, что при использовании комплексных соединений платины можно добиться хорошего распределения платины на оксиде алюминия, а также контролировать размер платинового кристаллита. Также выбор платинового катализатора сделан из-за того, что реакция парциального окисления на нем протекает более эффективно и селективно [4].

Жаростойкий сплав Fe-Ni-Cr-Al был выбран не только из-за своей термостойкости, но и из-за структуры. Во-первых, открытая ячеистая структура с высокой пористостью

(95-98%) позволяет равномерно и на 100% произвести смешение газо-воздушной смеси (углеводород : воздух). Во-вторых, в силу высокой экзотермичности реакции парциального окисления углеводородов, удается избежать локальных перегревов катализатора за счет его микроструктуры.

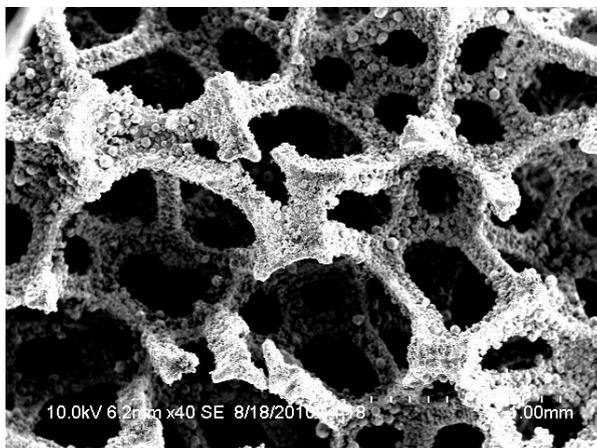


Рис.1. Микроструктура высокопористого ячеистого материала состава Fe-Ni-Cr-Al (размер поры 0,8 мм, плотность 1,15 г/см³, удельная поверхность 18 м²/г).

В-третьих, высокая удельная поверхность носителя позволяет создать максимальную адгезию с системой γ -Al₂O₃ / Pt.

Стабилизацию γ -Al₂O₃ при температуре 85-950°C производили путем допирования 0,5% оксида редкоземельного элемента, выбранного из La, Pr и Nd. Исследование методом РФА и ВЕТ показало, что внедренные в кристаллическую решетку γ -Al₂O₃ атомы редкоземельного элемента относительно стабилизируют его фазу и препятствуют фазовым переходам γ -Al₂O₃ / δ -Al₂O₃ / θ -Al₂O₃ / α -Al₂O₃. Удельная поверхность γ -Al₂O₃, допированного оксидом редкоземельного элемента и прокаленного при 950°C, составляла 90-105 м²/г.

Изготовление катализатора производилось в две стадии. На первой стадии производилась пропитка носителя Fe-Ni-Cr-Al суспензией γ -Al₂O₃ / La₂O₃ с последующим спеканием при 1000°C. На второй стадии производилась пропитка раствором комплексного соединения платины с последующей сушкой и прокаливанием в токе водорода при 950°C. Методом импульсной хемосорбции СО было установлено, что содержание платины на поверхности составляет от 65-77%. Размер 87% общего числа частиц платины лежит в пределах от 2 до 11 нм. В результате для испытаний катализатора в реакции парциального окисления углеводородов с целью получения «эндо-газа» были изготовлены образцы диаметром 34 мм и высотой 32 мм.

Получение «эндо-газа» с помощью синтезированных гетерогенных катализаторов происходило путем пропускания через них смеси пропан/бутана со скоростью 35 л/ч и воздуха со скоростью 400 л/ч при температуре 930°C. Полученный состав газовой смеси соответствовал следующим данным: СО - 23,84% об.; СО₂ - 0,09% об.; СН - 0,88% об.; Н₂ - 30,63% об. Извлеченный после процесса катализатор не изменил своих геометрических размеров, а также показал отсутствие сажи на поверхности.

СЗ СД-39

Цементационную обработку образца стали 18ХГТ производили при температуре 920°С в токе полученного «эндо-газа» в течение 4 часов с момента выравнивания температуры. После этого производили охлаждение образца до комнатной температуры, нагрев под закалку 830-840°С, закалку в базовом масле И20А с отпуском при 200°С в течение 2 часов. Результаты испытаний показали, что толщина цементованного слоя составляет 1,2мм, а толщина эффективного слоя с твердостью более 500HV_{0,1} - 0,7мм.

Выводы

1. высокая полнота конверсии в интервале температур 800...940°С (содержание остаточного метана не более 0,91%об.);
2. добавка оксидов редкоземельных элементов позволяет стабилизировать структуру оксида алюминия и поддержания высоких показателей удельной поверхности при высоких температурах;
3. низкое сажеобразование на поверхности катализатора и, как следствие, отсутствие необходимости принудительного «прожига» катализатора;
4. положительный результат синтеза «эндо-газа» сохраняется во всем интервале требуемых объемов подачи газовой смеси – от 0,4 до 1,5 м³/час;
5. повышение скорости и управляемости процесса цементации сталей;
6. получение правильной микроструктуры сталей.

Заключение

Опытные образцы катализаторов прошли успешные испытания в ЗАО "Накал - Промышленные печи".

Литература:

- [1]. Лахтин Ю.М. «Термическая обработка в машиностроении», 1980г., Изд. «Машиностроение».
- [2]. Циммерман Р., Гюнтер К., «Металлургия и материаловедение. Справочник», 1982г., М. Изд. «Металлургия».
- [3]. Пахомов Н. А., «Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику» / Н.А. Пахомов; отв. ред. В. А. Садыков. Рос. акад. Наук, Сиб. отделение, Ин-т катализа им. Г. К. Борескова. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 262с.
- [4]. Крылов О. В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов / О.В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679с.: ил.

Жидкофазная каталитическая конверсия н-бутанола до 2-этилгексанола

Сульман А.М., Матвеева В.Г., Долуда В.Ю., Григорьев М.Е., Филатова А.Е.

Тверской государственный технический университет, Тверь
sulman@online.tver.ru

В последнее время конденсация био-спиртов вызывает большой научный интерес у промышленников и ученых химиков, которая имеет перспективное применение в производстве химических веществ с высокой стоимостью из регенеративных ресурсов [1-6]. Так например, 2-этил-1-гексанол (2EH) - наиболее важное соединение, принадлежащее к классу “спиртов пластификаторов” (высшие спирты C₆-C₁₁) используется в качестве промежуточного химического вещества и альтернативного топлива. Сложные эфиры 2EH и карбоновых кислот, такие как диоктилфталат терефталата, диоктилфталат и диоктиладипат, широко используются в качестве пластификаторов, особенно в производстве поливинилхлоридных материалов. Другие виды использования 2EH включают производство промежуточных продуктов для акриловой поверхности покрытий, дизельного топлива и присадок к маслам смазочных и поверхностно-активных веществ [7, 8].

2EH производится через трехступенчатый процесс, включающий гидроформилирование пропена до бутанала, альдольную конденсацию последнего до 2-этил-2-гексанала и его гидрирование до 2-этил-1-гексанол. Но этот процесс, особенно его первая стадия требует присутствия дорогих гомогенных катализаторов на основе благородных металлов.

Поэтому появился интерес разработать «one-pot» процесс с участием гетерогенных металлических катализаторов. Синтез 2EH, через реакцию Гербе, состоящий в самоконденсации н-бутанола (BuOH), является наиболее благоприятным маршрутом. Известно, что реакция Гербе состоит из трех основных этапов: (1) дегидрирования спиртов до соответствующих альдегидов, (2) реакции альдольной конденсации образующихся альдегидов и (3) гидрирования ненасыщенных продуктов конденсации, до высших спиртов (Рис.1) [9, 10].

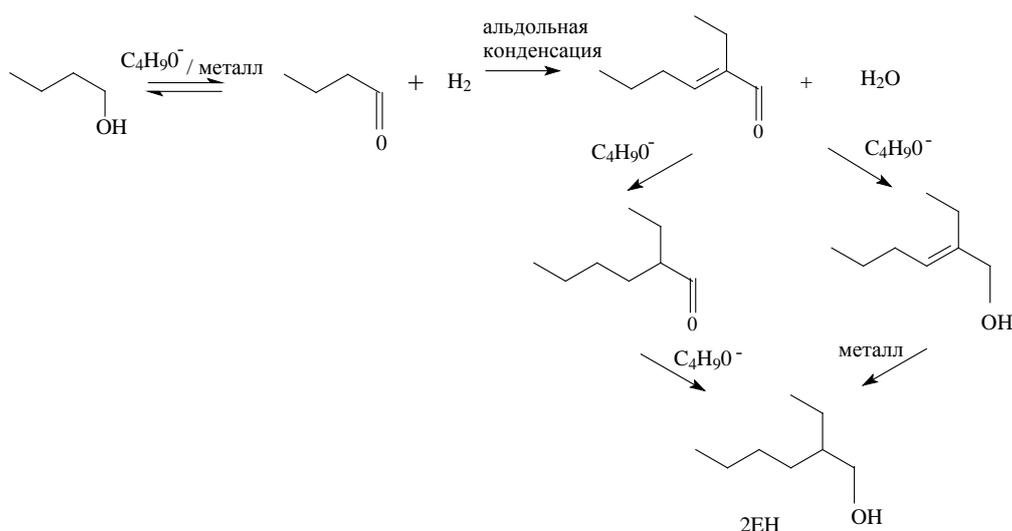


Рисунок 1- Схема конденсации н-бутанола до 2 –этилгексанола

СЗ СД-40

Для реализации представленного «one-pot» процесса очень важно подобрать бифункциональный катализатор дегидрирования/гидрирования имеющего синергетическое взаимодействие со щелочным агентом. В данной работе проводился синтез 2-этил-1-гексанола в присутствии гетерогенных палладиевых систем. Процесс проводился в реакторе PARR 4843 при варьировании таких параметров, как концентрация н-бутанола, количество катализатора, время реакции, природа растворителя, температура и давление. Изучено влияние параметров проведения процесса на конверсию BuOH и селективность по 2EH.

Литература:

- [1]. Tsuchida T., Sakuma S., Takeguchi T., Ueda W. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. 45. P. 8634.
- [2]. Leon M., Diaz E., Vega A., Ordonez S., Auroux, A. // Appl. Catal. B. 2011. 102. P. 590.
- [3]. Di Cosimo J.I., Apestegui C.R., Gines M.J.L., Iglesia E. // J. Catal. 2000. 190. P. 261.
- [4]. Gines M.J.L., Gines E. // J. Catal. 1998. 176. P.155.
- [5]. Hilmen A.M., Xu M.T., Gines M.J.L., Iglesia E. // Appl. Catal. A. 1998. 169. P. 355.
- [6]. Kozlowski J.T., Davis R.J. // ACS Catal. 2013. 3. P.1588.
- [7]. Carlini C., Macinai A., Raspolli Galletti A.M., Sbrana G. // J. Mol. Cat. A. 2004. 212. P. 65.
- [8]. Liang N., Zhang X., An H., Zhao X., Wang Y. // Green Chemistry. 2015. 17. P. 2959.
- [9]. Veibel S., Nielsen J.I. // Tetrahedron. 1967. 23. P. 1723.
- [10]. Miller R.E., Bennett G.E. // Ind. Eng. Chem. 1961. 53. P. 33.

Получение водорода паровым риформингом этанола на Pd-, Ru-, Co-содержащих наноалмазах

Миронова Е.Ю., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Ефимов М.Н., Земцов Л.М.,
Карпачева Г.П., Ярославцев А.Б.

Институт нефтехимического синтеза им.А.В.Топчиева РАН, Москва
palukas@ips.ac.ru

В настоящее время значительное внимание уделяется паровому риформингу этанола с целью получения водорода как перспективного энергоносителя. В качестве значимого преимущества можно рассматривать то, что этанол является возобновляемым сырьем и может быть получен из биомассы [1]. Проведены исследования паровой конверсии этанола в проточном реакторе на различных катализаторах на основе Rh, Ru, Pd, Pt, Co [2], в качестве носителя использовались оксиды, например: Al₂O₃, MgO, CeO₂ и др. [3].

В данной работе в реакции парового риформинга этанола исследованы моно- и биметаллические системы на основе Pd, Ru, Co, нанесенных на наноалмазы в условиях инфракрасного (ИК) пиролиза при 700°C в инертной среде [4]. При этом металлическая фаза представляет собой твердый раствор [5].

Эксперименты проводили в традиционном трубчатом реакторе при температурах 350-550°C и мольных соотношениях вода/спирт 3:1 или 9:1. Основными продуктами реакции были H₂, CO, CO₂, CH₄ и CH₃CHO. При температурах свыше 500°C достигалась практически полная конверсия спирта.

На примере HA/Pd-Ru показано, что при соотношении 3:1 выходы водорода, монооксида углерода и метана выше, чем при соотношении 9:1, тогда как выход ацетальдегида не зависит от соотношения вода/спирт.

Установлено, что биметаллические системы HA/Pd-Ru и HA/Co-Ru дают более высокие выходы водорода по сравнению с монометаллическими HA/Pd и HA/Co.

С учетом ранее проведенных нами исследований на платиносодержащих катализаторах предложен механизм протекания процесса парового риформинга этанола на биметаллических катализаторах на основе металлов VIII группы, нанесенных на наноалмазы.

Рассмотрено получение особо чистого водорода в мембранном реакторе на исследованных катализаторах. Показано, что их использование позволяет не только получить особо чистый водород, но и повысить степень конверсии и селективность процесса парового риформинга.

Литература:

- [1] Mielenz J.R.// Curr. Opin. Microbiol. 2001. 4. P.324.
- [2] Mironova E.Yu, Lytkina A.A., Ermilova M.M., Efimov M.N., Zemtsov L.M., Orekhova N.V., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N., Muraviev D.N., Yaroslavtsev A.B.// International journal of hydrogen energy. 2015. 40. P. 3557.
- [3] Flávio L.S. Carvalho, Yvan J.O. Asencios, Jorge D.A. Bellido, Elisabete M. Assaf.// Fuel Processing Technology. 2016. 142. P. 182.
- [4] Efimov M.N., Dzidziguri E.L., Sidorova E.N., Chuprunov K.O., Zemtsov L.M., Karpacheva G.P.// Russian Journal of Physical Chemistry. 2008. v. 82. P. 1175.
- [5] Ефимов М.Н., Миронова Е.Ю., Дзидзигури Э.Л., Бондаренко Г.Н.// Журнал физической химии. 2014. Т. 88. №10. С. 1551.

Fe-Cr нанесённые оксидные системы в реакции окислительного дегидрирования этана

Мишанин И.И.¹, Богдан В.И.^{2,1}

1 - ФГБОУ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Москва

2 - ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, Москва
arnochem@yandex.ru

Превращение низших углеводородов в более ценные продукты является одним из важнейших проектов для гетерогенного катализа. С каждым годом растет количество исследований в области окислительного дегидрирования (ОД), которое служит альтернативным путем получения олефинов. Уже сегодня метод ОД активно применяется для превращения этилбензола в стирол, пропана в пропилен, этана в этилен и в других реакциях.

В настоящее время активно изучается процесс ОД с использованием углекислого газа в качестве окислителя. CO_2 имеет ряд преимуществ по сравнению с таким традиционным окислителем, как O_2 . Во-первых, смесь углеводородов с углекислым газом является при любых концентрациях невзрывоопасной. Во-вторых, CO_2 является более слабым окислителем, чем O_2 , который способен полностью окислять углеводороды до CO_2 и H_2O . Но в связи с этим ОД с использованием CO_2 в качестве окислителя требует более высоких температур.

На сегодняшний день в качестве катализаторов для процесса дегидрирования этана с диоксидом углерода как окислителя активно используют системы на основе оксидов Cr, Fe, Ga, Ni и др. на различных носителях. Основными продуктами в данном процессе обычно выступают C_2H_4 , CO, CH_4 и C.

В данной работе рассмотрены оксидные системы на основе Fe, Cr и Ga. Основным методом синтеза катализаторов служил метод пропитки по влагоемкости. Для части систем использовалось совместно соосаждение из раствора солей. Также был синтезирован и протестирован новый оксидный катализатор на основе Fe и Cr с использованием сибунита в качестве носителя.

Каталитические эксперименты проводились в реакторе проточного типа. Процесс каталитического дегидрирования этана в этилен в присутствии двуокиси углерода в качестве окислителя проводили в диапазоне температур от 650 до 750°C, с соотношением $\text{CO}_2:\text{C}_2\text{H}_6 = 1:1$ или 1.6:1. Загрузка катализатора составляла 0.5 г. Эксперименты проводили при атмосферном давлении.

В работе показана высокая активность цеолитных катализаторов $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ ($\text{Si}/\text{Al} = 15$) и $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{HZSM-5}$ с конверсией этана 70% и 39%, но с низкой селективностью по этилену. Наиболее оптимальным по соотношению конверсия/селективность среди исследованных катализаторов ОД этана оказался оксидный катализатор Fe-Cr/C, а оптимальной температурой для данного процесса можно считать 700°C.

Композитный катализатор для комплексной очистки выхлопных газов дизельных двигателей

Мытарева А.И., Бокарев Д.А., Баева Г.Н., Белянкин А.Ю., Стахеев А.Ю.

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

Введение строгих нормативов на содержание NO_x , CO и остаточных углеводородов в выхлопных газах дизельных двигателей автомобилей приводит к усложнению конструкции каталитической системы очистки, а также к удорожанию её стоимости. Одним из возможных решений этой проблемы является создание комбинированных систем, позволяющих эффективно удалять токсичные компоненты выхлопных газов на одном каталитическом блоке.

В работе была исследована возможность использования композитных катализаторов для одновременного удаления NO_x и продуктов неполного сгорания топлива (CO, УВ). С этой целью каталитические свойства индивидуальных компонентов ($\text{Mn-Ce/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$, FeBeta) и композитной системы на их основе ($[\text{Mn-Ce/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2 + \text{FeBeta}]$) были исследованы с применением газовой смеси, моделирующей состав выхлопных газов дизельного двигателя (600 м.д. NH_3 , 500 м.д. NO, 500 м.д. C_4H_{10} , 5 об.% CO_2 , 200 м.д. CO, 10 об.% O_2 , 6 об.% H_2O в азоте. Объемная скорость – $250\,000\ \text{ч}^{-1}$).

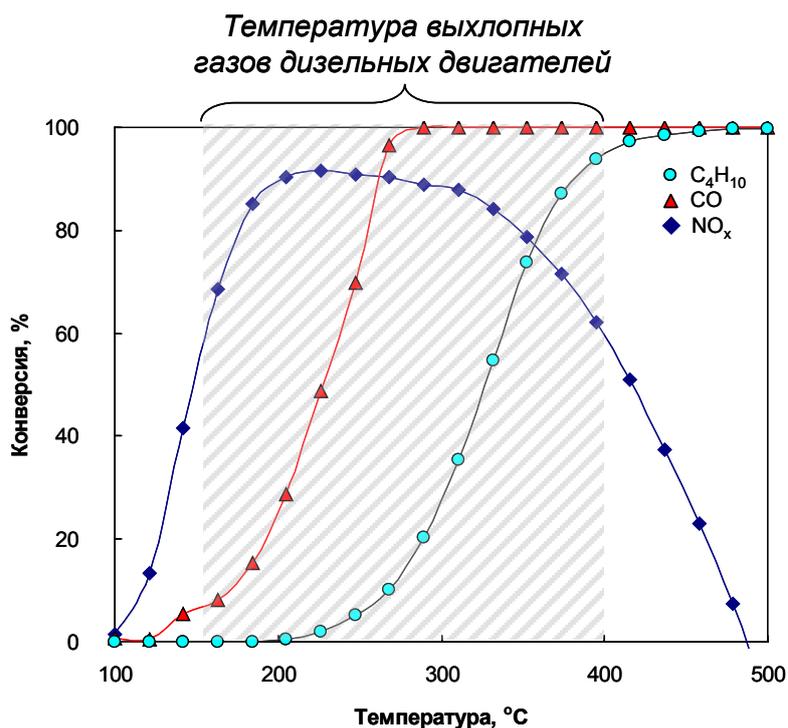


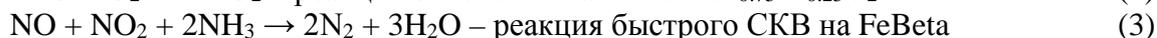
Рис. 1 Температурные зависимости конверсий NO_x , CO, C_4H_{10} , полученные в ходе реакции NH_3 -СКВ на $[\text{Mn-Ce/Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2 + \text{FeBeta}]$ катализаторе в условиях, приближенных к реальным условиям эксплуатации систем нейтрализации выхлопных газов дизельных двигателей.

СЗ СД-43

Высокая эффективность композитных систем [Mn-Ce/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ + FeBeta] в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком (NH₃-СКВ NO_x) была ранее продемонстрирована в работе [1]. Механическое смешение цеолита FeBeta и катализатора окисления Mn-Ce/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ способствует увеличению низкотемпературной (150–400°C) активности в реакции стандартного NH₃-СКВ (1).



Природа обнаруженного эффекта объясняется протеканием реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота по «бифункциональному» механизму, включающему в себя две стадии:



Помимо селективного восстановления NO_x в исследуемом интервале температур (150–400°C) на композитном катализаторе [Mn-Ce/Ce_xZr_{1-x}O₂ + FeBeta] параллельно протекают реакции окисления СО и несгоревших углеводородов (рис. 1). Сравнение результатов каталитических тестов Mn-Ce/Ce_xZr_{1-x}O₂, FeBeta и композитной системы на их основе показало, что процессы окисления и селективного восстановления протекают независимо друг от друга. Эффективность окисления СО и УВ определяется каталитической активностью Mn-Ce/Ce_xZr_{1-x}O₂ компонента, в то время как высокая конверсия NO_x на композитном катализаторе является результатом эффекта синергизма, обусловленного взаимодействием между Mn-Ce/Ce_xZr_{1-x}O₂ и FeBeta.

Полученные данные показывают, что композитные катализаторы, сочетающие в себе несколько каталитических функций, могут рассматриваться как перспективные системы нейтрализации выхлопных газов дизельных двигателей.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 15-03-07802 А).

Литература:

[1] Stakheev A.Yu., Mytareva A.I., Bokarev D.A., Baeva G.N., Krivoruchenko D.S., Kustov A.L., Grill M., Thøgersen J.R. // Catalysis Today. 2015. V. 258, Part I. P. 183.

Размерный эффект в каталитических свойствах наночастиц золота в реакциях дейтеро-водородного обмена и орто-пара конверсии протия

Боева О.А.¹, Одинцов А.А.¹, Жаворонкова К.Н.¹, Ревина А.А.¹, Соловов Р.Д.²,
Абхалимов Е.В.², Ершов Б.Г.²

1 - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

2 - Учреждение Российской академии наук Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

AlexanderOdintsov@yandex.ru

Золото, считавшее не так давно инертным металлом, при переходе в нанодисперсное состояние начинает проявлять высокую каталитическую активность в ряде окислительных и восстановительных реакций.

В данной работе использованы различные методы синтеза наночастиц (НЧ) золота, позволяющие получать частицы разных размеров и, что достаточно важно, с узким разбросом по размерам [1-5]. Размеры и форма полученных наночастиц определены с помощью атомно-силовой микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Наночастицы золота наносились на оксид алюминия $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, который играет роль носителя активного компонента каталитической системы. Процессы синтеза наночастиц и адсорбции их на носитель контролировались спектрофотометрически.

В работе получены и исследованы композитные системы с наночастицами золота, имеющими размеры от 0,7 нм до 40,1 нм.

В качестве катализируемых реакций взяты реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода и орто-пара конверсии протия.

Для определения активной поверхности (поверхности металла) каталитической системы проведены эксперименты по низкотемпературной адсорбции водорода. Показано, что все наночастицы золота размером до 40,1 нм способны адсорбировать молекулярный водород при температуре 77 К. Построенные из полученных данных изотермы адсорбции (рис. 1) имеют плато, которое принимается за монослой (n_m) хемосорбированного водорода. По данному значению рассчитана активная поверхность каталитической системы, к которой отнесено значение константы скорости реакции с учётом числа молекул в реакционном объёме и получено значение удельной каталитической активности исследуемого образца.

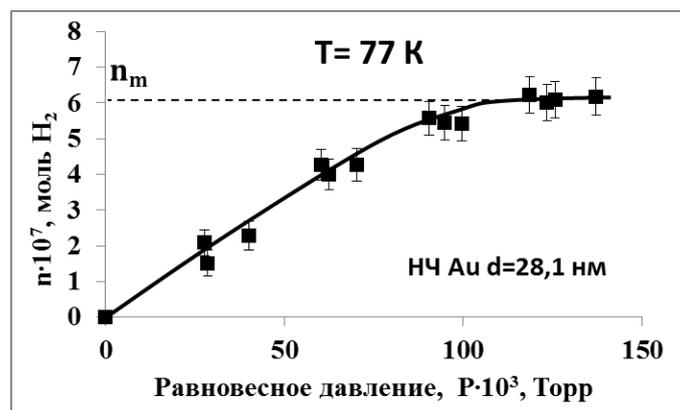


Рис. 1. Изотерма адсорбции водорода на НЧ золота размером 28,1 нм при $T = 77$ К

Каталитическая реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода исследована в статических условиях без циркуляции газа при рабочем давлении 0,5 Торр в диапазоне температур от 77 К до 373 К.

В отличие от массивного золота, которое не проявляет каталитической активности в реакции дейтеро-водородного обмена при температурах ниже 273 К [6], наночастицы золота проявили каталитическую активность во всём исследуемом диапазоне температур, вплоть до сверхнизких температур (77 К). Однако активность наночастиц сильно зависит от размера частиц. Показано, что наиболее активными являются мелкие частицы размером 1-3 нм. С увеличением размера частиц от 0,7 нм до 40,1 нм удельная каталитическая активность в реакции дейтеро-водородного обмена при $T = 77$ К снижается более, чем на 2,5 порядка (рис. 2).

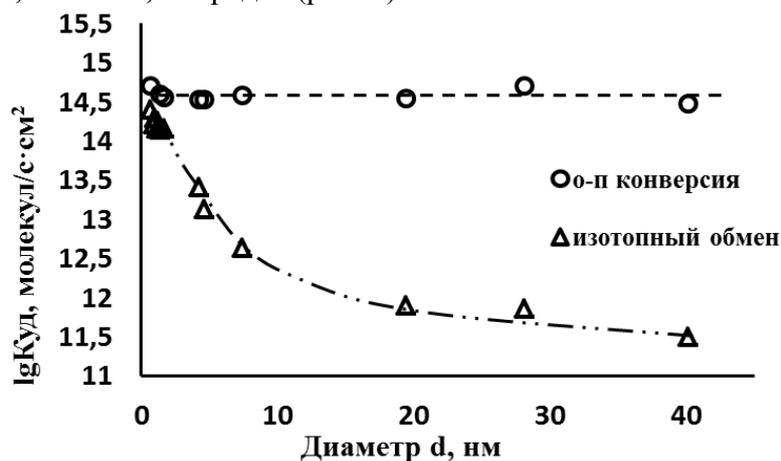


Рис. 2. Размерные зависимости удельной каталитической активности НЧ золота в реакциях орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена при $T = 77$ К

Вторая катализируемая наночастицами реакция – орто-пара конверсия протия – изучена при температурах 77 К, 110 К и давлении 0,5 Торр. В реакции орто-пара конверсии протия все наночастицы золота проявили высокую каталитическую активность. Установлено, что удельная каталитическая активность наночастиц не зависит от размера частиц (рис. 2) и составляет в среднем $(3,4 \div 3,6) \cdot 10^{14}$ молекул/см²·с.

Различия в значениях констант скоростей реакции ($K_{уд}$) (рис. 2) для реакции орто-пара конверсии протия и дейтеро-водородного обмена при $T = 77$ К составляют от 2 для частиц размером $d = 0,7$ нм до 1000 раз для крупных частиц размером $d = 40,1$ нм. Столь существенное различие в скоростях двух реакций объяснено различием механизмов протекания изотопного обмена и орто-пара конверсии водорода. Изотопный обмен в молекулярном водороде при низких температурах протекает по химическому механизму Или (Eley), орто-пара конверсия протия не идёт по химическому механизму, реакция может протекать по магнитному механизму, а это означает, что наночастицы золота приобретают новое свойство, т.е. становятся магнитными.

Литература:

- [1] Ревина А.А. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. Патент РФ №2312741. Бюл. 35. 2007.
- [2] Антонов А.Ю., Боева О.А., Сергеев М.О. Способ получения катализатора для изотопного обмена протий-дейтерия. Патент РФ №2477175. Бюл. 7. 2013.
- [3] Ревина А.А. Препарат наноструктурных частиц металлов и способ его получения. Патент РФ №2322327. Бюл. 11. 2008.
- [4] Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. // Discuss. Faraday Soc. 1951, 11, 55-75.
- [5] Соловов Р.Д., Ершов Б.Г. // Коллоидный журнал, 2014, 76, 645-649.
- [6] Боресков Г.К., Савченко В.И., Городецкий В.В. Влияние адсорбции атомарного водорода на каталитическую активность меди и золота в реакции дейтеро-водородного обмена. // Докл. АН СССР. 1969. 189, 537-540.

Гидрокрекинг вакуумного газойля на Ni-W-содержащих дисперсных катализаторах

Онищенко М.И.¹, Куликов А.Б.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

1 - Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Москва

2 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

onishchenko@ips.ac.ru

На сегодняшний день одним из приоритетных направлений нефтеперерабатывающей промышленности является увеличение глубины переработки нефти [1]. Это может достигаться за счет вовлечения высококипящих нефтяных фракций в процессы переработки. Одним из таких процессов является гидрокрекинг вакуумного газойля (ВГО), ориентированный преимущественно на получение с высоким выходом среднестиллятных фракций, содержащих минимальное количество сернистых компонентов [2].

Традиционно, гидрокрекинг ВГО проводят в проточных каталитических реакторах высокого давления на бифункциональных катализаторах, в которых роль кислотного компонента, как правило, выполняют цеолиты или аморфные алюмосиликаты, а гидрирующую функцию – металлы VIA группы (молибден и вольфрам) и VIIA группы (кобальт и никель) Периодической таблицы [3].

Необходимо отметить, что наряду с реализацией процесса гидрокрекинга в проточных каталитических системах все чаще используют и сларри-реактора. Различают два типа каталитических систем, используемых для гидрокрекинга в сларри-режиме – это нанесенные твердые гетерогенные катализаторы, а также прекурсоры катализаторов, которые представляют собой водо- или маслорастворимые соли упомянутых выше металлов VIA и VIIA группы. При этом формирование собственно катализатора из прекурсора происходит непосредственно в сырье [4]. Кроме того, такие прекурсоры могут быть использованы в комбинации с цеолитами, аморфными алюмосиликатами, а также различными оксидами.

В настоящей работе изучен процесс гидрокрекинга негидроочищенного ВГО в присутствии дисперсных катализаторов, полученных *in-situ*. Для формирования катализаторов использовали как непосредственно маслорастворимые соли этилгексаноат и нафтенат никеля, карбонил вольфрама, так и их сочетание с алюмосиликатами и оксидами. Процесс проводили в реакторе периодического действия при давлении водорода 5 МПа, варьируя температуру процесса (380-400 °С), время контакта сырья с катализатором и соотношение катализатор/сырье. Осернение катализаторов проводили в реакционной зоне, вводя элементную серу. После проведения реакции катализаторы выделяли и исследовали методами ПЭМ и РФЭС.

Показано, что использованные каталитические системы проявляют высокую активность в гидрокрекинге и гидрообессеривании ВГО. Были установлены температурные зависимости выхода бензиновой (<180 °С), дизельной (180-360 °С) и остаточной (>360 °С) фракций продуктов конверсии ВГО, а также показаны зависимости степени гидрообессеривания продуктов. Отмечено влияние времени контакта сырья и катализатора на изменение фракционного состава продуктов гидропереработки. Также определено влияние типа добавки (цеолита, оксида, аморфного алюмосиликата) на содержание в продуктах среднестиллятной фракции. Результаты анализа выделенных катализаторов свидетельствовали об образовании сульфидных никелевых и вольфрамовых фаз, том числе смешанных.

СЗ СД-45

Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 15-13-00123).

Литература:

[1] <http://techplatforma.ru/index.php/about/tasks>

[2] Valavarasu G., Sairam B. // Petroleum Science and Technology. 2013. V. 31. P. 551–562

[3] Ivanova A. S., Korneeva E. V., Bukhtiyarova G. A., Nuzhdin A. L., Budneva A. A., Prosvirin I. P., Zaikovskii V. I., Noskov A. S. // Kinetics and Catalysis. 2011. V. 52. № 3, P. 446–458

[4] Nguyena M. T., Nguyen N. T., Cho J., Park C., Park S., Jung J., Lee C.W. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2016. V. 4. P. 1–12

Углекислотная и кислород-углекислотная конверсия метана на катализаторах на основе перовскитов

Павлова С.Н.¹, Арапова М.В.¹, Садыков В.А.^{1,2}, Бобин А.С.¹, Рогов В.А.^{1,2}, Кригер Т.А.¹, Ищенко А.В.¹, Ларина Т.В.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск
pavlova@catalysis.ru

Углекислотная конверсия метана (УКМ) является перспективным процессом, в котором парниковый газ – CO₂ превращается в синтез-газ с низким соотношением H₂/CO, предпочтительным при получении метанола, формальдегида, диметилового эфира, углеводородов в процессе Фишера-Тропша и т.д. Наиболее активные в конверсии метана дешевые никель-содержащие катализаторы на традиционных носителях подвержены сильному заугероживанию, что приводит к их дезактивации. Снижению коксообразования способствует введение или нанесение никеля в/на оксиды с высокой подвижностью кислорода (например, перовскиты ABO₃), что обеспечивает высокую дисперсность никеля и облегчает окисление предшественников кокса. Добавление кислорода в реакционную смесь (смешанная кислород-углекислотная конверсия (КУКМ)) также позволяет снизить коксообразование. Реализация процессов конверсии метана при низких временах контакта в присутствии структурированных катализаторов, нанесенных на теплопроводные носители, обеспечивает высокий выход водорода и синтез-газа.

Ранее было показано, что катализаторы на основе LnFeNiO₃ имеют высокую активность, стабильность и селективность в УКМ [1]. Однако лантаниды дороги и их замещение более дешевыми и доступными материалами, например, CaTiO₃, является важной задачей. Другая проблема - низкая удельная поверхность массивных перовскитов, что не обеспечивает необходимую эффективность при их нанесении на структурированные носители. Перспективным решением этих проблем представляется нанесение перовскитов на γ -Al₂O₃ с высокой поверхностью, модифицированный добавками щелочно-земельных элементов для снижения его кислотности.

В настоящей работе приведены результаты исследования структурных и окислительно-восстановительных свойств катализаторов на основе перовскита CaTiO₃, допированного Ni и Ru (массивных и нанесенных на 10%Mg- γ Al₂O₃), синтезированных различными методами. Обсуждается взаимосвязь физико-химических свойств полученных катализаторов и их активности в УКМ и КУКМ.

CaTiO₃ готовили с использованием цитратного или метода Пекини. Массивные катализаторы 5%Ni or (5%Ni+1%Ru)/CaTiO₃ готовили по методу Пекини «в одной чашке» или пропиткой CaTiO₃ полимеризованными предшественниками, содержащими Ni и Ru. Нанесенные на 10% Mg/Al₂O₃ катализаторы, содержащие 5%Ni(Ni+Ru)+ 10-20%wt CaTiO₃ или 20%wt PrNi_{0,9}Ru_{0,1}O₃, готовили пропиткой предшественниками, полученными цитратным или Пекини методами, или водным раствором соответствующих солей. Все образцы после пропитки сушили и прикаливали при 700°C. Полученные катализаторы наносили на структурированные пено-носители из AlSi керамики, NiAl сплава или NiAlC композита из суспензии в изо-бутаноле. Катализаторы характеризовали методами РФА, ЭМ с элементным анализом, ЭСДО, БЭТ, РФЭС, H₂-ТПВ. Тестирование катализаторов в реакциях конверсии метана проводили в проточном реакторе в реакционной смеси 15% CH₄+15%CO₂+n%O₂ (n=0-6%), остальное – He, при 600-800°C и времени контакта 0.015 сек.

Согласно РФА, фазовый состав катализаторов определяется методом приготовления. Однофазный перовскит CaTiO_3 образуется только в случае цитратного метода, как для массивных, так и нанесенных образцов. Все катализаторы, синтезированные по методу Пекини, кроме CaTiO_3 содержат TiO_2 . Рентгенограммы всех массивных и нанесенных образцов, содержат также рефлексы NiO , однако величина параметра решетки указывает на образование твердого раствора NiO-MgO в нанесенных на $\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$ образцах, при этом больший параметр решетки для образцов, полученных по методу Пекини, свидетельствует о более сильном взаимодействии NiO и MgO . Спектры ЭСДО подтверждают присутствие NiO в массивных образцах и образование твердого раствора NiO-MgO в нанесенных катализаторах. Кроме того, данные H_2 -ТПВ и спектры ЭСДО показывают, что в случае образцов Пекини, в результате взаимодействия никеля с TiO_2 , присутствующим в этих катализаторах, возможно образование перовскитоподобных частиц NiTiO_3 . Наблюдаемое в спектрах H_2 -ТПВ значительное поглощение водорода при 640-660°C свидетельствует о высокой реакционной способности кислорода в этих образцах и восстановлении катионов Ti^{4+} в разупорядоченном TiO_2 , что подтверждают спектры РФЭС. Введение рутения облегчает восстановление Ni^{2+} - и Ti^{4+} -содержащих частиц вследствие спилловера водорода, активированного на металлических частицах Ru , образующихся при низких температурах восстановления. Отсутствие рефлексов RuO_2 на рентгенограммах исходных образцов может быть связано с его высокой дисперсностью и частичным включением Ru в CaTiO_3 о чем свидетельствуют данные H_2 -ТПВ и ЭСДО. Согласно данным ЭМ высокого разрешения для восстановленных образцов, морфология и размеры металлических частиц зависят от метода приготовления. В образцах, полученных по методу Пекини, они имеют более высокую дисперсность и часть из них декорирована частично восстановленными частицами TiO_x в результате их диффузии к металлическим частицам.

Изучение активности катализаторов показало, что их эффективность в УКМ и КУКМ зависит от фазового состава и содержания CaTiO_3 в случае нанесенных на $\text{Mg-Al}_2\text{O}_3$ образцов. В УКМ наиболее высокая и стабильная активность наблюдалась для образцов Пекини, содержащих TiO_2 наряду с CaTiO_3 . Высокая эффективность этих катализаторов может быть связана с образованием центров $\text{Me-O}_v\text{-Ti}^{3+}$, участвующих в окислении предшественников кокса. Такие центры образуются в результате сильного взаимодействия частично восстановленных частиц TiO_x с металлическими частицами Ni(Ru) . Все катализаторы, массивные и нанесенные, обеспечивают высокий выход синтез-газа, но наиболее активен и стабилен к зауглероживанию – катализатор 5%Ni+1%Ru+ 20%CaTiO₃/ Mg-Al₂O₃(Pechini), который показал более высокий выход водорода по сравнению с катализатором на основе PrNiRuO₃.

В КУКМ все катализаторы показали высокую стабильность к зауглероживанию, при этом конверсия метана и CO_2 заметно увеличивается в интервале концентрации O_2 2- 6%об. При концентрации кислорода 5%, для всех катализаторов, кроме массивного образца, полученного цитратным методом, величина выхода синтез-газа в КУКМ и УКМ близка. Низкий выход синтез-газа для этого катализатора может быть обусловлен окислением никеля, слабосвязанного с носителем.

Наиболее активный и стабильный катализатор 5%Ni+1%Ru+20%CaTiO₃/Mg-Al₂O₃ (Pechini), нанесенный на структурированные носители, показал высокий выход синтез-газа и стабильность к зауглероживанию в УКМ и КУКМ реальной реакционной смеси при длительных испытаниях.

Работа поддержана проектами 16-13-00112 Российского Научного Фонда и БИОГО (NMP-LA-2009-604296) 7 Рамочной программы Европейской Комиссии

Литература

[1] S. Pavlova, V. Sadykov, C. Mirodatos et al, Cat.Sci.Tech. 2 (2012) 2099–2108.

Газофазное окисление органических кислот на стекловолоконном катализаторе

Петров А.Н., Витковская Р.Ф., Румынская И.Г., Петров С.В., Чупринская Т.Д.

Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, Санкт-Петербург

tank-alex16@yandex.ru

Выбросы органических веществ наблюдаются в технологических процессах практически всех отраслей, в том числе нефтеперерабатывающей, нефтехимической, легкой, фармацевтической, производстве лакокрасочных материалов.

Технология производства продукции легкой промышленности зачастую является экологически не безопасной из-за применения вредных химических материалов, а именно: солей тяжелых металлов, фенол-содержащих соединений, растворителей, кислот, красителей и др., которые в больших количествах выбрасываются в атмосферный воздух.

Наибольшее негативное воздействие оказывают кожевенные, текстильные производства, в которых при процессах пикелевания, дубления, жирования, протравления, крашения используют органические кислоты, такие как уксусная, щавелевая, муравьиная и молочная, обладающие разъедающим действием, в частности ПДК оксалатов в воздухе 0,5 мг/м³.

В настоящее время, для решения обозначенной проблемы, предлагает широкий спектр технологий, в частности: физико-химических (абсорбция и адсорбция); термических (пламенные и беспламенные); биохимических, электрических.

В результате поиска рациональных путей очистки промышленных выбросов от органических кислот стало очевидным, что наиболее обоснованным технологическим трендом является каталитический метод.

Технология катализа имеет ряд серьезных преимуществ перед другими способами. Этот метод пригоден к использованию на выбросах с малым содержанием загрязнителей, что является проблемой практически для всех известных технологий газоочистки. Синергетику процесса усиливает применение химически инертных носителей с развитой поверхностью, удобных в монтаже и эксплуатации.

В гетерогенном катализе для ускорения протекания химических реакций используются катализаторы, представляющие собой носители с нанесенной активной фазой. В задаче формирования катализатора важным является взаимодействие носителя с активной фазой, при котором полученный материал будет обладать каталитической активностью наносимой активной фазы.

В качестве объекта исследования выбраны оксидные катализаторы на основе стекловолоконной ткани из бесщелочного алюмосиликатного стекла (КС – 11 ЛА), полученной по расплавной технологии, показатели которой представлены в таблице.

Таблица - Характеристика исходной стеклоткани исследуемых образцов

Марка используемого носителя	Размер ячейки, мм	Масса единицы площади, г/м ²	Содержание		Толщина, мм	Переплетение	Диаметр волокон, мкм
			SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %			
КС – 11 ЛА	1,7×1,7	530	96	4	0,137	ложный ажур	6 - 9

СЗ СД-47

Способ получения активной части катализатора заключался в пропитке стеклоткани растворами солей нитрата никеля (Ni) и кобальта (Co), сушке и термообработке, обеспечивающей получение оксидной металлической формы, содержание которой составляло 4-8% в пересчете на металл.

В качестве промотирующей составляющей использован оксид алюминия в количестве 2-3%. Для увеличения механической прочности, устойчивости в качестве адгезионного слоя на стеклоткань наносилась пленка, содержащая поливинилацетатную эмульсию в количестве 0,5 – 1,5 %.

Такой метод позволил получить катализатор, обладающий высокой активностью, селективностью к карбоновым кислотам, оптимальной величиной и доступностью поверхности активного компонента, достаточной прочностью.

Кинетические особенности реакции окисления на стекловолокнистом катализаторе изучались на установке высокотемпературной каталитической деструкции, где в качестве тестового органического вещества был выбран раствор уксусной кислоты.

Известно[1], что диффузия и каталитическая реакция протекают последовательно. При этом скорость химической реакции в зависимости от температуры меняется очень быстро, в то время как скорость диффузии от температуры зависит незначительно. В ходе изменения температуры может происходить смена кинетического режима на диффузионный. Поэтому проводились исследования разработанного объекта гетерогенного катализа в обеих областях с расчетом константы реакции и энергии активации.

Изучено влияние металлов группы железа, а именно никеля (Ni) и кобальта (Co) нанесённое на стекловолокнистый катализатор, на каталитическую активность в реакции высокотемпературного газофазного окисления органических кислот.

Полученные результаты подтвердили перспективность применения катализатора на стекловолокнистой основе для окисления карбоновых кислот в промышленных выбросах.

Литература:

[1] Крылов О. В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. / О. В. Крылов – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.

Нанесенные и ненанесенные сульфидные катализаторы процесса гидрирования нефтеполимерных смол

Петрухина Н.Н.¹, Нагиева М.В.², Куликов А.Б.¹, Максимов А.Л.^{1,3}

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

2 - Бакинский филиал Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, Баку, Азербайджан

3 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

n.petrukhina@ips.ac.ru

К нефтеполимерным смолам (НПС), применяемым в производстве клеев-расплавов, адгезивов и лакокрасочных материалов, предъявляются жесткие требования по цвету, стабильности при хранении и термоокислительной стабильности. Возможности улучшения цвета НПС на стадии полимеризации путем изменения фракционного состава сырья, температуры синтеза и типа катализатора ограничены. Помимо этого, наличие в составе НПС ароматических колец обуславливает токсичность продукта и еще более сужает спектр областей их применения.

Гидрирование является одним из наиболее технологически эффективных способов осветления НПС, при этом одновременно снижается токсичность. В основной части работ по данной тематике в качестве катализаторов гидрирования предлагаются платина и палладий, нанесенные на оксид алюминия, оксид кремния, кизельгур, активированный уголь [1–3]. Сульфидные катализаторы используются реже [4, 5], несмотря на основное их преимущество – стойкость к дезактивации соединениями серы. Данный аспект важен, поскольку НПС могут содержать 300–500 ppm серы и более.

В настоящей работе была исследована активность в гидрировании НПС ряда промышленных сульфидных катализаторов (НВС-А, АКМ, ГО-15К, АГКД-400, ГО-38 и др.) и ненанесенных сульфидных катализаторов, полученных *in situ* в реакционной среде (сульфиды вольфрама и молибдена, промотированные никелем и кобальтом, с использованием в качестве источников металлов маслорастворимых прекурсоров, таких как карбонилы вольфрама и молибдена, а также 2-этилгексаноаты никеля и кобальта).

Каталитические эксперименты проводили в автоклавах при непрерывном перемешивании, начальном давлении водорода 2–7 МПа, в интервале температур 230–360°C. Промышленные катализаторы предварительно сульфидировали в среде диметилдисульфида. При синтезе ненанесенных сульфидных катализаторов в качестве сульфидирующего агента использовали элементную серу, вводимую в сырье. Сырьем служили растворы НПС в циклогексане, бензоле или *n*-гептане нескольких различных концентраций. Исходная НПС и продукты ее превращения были охарактеризованы по комплексу показателей: цвет по йодной шкале, содержание ароматических углеводородов методом УФ-спектроскопии [6], средняя молекулярная масса методом гель-проникающей хроматографии, температура стеклования методом ДСК, доля протонов в олефинах и ароматических кольцах по спектрам ¹H ЯМР. Степень гидрирования *S* ароматических/олефиновых фрагментов определяли по данным ¹H ЯМР:

$$S = (H_{\text{prod}} - H_{\text{feed}}) \cdot 100 / H_{\text{feed}},$$

где H_{prod} , H_{feed} – доля протонов ароматических/олефиновых фрагментов соответственно для продукта и исходной НПС.

Исходная НПС имела цвет 200 мг I₂/100 см³, среднемассовую и среднечисловую молекулярную массу, соответственно, 1347 и 3396 г/моль, температуру стеклования 68,8°C.

При изучении влияния температуры процесса гидрирования на состав и характеристики получаемого продукта выявлено, что увеличение температуры выше 340°C ведет к интенсивной деполимеризации с одновременным ухудшением цвета продукта. Так, среднemasсовая молекулярная масса уменьшается более чем в 2 раза. С другой стороны, при температуре ниже 260°C не достигается степень гидрирования ароматических фрагментов выше 10%, что должно выразиться впоследствии в неудовлетворительной стабильности цвета при хранении, поскольку темный цвет НПС обусловлен наличием сопряженных ароматических колец, связанных с атомами кислорода. Установлено, что при температуре ниже 250°C гидрируются лишь олефиновые фрагменты НПС. Повышение давления водорода с 2 до 7 МПа способствует увеличению конверсии в продукты гидрирования и сдерживает протекание реакций деструкции полимерных молекул.

Ввиду затрудненности диффузии полимерных молекул в поры катализатора могут представлять интерес нанесенные наногетерогенные сульфидные катализаторы, имеющие развитую поверхность, доступную для крупных молекул. Данные катализаторы отличаются стойкостью к закоксуыванию, так как не имеют пористой структуры, легко диспергируются в вязком сырье, и их активные центры более доступны для полимерных цепей ввиду отсутствия носителя. Показано, что NiW-сульфидные нанесенные катализаторы обеспечивают при температуре 300–310°C полную конверсию олефиновых фрагментов при гидрировании ароматических колец на 40–60%, что способствует улучшению цвета продукта до практически бесцветного. Несколько менее активны CoMo-сульфидные катализаторы. Было оптимизировано соотношение металл/промотор.

Таким образом, перспективным представляется дальнейшее изучение наногетерогенных катализаторов применительно к процессу гидрирования полимеров, в том числе НПС. В частности, важной частью проводимых исследований является оптимизация стадии сульфидирования катализатора, реологических характеристик раствора полимера, состава прекурсора. Кроме того, ведутся исследования в направлении двухстадийного глубокого гидрирования НПС с полной конверсией ароматических фрагментов в нафтеновые.

Работа выполняется при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России (уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок RFMEFI60716X0155).

Литература:

- [1] Sae-Ma N., Praserthdam P., Panpranot J., Chaemchuen S., Dokjamp S., Suriye K., Rempel G. L. Color Improvement of C₉ Hydrocarbon Resin by Hydrogenation Over 2% Pd/γ-Alumina Catalyst: Effect of Degree of Aromatic Rings Hydrogenation // Journal of Applied Polymer Science. 2010. Vol. 117. P. 2862–2869.
- [2] Jin Kon Kim, Du Yeol Ryu, Kyung-Hee Lee. The aromatic hydrocarbon resins with various hydrogenation degrees Part 1. The phase behavior and miscibility with polybutadiene and with polystyrene // Polymer. 2000. Vol. 41. P. 5195–5205.
- [3] US Patent 6458902.
- [4] Yu Lujun, Jiang Dahao, Xu Jiao, Ma Lei, Li Xiaonian. Two-Stage Hydrogenation Modification of C₉ Petroleum Resin over NiWS/γ-Al₂O₃ and PdRu/γ-Al₂O₃ Catalysts in Series // China Petroleum Processing and Petrochemical Technology. 2012, Vol. 14. N 3. P. 83–89.
- [5] US Patent 4328090.
- [6] Dawei Xu, Carbonell R. G., Kiserow D. J., Roberts G. W. Kinetic and Transport Processes in the Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Polystyrene // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. P. 3509–3515.

Исследование реакций гидрирования компонентов легкого газойля каталитического крекинга на Ni-W катализаторах в процессе гидроочистки

Роганов А.А., Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Пимерзин А.А.

Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет, Самара
andrrog21@gmail.com

Решение проблемы современной нефтепереработки в РФ - увеличение глубины переработки нефти и повышение объема переработки более тяжелых нефтей, увеличивает долю легкого газойля каталитического крекинга (ЛГКК) в сырье для производства дизельных топлив (ДТ). Эта доля при использовании современных вариантов каталитического крекинга может составлять до 70 % в смеси с прямогонными дизельными фракциями (ПДФ).

Введение ЛГКК в состав сырья процесса гидроочистки приводит к существенному ухудшению его качества [1]. ЛГКК может иметь диапазон цетановых чисел от 15 до 25 пунктов по сравнению с 40 – 60 пунктами для прямогонных дистиллятов. Химический состав ЛГКК и ПДФ существенно различаются. Содержание ароматических углеводородов ЛГКК может достигать 78% [2], что и является причиной его низкого цетанового числа. Разработка катализаторов гидроочистки дизельного топлива с повышенной гидрирующей активности весьма актуальна.

Сульфидные вольфрамсодержащие катализаторы обладают высокой активностью в гидрировании [3]. С использованием фосфорновольфрамовой кислоты $H_3[P(WO_3)_{12}] \cdot nH_2O$ синтезирован Ni-W/ Al_2O_3 катализатор, содержащий 27,0 % WO_3 и 4,0 % NiO. Активацию катализаторов проводили методом жидкофазного сульфидирования раствором диметилдисульфида в керосиновой фракции непосредственно перед испытанием. Каталитическую активность образцов катализаторов определяли на проточной установке под давлением водорода с использованием в качестве сырья ЛГКК. В ЛГКК, который был использован в качестве сырья в данном эксперименте, по данным ВЖХ, присутствует 46,04 % масс. моноциклических ароматических углеводородов (МАУ), 16,0 % масс. производных бициклических углеводородов и 3,7 % масс. производных трициклических углеводородов.

На рисунках 1 и 2 представлены зависимости содержания ароматических углеводородов различных классов от температуры при разных давлениях. Содержание как ПАУ, так и МАУ в ходе гидроочистки снижается по сравнению с исходным. При повышении температуры от 300 до 360°C содержание ароматических углеводородов проходит через минимум при температурах 330-340°C при всех давлениях. Зависимость содержания ароматических углеводородов от температуры носит различный характер в зависимости от давления. При давлении 6 МПа содержание МАУ при повышении температуры изменяется в значительно большей степени, чем содержание ПАУ. Снижение гидрирования МАУ (рис. 1) при температурах выше 350°C может быть предположительно объяснено протеканием обратного процесса (т.е. дегидрирования нафтенов).

Изменение содержания ПАУ почти не зависит от температуры при давлении 6 МПа, и содержание ПАУ остается на уровне $\sim 1,5$ % масс., снижаясь с 19,7% масс. до 18 % масс. при всех температурах. Наиболее заметно изменение содержания ПАУ зависит от температуры при 4 МПа – при разных температурах изменение составляет

от 2 до 4 % масс. Таким образом, изменение содержания ПАУ наиболее чувствительно к изменению температуры при низких давлениях. Изменение общего содержания ароматических углеводородов в основном зависит от изменения содержания МАУ.

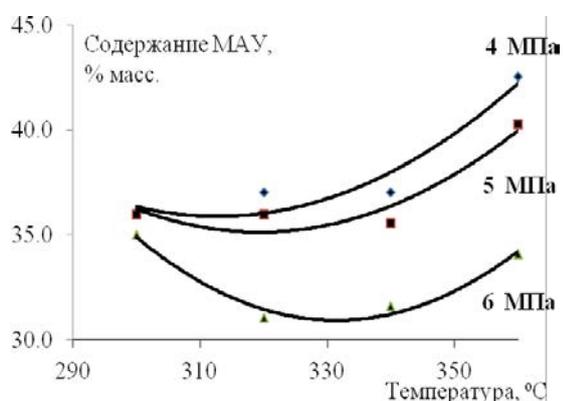


Рис.1. Зависимость содержания МАУ от температуры процесса при разных давлениях.

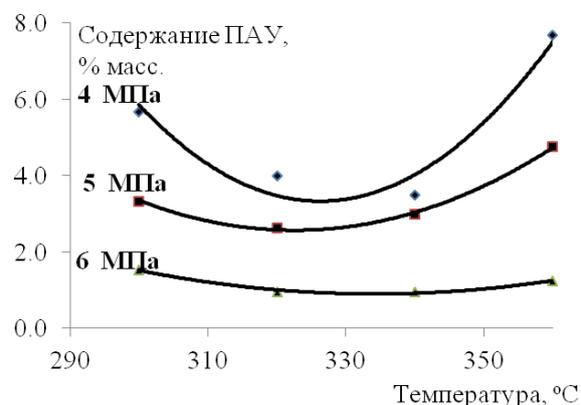


Рис.2. Зависимость содержания ПАУ от температуры процесса при разных давлениях

Определено содержание предельных углеводородов в гидрогенизатах при различных температурах и давлениях (рис. 3). В сырье содержание предельных углеводородов составляло 48,6 % масс.

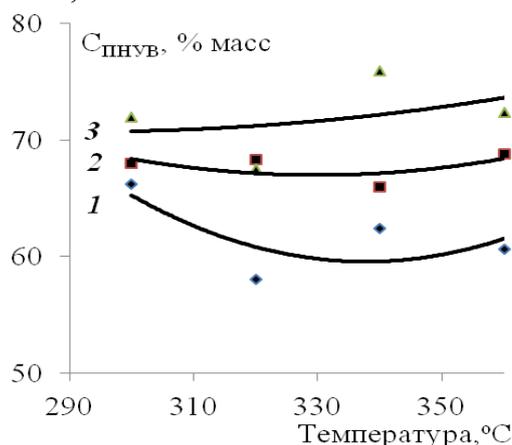


Рис. 3. Зависимость содержания парафино-нафтеновых углеводородов (ПНУВ) от температуры процесса при разных давлениях. 1 – 4 МПа, 2 – 5 МПа, 3 – 6 МПа.

Исследование проводится при поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220 от 9 апреля 2009, грант 14.Z50.31.0038.

Литература:

- [1] Marroquin G., Ancheyta J. // Appl. Catal. A: Gen. – 2001. – V. 207. – P. 407–420
- [2] Laredo G.C., Leyva S., Alvarez R., et. al. // Fuel. – 2002. – V. 81. – P. 1341–1350.
- [3]. Zheng J., Wu Z., Yan Z., et.al. // Fuel. – 2013. – V. 104. – P. 547

Гидродеоксигенация фенольных соединений бионефти на катализаторах на основе благородных металлов, содержащих мезопористые материалы

Ролдугина Е.А.¹, Максимов А.Л.², Караханов Э.А.¹

1 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

2 - Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
rolduginakate@mail.ru

В условиях постепенного истощения запасов ископаемого топлива ведется поиск новых эффективных и экономичных видов энергии с минимальным воздействием на окружающую среду. Одним из перспективных источников сырья для получения транспортного топлива, а также промышленного и тонкого химического синтеза является лигноцеллюлозная биомасса, точнее, получаемая из нее путем быстрого пиролиза бионефть [1]. Образующиеся в процессе деструкции лигнина и целлюлозы кислородсодержащие органические соединения придают бионефти нежелательные физико-химические свойства, такие как высокая вязкость и кислотность, несмешиваемость с углеводородами, склонность к полимеризации. Представляющей интерес технологией повышения качества бионефти является процесс каталитического гидрооблагораживания (гидродеоксигенации) [2].

В настоящей работе для исследования гидродеоксигенации образовавшихся во время термического распада лигнина кислородсодержащих ароматических соединений (рисунок) были разработаны Pt-Pd и Ru-содержащие катализаторы на основе мезопористого алюмосиликата Al-HMS(10) и мезопористого оксида циркония, модифицированного оксидом кремния ($m\text{-ZrO}_2\cdot\text{SiO}_2$). Катализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа. Полученные образцы исследованы в гидрооблагораживании модельных соединений бионефти – гваякола и ванилина.

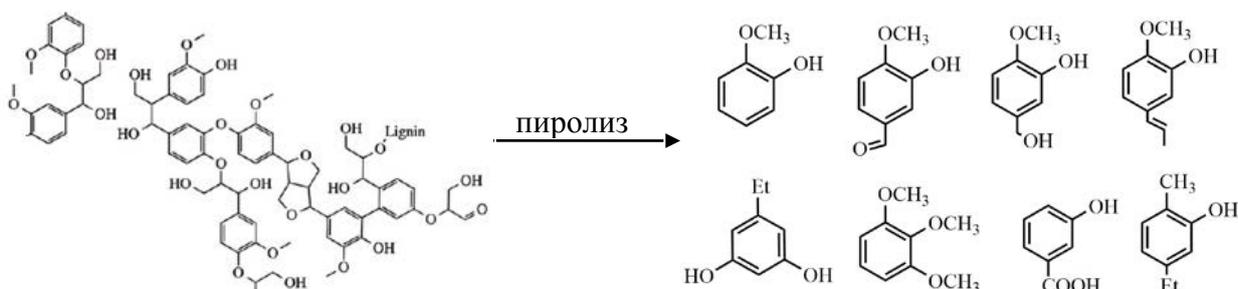


Рисунок. Типичные продукты пиролиза лигнина

Известно, что образующаяся во время пиролиза бионефть содержит до 30% воды и значительное количество низкомолекулярных кислородсодержащих соединений [3], таких как метанол, этанол, уксусная кислота и др. Их наличие существенно влияет на процесс гидрирования и может снижать активность катализаторов гидродеоксигенации. Поэтому полученные катализаторы были протестированы в превращении модельных субстратов в присутствии воды и метанола. Эксперименты проводили при 200°C и начальном давлении водорода 5 МПа. В указанных условиях модельные соединения превращаются в смесь циклогексанов, циклогексанолов и фенолов различного строения. Состав продуктов определяли методами ГЖХ и хроматомасс-спектрометрии.

На кислотных центрах катализаторов протекают реакции деметоксилирования, дегидроксилирования и метилирования, в то время как гидрирование ароматического

СЗ СД-50

кольца, сопровождающееся разрывом $C_{Ar}-O$ связей, происходит на металлических центрах. С увеличением концентрации кислотных центров катализатора в продуктах гидродеоксигенации начинают преобладать фенол, пирокатехин и их метилированные производные (таблица). Ru-содержащие катализаторы проявляли бóльшую активность в гидродеоксигенации субстратов по сравнению с Pt-Pd- содержащими катализаторами.

Таблица. Гидродеоксигенация гваякола в присутствии метанола

Катализатор	Pt-Pd/ Al-HMS(10)*	Pt-Pd/ <i>m</i> -ZrO ₂ ·SiO ₂ **	Ru/ Al-HMS(10)	Ru/ <i>m</i> -ZrO ₂ ·SiO ₂
Конверсия, %	79	48	95	80
	Селективность, %			
Циклоалканы	60	20	81	55
циклогексан	53	16	80	49
метилциклогексан	7	4	1	6
Толуол	2	1	<1	<1
Спирты	2	36	15	6
циклогексанол	<1	5	7	<1
метоксициклогексанол	2	31	8	6
Анизол	2	7	3	4
Фенолы	33	33	1	33
фенол	2	<1	1	9
крезол	1	10	<1	2
ксиленол	4	<1	<1	4
пирокатехин	7	13	<1	10
метилпирокатехин	2	10	<1	4
полиметилпирокатехины, полиметилфенолы	17	<1	<1	5
Циклогексилфенолы	<1	3	<1	2

Условия реакции: T = 200°C, P(H₂) = 5 МПа, 3ч, отношение субстрат/металл = 100

* Общее число кислотных центров Al-HMS(10) = 286 мкмоль/ г NH₃

** Общее число кислотных центров *m*-ZrO₂·SiO₂ = 451 мкмоль/ г NH₃

Литература:

- [1] Talmadge M.S., Baldwin R.M., Bidy M.J. et al.// Green Chemistry. 2014. V. 16. P. 407
 [2] Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A. et al.// Applied Catalysis A: General. 2011. V. 407. P. 1
 [3] Feng G., Liu Z., Chena P. et al.// RSC Advances. 2014. V. 4. P. 49924

Трехстадийная переработка тяжелой нефти на новых катализаторах с регулярной макропористостью

Семейкина В.С.^{1,2}, Полухин А.В.^{1,2}, Лысиков А.И.^{1,2}, Пархомчук Е.В.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

v.semeikina@g.nsu.ru

Истощение запасов традиционной нефти требует обращения к альтернативным источникам моторных топлив, наиболее популярным из которых остается тяжелая нефть. Каталитическая переработка тяжелых фракций нефти представляет собой сложную задачу ввиду высокой вязкости, плотности и большого содержания примесей (Ni, V, S, N-содержащие соединения, асфальтены) в исходном сырье. Одним из способов повышения эффективности гидрокрекинга (ГК), гидрообессеривания (ГОС), гидродеазотирования (ГДА) и гидродеметаллизации (ГДМ) является использование катализаторов с развитой системой макропор, облегчающей диффузию высокомолекулярных реагентов к каталитическим центрам [1,2].

В настоящей работе исследовалась многостадийная гидропереработка высокосернистой тяжелой нефти (Татарстан) на катализаторах с регулярной макропористой структурой, полученных темплатным методом с использованием монодисперсных полимерных микросфер диаметра 250-300 нм. Указанная методика позволяет получать материалы с высоким объемом пор (0,6-1,2 см³/г), долей макропор (до 50%) и узким бимодальным распределением пор по размерам – с максимумом при 10 нм, соответствующим собственным мезопорам Al₂O₃, и 200-250 нм, отвечающим сферическим макропорам (Рис.1). Изменение параметров темплата и условий его введения дает возможность строго контролировать размер и количество макропор, а также механическую прочность носителя. Приготовление катализатора осуществляли методом пропитки по влагоемкости из комплексного NiMo-содержащего предшественника аналогично работе [3].

Каталитические эксперименты проводились в лабораторном проточно-циркуляционном реакторе Берти в режиме реактора идеального вытеснения. Рабочий объем реактора составлял 7 мл, температура процесса 420°C, давление 70 атм, отношение H₂/сырье = 1000, время контакта 4 с. Длительность эксперимента превышала 800 ч (> 1 месяца) для оценки стабильности работы катализатора.

На I стадии процесса сырье подвергалось переработке на защитном слое катализатора, представляющего собой гранулы макро-мезопористого или традиционного оксида алюминия. После 800 часов гидропереработки мезопористый Al₂O₃ претерпевал значительную дезактивацию, в то время как макро-мезопористый защитный катализатор показывал в 5 раз большее удаление S-содержащих соединений (25%), в 2,6 раза большую конверсию асфальтенов (58%) и в 5-10 раз более высокую активность в удалении металлов. Данные каталитических экспериментов явно указывают на значительный вклад диффузионных затруднений в кажущуюся активность катализатора в описанных условиях, который, однако, существенно снижается при использовании макро-мезопористого иерархического оксида алюминия.

На II стадии процесса полученные нефтепродукты направлялись на катализатор гидроочистки, представляющий собой макро-мезопористый или традиционный Al₂O₃ с нанесенным активным компонентом NiMoS. Образец, полученный темплатным методом, проявлял большую активность в ГОС (61% против 55%) и уменьшал вязкость нефтепродуктов почти в 2 раза по сравнению с мезопористым аналогом. Макро-

СЗ СД-51

мезопористый NiMoS/Al₂O₃ также показывал большую эффективность в гидроочистке тяжелой нефти в сравнении с коммерческим катализатором COSMO-80.

III стадия процесса состояла в переработке нефтепродуктов, полученных на второй стадии, на макро- и мезопористых NiMoS катализаторах, в состав носителя которых помимо Al₂O₃ входил цеолит ZSM-5 с различным размером кристаллитов. Согласно предварительным результатам, добавление цеолита позволяет существенно снизить вязкость полученных нефтепродуктов.

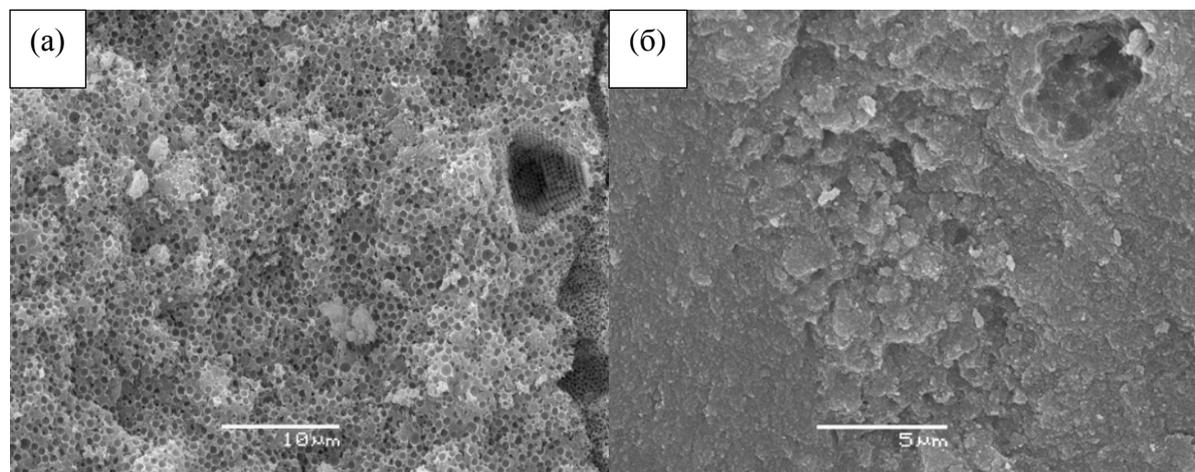


Рис. 1. Снимки СЭМ (а) темплатного и (б) традиционного Al₂O₃.

Литература:

- [1] A.G. Okunev et al.,// Russian Chemical Reviews. 2015. Т 84. №9. С. 981–999
- [2] Parkhomchuk E.V. et al.// Industrial&Engineering Chemistry Research. 2013. Т. 52. № 48. С. 17117–17125
- [3] V. Semeykina et al. // Industrial&Engineering Chemistry Research. 2016. Т. 55. №12. С. 3535–3545

Получение ароматических углеводородов путем прямой конверсии метана

Семикин К.В.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург

kirse@mail.ru

Ароматические углеводороды, в особенности бензол, толуол, этилбензол и ксилолы, являются важными химическими продуктами массового производства в нефтехимической промышленности.

Современные промышленные методы их получения основаны на термическом разложении бензиновых фракций. Ввиду динамического роста мирового спроса на моторные топлива, использование соответствующих фракций для получения высокомолекулярных углеводородов является нерациональным. В связи с этим необходимо развивать инновационные пути получения сырья основного органического синтеза из альтернативных источников, таких как например, метан.

В работе проведено исследование влияния силы и структуры кислотных центров на величину конверсии метана и селективности по углеводородам C_{2+} .

Исследования каталитической активности синтезированных образцов испытывали на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при объемной скорости $0,5 - 4 \text{ с}^{-1}$, давлении 1-20 атм, температуре $600-900 \text{ }^{\circ}\text{C}$, объеме катализатора $25 - 75 \text{ см}^3$, размер гранул варьировался в интервале от 0,2 мм. до 5 мм. Схема представлена на рисунке.

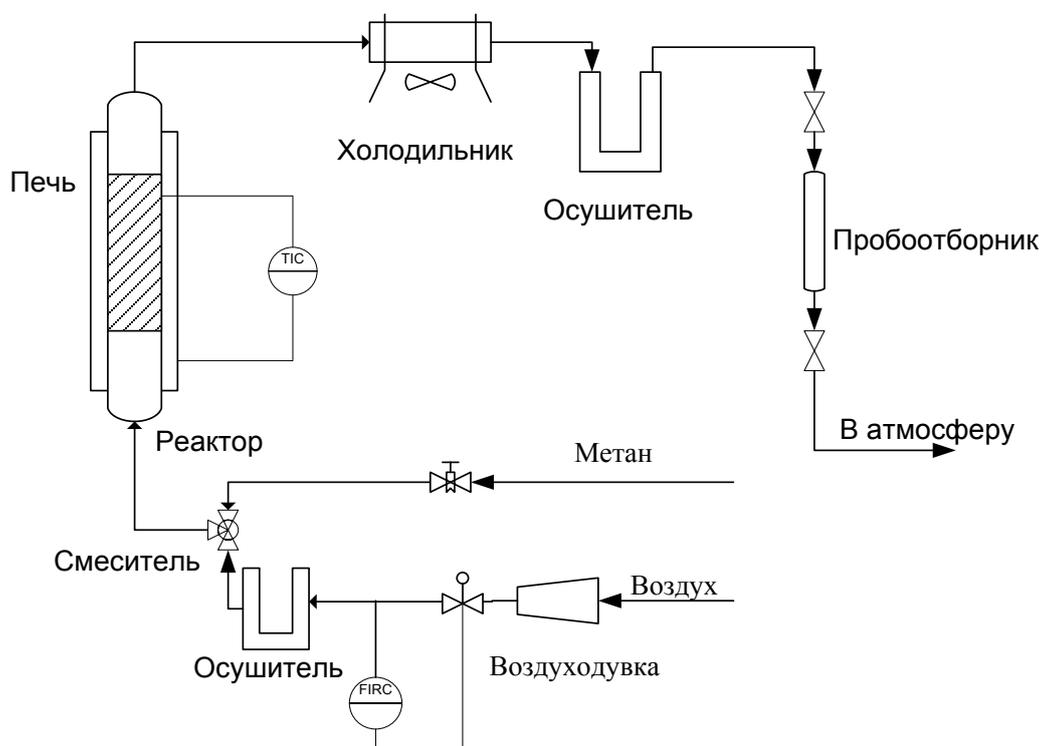


Рисунок – Блок-схема лабораторной установки

Изучение процесса механизма ароматизации метана необходимо для проверки предположения заключающегося в том, что попутный нефтяной газ непосредственно на месторождениях и узлах его централизованного сбора подвергать одностадийной неокислительной конверсии в реакционных печах с загруженным в трубы

катализатором. Газопродуктовая смесь подвергать стадиям закалки (производства водяного пара), сепарации и абсорбции с целью выделения ароматических углеводородов. Наличие водорода в очищенном реакционном газе не позволяет его рециркуляцию (смещение равновесия в сторону реагентов), так как требует дорогостоящих методов выделения и концентрирования водорода. Таким образом, реакционный газ обогащенный водородом является побочным продуктом процесса и может подвергаться последующей утилизации другими методами.

Работа выполнена в соответствии с грантом №381 Правительства Российской Федерации для поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих научных ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования по теме: «Процесс алкилирования изобутана легкими олефинами на твердых катализаторах с применением реакционно-ректификационных технологий», договор №14.Z.50.31.0013, от 19.03.2014.

Литература:

- [1] К.В. Семикин, А.В. Куличков, Н.В. Лисицын, Н.В. Кузичкин. - Исследование нанесённых марганцевых катализаторов в процессе окислительной димеризации метана. - Журнал прикладной химии. – 2013. – №3. – С. 490-493
- [2] К.В. Семикин, А.В. Куличков, Н.В. Лисицын, Н.В. Кузичкин. - Влияние природы нанесенного марганцевого катализатора на селективность процесса окислительной димеризации метана. - Нефтепереработка и нефтехимия. – 2013. – №11. – С. 20-22

Гидропревращение высокоароматических отходов коксохимических производств на NiW-катализаторах, полученных *in situ*

Сизова И.А.¹, Петрухина Н.Н.¹, Панюкова Д.И.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

1 - ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

2 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

химический факультет, Москва

isizova@ips.ac.ru

В последние годы, интерес к технологиям получения жидких топлив из твердых горючих ископаемых продолжает расти, за счет более значительных мировых запасов угля в сравнении с запасами нефти и газа. Все существующие и разрабатываемые процессы получения синтетических топлив из твердых горючих ископаемых принято классифицировать на две группы: процессы прямого ожижения угля (DCL) и «непрямого» ожижения угля (ICL). Процессы первой группы предполагают гидрогенизационное каталитическое или некаталитическое ожижение угля под высоким давлением водорода. Вторая группа процессов предполагает газификацию твердых горючих ископаемых с последующей переработкой газа в процессе Фишера-Тропша.

Еще одним подходом к синтезу жидких топлив из твердых горючих ископаемых является термическая переработка угля в процессах пиролиза, коксования и полуккоксования. Целевым продуктом данного процесса является кокс, однако образуется жидкий побочный продукт – смола, выход которой не превышает 20 %. Получаемая смола содержит в достаточном количестве би- и полициклические ароматические углеводороды, что делает ее крайне привлекательным сырьем для получения нафтенowych высокоплотных авиационных топлив в процессах гидрирования. Смола коксования может быть переработана в топливо путем отделения высококипящего остатка и гидрооблагораживания дистиллята (гидрирования ароматических углеводородов и удаления гетероатомных соединений).

Наиболее широко применяются сульфидные CoMo, NiMo и NiW катализаторы, которые традиционно используются в нефтепереработке в процессах гидрообессеривания и гидродеароматизации. Активность катализаторов и устойчивость к ядам зависят от площади поверхности, размера пор, применяемого промотора, кислотности носителя. Катализаторы с узкими порами быстро дезактивируются в условиях гидрооблагораживания дистиллятов угольного происхождения вследствие отложения кокса. Закоксовывание снижает площадь поверхности катализатора, которая восстанавливается после регенерации. К другим важнейшим последствиям дезактивации, помимо снижения удельной площади поверхности, следует отнести агломерацию кристаллитов дисульфида молибдена и разрушение каталитически активной фазы Ni(Co)W(Mo)S.

Применение для гидропереработки смолы коксования реакторов с псевдоожиженным слоем катализатора или в сларри-режиме позволяет избежать локальных перегревов катализатора, а также упрощает выведение из системы отработанного катализатора и его частичную замену свежим. Таким подходом для переработки смолы может стать использование ненанесенных NiW и CoMo катализаторов, полученных *in situ* в сырье. Получение сульфидных катализаторов *in situ* путем разложения различных прекурсоров позволяет получить стабильные высокодисперсные наночастицы Ni(Co)W(Mo)S с высокоразвитой поверхностью.

СЗ СД-53

В работе было проведено исследование процесса гидродеароматизации и гидрообессеривания фракции смолы коксования (до 360 °С). Исследованы физико-химические характеристики: определен фракционный состав (метод имитированной дистилляции), общее содержание серы, общее содержание ароматических углеводородов, в том числе содержание моноциклических, бициклических и полициклических ароматических углеводородов (метод ВЭЖХ), а также качественный состав фракции смолы коксования методом хроматомасс-спектрометрии. Общее содержание ароматических углеводородов в исследуемой фракции смолы составило до 80 масс. %, из которых более 25 масс. % - полициклических ароматических углеводородов, общее содержание серы - 2700 ppm. Продукты гидрооблагораживания анализировали на содержание общей серы, содержание ароматических углеводородов определяли методом ВЭЖХ по ГОСТ Р ЕН 12916-06.

В качестве прекурсоров для NiWS катализаторов использовали органорастворимые соли: гексакарбонил вольфрама $W(CO)_6$ и 2-этилгексаноат никеля (II) $Ni(C_7H_{15}COO)_2$. Мольное отношение W/Ni составляло 1/2. Реакции гидропревращения проводили в стационарном реакторе при перемешивании, в температурном диапазоне 350 – 400 °С и давлении водорода 5-7 МПа. Для формирования активных в реакции гидрирования ароматических углеводородов сульфидов металлов сырье дополнительно осерняли 2,5 % элементной серы. Полученные катализаторы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Было показано, что оптимальной температурой гидрооблагораживания фракции смолы коксования является 380 °С. При проведении процесса в течение 8 часов и давлении водорода 7,0 МПа достигается снижение содержания полициклических ароматических углеводородов до 1,0 масс. %, и уменьшение содержания бициклических ароматических углеводородов более чем в 3 раза. Степень гидрообессеривания сырья в указанных условиях достигает 94 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (проекта) RFMEFI60716X0155).

Роль носителя и размерный эффект в каталитическом гидрировании валериановой кислоты на Ir и Ir-Re катализаторах

Демидова Ю.С.¹, Симонов М.Н.^{1,2}, Чикунов А.В.¹, Громов Н.В.¹, Симакова И.Л.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

simakova@catalysis.ru

Одним из способов снижения содержания кислорода является гидроконверсия соответствующих кислот в спирты [1]. Спирты находят широкое применение в промышленности, например, в качестве неионных поверхностно-активных веществ, эмульгаторов, смягчающих средств, загустителей в пищевой и косметической промышленности [2]. Кроме того, они выступают исходными интермедиатами для синтеза разнообразных соединений, например, алкиламинов и алкилсульфатов, а также используются в реакциях кросс-сочетания, таких как реакция Гербе-Марковникова, для синтеза разветвленных алканов. Традиционно используют медно-хромовые катализаторы, однако гидрирование карбоновых кислот в их присутствии требует относительно высоких температур (200-300°C) и давлений 20-30 МПа [3].

Цель настоящей работы – выяснение влияния природы металла (Ir, Re) и носителя (C, CeO₂, ZrO₂, Al₂O₃), а также размера наночастиц иридия, на активность и селективность образования спирта в процессе жидкофазного гидрирования валериановой кислоты (ВК) в пентанол (Рис. 1).

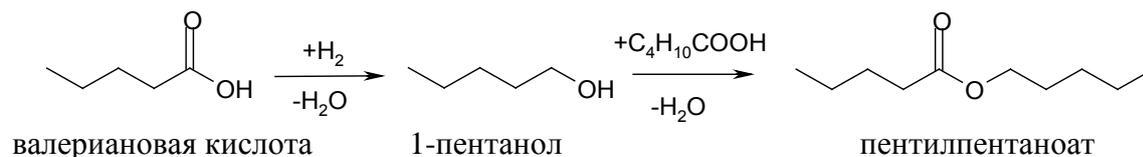


Рис. 1. Схема последовательного превращения ВК в пентанол и пентилпентаноат.

Катализатор 4% ReOx/Al₂O₃ синтезировали нанесением раствора HReO₄ на оксид алюминия с последующей сушкой и восстановлением в соответствии с данными ТПВ. Синтез биметаллических катализаторов 4% Ir/CeO₂, 4% Ir/ZrO₂, 4% Ir4%Re/CeO₂, 4% Ir4%Re/ZrO₂, 4% Ir4%Re/Al₂O₃, 4% Ir4%Re/C с атомным соотношением металлов VIII группы/рений = 1:1 проводили последовательным нанесением металлов из соответствующих прекурсоров. В качестве углеродного носителя использован мезопористый углеродный носитель Сибунит (Суд. = 358 м²/г, фракция 40-70 мкм).

Эксперименты по жидкофазному гидрированию ВК в декане проводили в автоклаве (150 мл) из нержавеющей стали с перемешиванием под давлением водорода 2,5 МПа при 180°C с автоматическим контролем за объемом поглощенного газа. Загрузка ВК – 0.875 ммоль, декана – 25 мл. Идентификацию конденсированных продуктов проводили методом ГХМС ZB-Wax 30 м x 0.25 мм x 0.25 мкм (VG-7070 GC/MS) и VF-5ms 30 x 0,25 мм (Agilent 5973N EI/PCI). Количественный анализ выполняли методом ГЖХ на хроматографе «Хромос ГХ-1000» с ПИД и кварцевой капиллярной колонкой BP20 (60 м/0,25 мм/0,25 мкм). Катализаторы были исследованы физико-химическими методами ПЭМ, РФЭС, ТПВ, РФА и рентгено флюоресцентным методом анализа РФЛА.

В результате исследований установлено, что в ходе каталитического гидрирования ВК образуется 1-пропанол, который является целевым продуктом реакции, а также в небольших количествах пентилпентаноат и пентан (Рис. 1).

Исследовано влияние природы носителя и условий реакции на конверсию ВК и селективность образования пентанола (Табл. 1). Показано, что в присутствии водорода все каталитические системы достаточно стабильны в условиях реакции, однако при увеличении времени реакции происходит небольшое уменьшение селективности, что указывает на дополнительное образование побочных продуктов. При модификации наиболее активных катализаторов Ir/ZrO₂ и Ir/Al₂O₃ сопоставимым количеством рения происходит заметное увеличение конверсии (в 4-5 раз) ПК с 4,1% до 14,7% и с 6,1% до 32%, соответственно (Табл. 1). При этом возрастает и селективность образования пентанола. Роль катионов рения, по-видимому, связана с увеличением оксифильности поверхности по отношению к карбонильным соединениям за счет взаимодействия Re^{δ+} с неподелённой электронной парой карбонильного кислорода, что обеспечивает более интенсивное протекание реакции. Интересно отметить, что катализаторы IrRe/Al₂O₃ и IrRe/C, существенно отличающиеся природой носителя, проявляют сопоставимую скорость превращения ВК и селективность образования пентанола. По-видимому, баланс кислотно-основных центров этих носителей после введения Re соответствует оптимальному для данной реакции, и взаимодействие металл-носитель имеет сопоставимый характер, оказывая незначительное влияние на реакционную способность ВК.

Табл. 1. Влияние катализатора на выход продуктов гидрирования валериановой кислоты (0.875 ммоль ВК, 25 мл декана, 480 мг катализатора, 180°C, P_{H₂} 2,5 МПа).

Катализатор	Конверсия ВК, %		Селективность образования пентанола, %	
	через 0.5 ч	через 1.5 ч	через 0.5 ч	через 1.5 ч
Re/Al ₂ O ₃	1.6	8.4	99.9	96.4
Ir/CeO ₂	2.3	5.9	91.0	74.3
Ir/ZrO ₂	4.1	6.8	91.3	82.8
Ir/Al ₂ O ₃	8.2	12.2	22.9	34.1
IrRe/ZrO ₂	14.7	42.9	93.6	89.8
IrRe/Al ₂ O ₃	32	74	98.9	95.9
IrRe/C	32	75	96.9	96.0

Согласно данным ГЖХ анализа конверсия ВК увеличивается в ряду Re/Al₂O₃ < Ir/CeO₂ < Ir/ZrO₂ < IrRe/ZrO₂ < IrRe/Al₂O₃ ~ IrRe/C. При этом селективность образования пентанола увеличивается в ряду Ir/Al₂O₃ < Ir/CeO₂ ~ Ir/ZrO₂ < IrRe/ZrO₂ < IrRe/Al₂O₃ ~ Re/Al₂O₃ ~ IrRe/C [4].

В присутствии одного из наиболее эффективных катализаторов IrRe/Al₂O₃ изучены размерный эффект и кинетические закономерности реакции.

Авторы благодарны сотрудникам ИК СО РАН за проведение исследований катализаторов к.ф.-м.н. Герасимову Е.Ю. (ПЭМ), к.х.н. Штерцер Н.В. (ТПВ), Краевской И.Л. (РФЛА), к.х.н. Просвиринову И.П. (РФЭС) и к.ф.-м.н. Черепановой С.В. (РФА).

Авторы признательны Российскому Фонду Фундаментальных Исследований грант № 15-03-09329 за финансовую поддержку работы.

Литература:

- [1] Harnos S., Onyestyak G., Klebert S., Stolcova M., Kaszonyi A., Valyon J. //Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis 2013. Vol. 110, P. 53–62.
- [2] Myers D. Surfactant science and technology. New York: John Wiley & Sons, 2005. 393 p.
- [3] Turek T., Trimm D.L., Cant N.W. //Catalysis Reviews 1994. Vol. 36, P. 645–683.
- [4] Симакова И.Л., Демидова Ю.С., Приходько С.А., Симонов М.Н., Шабалин А.Ю. //Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия 2016. Vol. 9, С. 1-11.

Межфазно-каталитическое воздействие на термолиз тяжелых и остаточных нефтепродуктов

Синицин С.А., Гаврилов Ю.В., Петров А.Ю.

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
sergeysinit@rambler.ru

Проблема рациональной переработки нефти в условиях ускоренного развития топливно-энергетического комплекса и нефтехимической промышленности стоит как никогда остро. Наиболее актуальной и приоритетной на перспективу задачей для отечественной нефтепереработки является дальнейшее повышение глубины переработки нефти. Поэтому одной из важнейших задач в области нефтепереработки является ее углубление, вовлечение в нее различных видов тяжелого и остаточного нефтяного сырья. Решение этой застарелой для России проблемы невозможно без разработки и внедрения в производство технологических процессов переработки тяжелых нефтяных остатков – мазутов, гудронов. В условиях постепенного истощения запасов традиционной нефти все большее значение приобретают резервы сырья, еще недавно мало привлекавшие добывающую промышленность, такие как тяжелые, сверхтяжелые и битуминозные нефти.

Для России в современных условиях особое значение приобретают малозатратные новые технологии, позволяющие эффективно использовать сырье в переработке нефти, обеспечивающие повышение качества и снижение энерго- и материалоемкости выпускаемой продукции. В последующие 5-10 лет эффективная схема нефтепереработки России должна обеспечить:

- производство 60-65% моторных топлив и порядка 10-12% сырья для нефтехимии при глубине переработки нефти 80-85%; мазут в балансе котельно-печного топлива должен быть заменен природным газом, углем и др.;
- повышение качества моторных топлив с точки зрения снижения экологической нагрузки при эксплуатации автотранспорта;
- квалифицированное использование нефтезаводских газов, которые в настоящее время в основном сжигаются в факелах.

Самостоятельная переработка тяжелых нефтяных остатков определяется оптимальным сочетанием двух типов процессов: гидрогенизационными процессами конверсии и дегидрогенизационными. Если в качестве исходных тяжелых нефтяных фракций перерабатываются остатки перегонки (мазуты) или вакуумной перегонки нефти (гудроны), содержащие азот (доли процента), а также ванадий и никель (0,01-0,001 %), прямая гидрогенизационная переработка их в моторные топлива затруднена, вследствие необратимого отравления катализаторов этими элементами. Асфальтены и смолы в силу их высокой термической реакционной способности обладают повышенной коксуемостью, что также приводит к снижению активности катализаторов и требует создания мощных систем регенерации катализатора. Использование традиционных процессов нефтепереработки – глубокой вакуумной перегонки, гидроочистки, каталитического крекинга, легкого гидрокрекинга дистиллятных фракций – позволяет достичь глубины переработки нефти, соответствующей потенциальному содержанию дистиллятных фракций, т.е. не выше 70-75%, при этом, чем глубже переработка нефти, тем сложнее переработка остатков. Комплекс процессов на российских нефтеперерабатывающих заводах при переработке нефтей с содержанием серы 2-2,5% не позволяет организовать на базе получаемых мазутов и гудронов производство экологически чистого котельного топлива с содержанием серы менее 1%.

Задача обеспечения высококачественными моторными топливами и смазочными материалами может быть решена внедрением новых нетрадиционных энергосберегающих технологий, обеспечивающих при небольших капитальных затратах комплексную переработку тяжелых остатков (мазатов и гудронов, тяжелых нефтей).

Для эффективного решения стратегических нефтеперерабатывающей промышленности (углубление переработки нефти без значительных капитальных затрат, получение нефтепродуктов со специфическими свойствами) необходимо принимать во внимание особенности молекулярного или коллоидно-дисперсного строения нефтяных систем. В последнее время для интенсификации процессов термолиза, в которых мало выражены поверхностные явления, стали применять искусственно вводимые в систему поверхности. Общим для таких процессов независимо от их типа является единство физических (формирование развитой активной поверхности) и химических (изменение структуры молекулы) стадий, приводящих к изменению выхода и качества конечных нефтепродуктов.

В своей работе мы использовали каталитические системы на основе углеродных нановолокон в качестве катализатора процессов термолиза, гидрокрекинга и гидроочистки нефтепродуктов. Углеродные нановолокна получали каталитическим пиролизом углеводородных газов. Полученный материал является агрегатом углеродных нановолокон и многослойных нанотрубок. Размер частиц варьируется от 3-5 до 10-30 мкм. Столь малые размеры частиц, которые при диспергировании в жидкой среде уменьшаются до десятков и сотен нанометров, оказывает непосредственное влияние на нефтяные дисперсные системы. Отдельные нановолокна и нанотрубки, а также их сростки создают ближний и дальний порядок в дисперсионной среде. Дефекты поверхности углеродного наноматериала играют роль активных центров, которые будут способствовать протеканию процесса термолиза. Углеродный материал не боится отложений кокса на поверхности так как поверхность материала велика (несколько сотен м²). Отложения углерода на поверхности частиц представляют собой структурированный углерод, который не снижает активности катализатора.

Частицы наноуглерода достаточно мелкие, их общая поверхность значительно, по крайней мере, на несколько порядков превышает поверхность стенок реактора. Это обеспечивает эффективную адсорбцию асфальтенов на поверхности частиц с последующим превращением их в кокс.

Переработка тяжелого нефтяного сырья в каталитических процессах осложняется осаждением кокса на катализаторах. Связи с этим полезно проследить, какой полезный опыт может принести использование теории регулируемых фазовых переходов для снижения этого негативного явления. Принципиально снижение коксоотложений или полное его удаление с поверхности аппаратов может быть достигнуто регулированием межмолекулярных взаимодействий в реакционной среде различными внешними воздействиями. Предлагаемый каталитический комплекс позволяет решить данную проблему.

На базе проводимых исследований можно разработать новую технологию, которая позволит решить проблемы, возникающие при переработке тяжелых остатков. При этом такая технология не требует специальной технологически сложной и дорогостоящей подготовки сырья (деасфальтизации и деметаллизации). Будет способна перерабатывать любое нефтяное сырье, в том числе тяжелые рециркуляты термических и каталитических процессов. Может быть реализована на промышленных установках термокрекинга в сравнительно мягких условиях, что позволит резко снизить капитальные и эксплуатационные затраты.

Получение водорода путем каталитического водяного риформинга сахарных спиртов: разработка технологической схемы процесса и техно-экономический анализ

Сладковская Е.В.¹, Сладковский Д.А.¹, Мурзин Д.Ю.²

1 - Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет) СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург

2 - Åbo Akademi University, Турку, Финляндия
manuylova.lena@gmail.com

В настоящее время проводится множество исследований по получению водорода из возобновляемого сырья. Одним из таких процессов является водяной риформинг сахарных спиртов, который характеризуется менее жесткими условиями (225-250°C, 30-50 бар) по сравнению с традиционным способом получения водорода паровой конверсией метана в условиях высоких температур (800-900°C).

Настоящее исследование посвящено синтезу оптимальной технологической схемы и технико-экономическому анализу водяного риформинга сорбитола на платиносодержащих катализаторах. Расчеты выполнены для процесса производства 500 кг/ч водорода в рамках разработанной в программе Aspen HYSYS модели. Отличительная особенность моделирования реактора водяного риформинга состоит в расчете фазового равновесия «жидкость-пар» и в использовании сложной схемы превращения, учитывающей образование газообразных углеводородов C₁-C₆ и ряда органических соединений в жидкой фазе. Базой для модели были экспериментальные данные, полученные в Университете Або Академи на катализаторе 1%Pt/Al₂O₃.

По результатам анализа модели технологического процесса предложен ряд модификаций схем водяного риформинга, связанных с рециркуляцией горячей воды (горячей сепарацией) и производством водяного пара среднего давления путем охлаждения газопродуктовой смеси, выходящей из реактора (рис). Это позволяет значительно сократить операционные затраты на топливо и электроэнергию. При этом обеспечение температурного режима реакции полностью осуществляется за счет сжигания побочных продуктов реакции – углеводородов C₁-C₆.

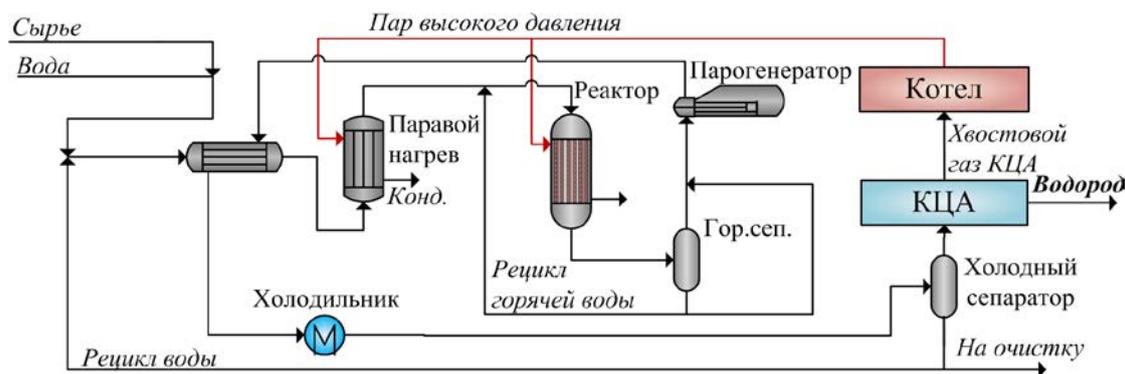


Рисунок – Технологическая схема водяного риформинга сорбитола

Себестоимость получения водорода составила 9,4 \$/кг, при этом существенная часть затрат (86%) приходится на долю сырья. В исследовании также рассмотрено влияние активности, селективности катализаторов, процессов массопереноса, и рассмотрены возможные пути повышения экономических показателей процесса водяного риформинга сахарных спиртов.

Работа выполнена в рамках гранта Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях ВПО (договор № 14.Z.50.31.0013).

Снижение ресурсопотребления в процессе гидроочистки тяжелых нефтяных фракций

Смирнова Д.А., Семенова О.И., Кузичкин Н.В.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет), Санкт-Петербург
dasha.smir@gmail.com*

Процесс глубокой гидроочистки вакуумных погонов в неподвижном слое катализатора характеризуется жесткими рабочими условиями, что приводит к высоким удельным энергозатратам и требует значительных капиталовложений, поэтому в настоящее время актуальны исследования, направленные на разработку альтернативных методов повышения качества тяжелых нефтяных фракций. Одно из перспективных направлений - предварительная экстракционная очистка сырья перед подачей в реакторы гидроочистки. В представленной работе исследован процесс селективного извлечения гетероатомных и ароматических соединений из фракции вакуумного газойля.

Для исследования предварительной экстракционной очистки вакуумного газойля в качестве растворителей были выбраны диметилформамид (ДМФА), N-метилпирролидон (NMP), а также смесь N-метилпирролидона и этиленгликоля.

В целях выявления оптимальной кратности растворителя к сырью и выбора оптимального растворителя проведена серия экспериментов селективной очистки с последующим анализом продуктов. Селективная очистка вакуумного газойля проводилась на лабораторной установке, состоящей из цилиндрического стеклянного экстрактора, перемешивающего устройства и термостата, снабженного насосом для обеспечения циркуляции теплоносителя в рубашке экстрактора. Показано, что с увеличением соотношения растворитель : сырье снижаются плотность, содержание серы и азота в рафинате по сравнению с сырьем.; также выявлено, что диметилформамид несколько уступает по эффективности N-метилпирролидону.

Исходя из полученных результатов, многоступенчатую экстракцию проводили в системе термостатированных воронок по схеме четырехступенчатого противоточного процесса, моделирующего работу экстрактора, при соотношении 99% N-метилпирролидон и 1% воды к сырью 2/1 при температуре 60°C. Наличие воды в экстракционной системе увеличивает селективность по отношению к аренам и, кроме того, при регенерации N-метилпирролидона с водяным паром в растворителе всегда будет содержаться некоторое количество воды.

Установлено, что экстракция вакуумного газойля N-метилпирролидоном позволяет значительно уменьшить содержание серы и азота в сырье и проводить гидроочистку при более мягких условиях. Степень обессеривания рафината по сравнению с вакуумным погоном увеличилась от 90 % до 95 %. Содержание серы в гидрогенизате газойля составило 0,14 % (до гидроочистки 1,3974%), а в гидрогенизате рафината 0,044% (в исходном рафинате 0,8774 %) в пересчете на исходное сырье [1].

Работа выполнена в соответствии с грантом №381 Правительства Российской Федерации для поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих научных ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования по теме: «Процесс алкилирования изобутана легкими олефинами на твердых катализаторах с применением реакционно-ректификационных технологий», договор №14.Z.50.31.0013, от 19.03.2014.

Литература:

[1] Семенова О.И., Кузичкин Н.В., Гайле А.А., Смирнова Д.А. // Сборник трудов международной конференции «Инновационные процессы в химии, нефтехимии и нефтепереработке». 2016. С. 10

Особенности фазовых превращений и каталитических свойств молибдатов меди различного состава

Солтыс Е.В., Харламова Т.С.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск
evgenia.soltys@mail.ru

Молибдаты меди находят применение во многих областях промышленности в качестве лазеров, датчиков температуры и давления. В ряде работ была показана высокая каталитическая активность молибдатов меди состава CuMoO_4 в реакциях окисления сажи [1, 2], $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ [3], пропилена и бутилена [4]. В то же время каталитические свойства молибдата меди состава $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$, а также сложных оксидов на основе меди и молибдена в более низких степенях окисления мало изучены. Остается также неясным вопрос о природе активных центров сложных оксидов на основе меди и молибдена, индивидуальные оксиды которых также проявляют каталитическую активность в окислительно-восстановительных реакциях.

Целью данной работы явилось изучение фазовых и структурных превращений молибдатов меди CuMoO_4 и $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ в различных окислительных и восстановительных атмосферах, а также их каталитических свойств в модельных реакциях окисления сажи и СО.

Образцы молибдатов меди $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и CuMoO_4 были синтезированы методами соосаждения и золь-гель синтеза, соответственно. Полученные образцы исследовали с помощью РФА, температурно-программированного восстановления водородом (H_2 -ТПВ), СО (СО-ТПВ) и углеродом в потоке азота (С-ТПВ). Каталитические свойства молибдатов меди были изучены в реакциях окисления сажи с использованием синхронного термического анализа (СТА) и окисления СО в температурно-программированном режиме с использованием масс-спектрометрического анализа.

Исследования окислительно-восстановительных свойств $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и CuMoO_4 методами температурно-программированного восстановления позволили выявить особенности их фазовых и структурных превращений при обработках в различных восстановительных атмосферах. По данным ТПВ экспериментов, восстановление обоих молибдатов меди протекает ступенчато до образования Cu и Mo , однако отличается температурами восстановления и составом промежуточных соединений. В интервале температур 25-700°C, восстановление $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ водородом протекает до Cu и MoO_2 при температурах ниже 410°C и сопровождается последовательным образованием промежуточных фаз $\text{Cu}^{\text{II}}_{2.07}\text{Cu}^{\text{I}}_{0.93}\text{Mo}_2\text{O}_{8.54}$, $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$. В случае CuMoO_4 восстановление водородом также протекает до Cu и MoO_2 , но наблюдается при более высоких температурах и сопровождается образованием промежуточной фазы $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$.

В присутствии СО в интервале температур 25-700°C образование Cu и MoO_2 не наблюдается, процесс ограничивается образованием промежуточных продуктов восстановления. В случае восстановления молибдатов меди углеродом в потоке азота, восстановление $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ также начинается при более низких температурах, однако в изученном интервале температур ограничивается, главным образом, образованием $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$. Восстановление CuMoO_4 происходит при более высоких температурах и приводит к образованию смеси MoO_2 , Cu с примесью $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$.

Исследование каталитических свойств молибдатов меди в ходе реакции окисления СО (Рис. 1) показало, что активность образцов молибдатов меди различного состава существенно отличается. Относительно высокую каталитическую активность в данной реакции при температурах выше 250°C проявил образец $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$. Полученные данные коррелирует с образованием, согласно данным СО-ТПВ, фаз $\text{Cu}^{\text{II}}_{3-x}\text{Cu}^{\text{I}}_x\text{Mo}_2\text{O}_{9-x/2}$

и $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$, содержащих Cu(I) . Активность CuMoO_4 в реакции окисления CO наблюдается лишь при температурах выше 450°C и также коррелирует с образованием фаз молибдатов меди (I) – $\text{Cu}_6\text{Mo}_5\text{O}_{18}$ или $\text{Cu}_4\text{Mo}_5\text{O}_{17}$.

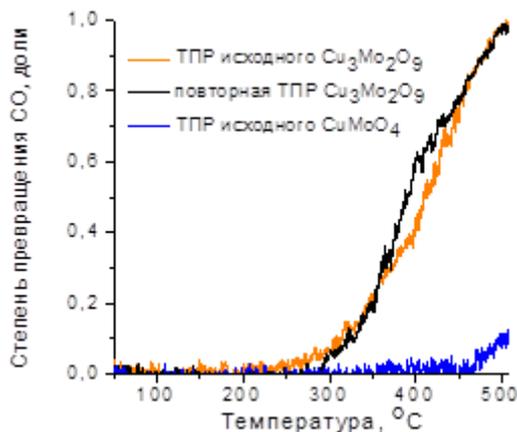


Рис.1 - Зависимость степени превращения CO от температуры для молибдатов меди $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и CuMoO_4

Результаты исследования каталитической активности молибдатов меди в окислении сажи показали, что оба образца понижают температуру начала реакции горения сажи (Рис. 2). При этом, в отличие от окисления CO , горение сажи в присутствии $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и CuMoO_4 наблюдается в одной и той же области температур. При этом реакция окисления сажи на обоих образцах становится заметной при температурах ниже температуры начала их восстановления сажей в схожих условиях, что может быть связано с протеканием реакций окисления CO и сажи с участием различных активных центров.

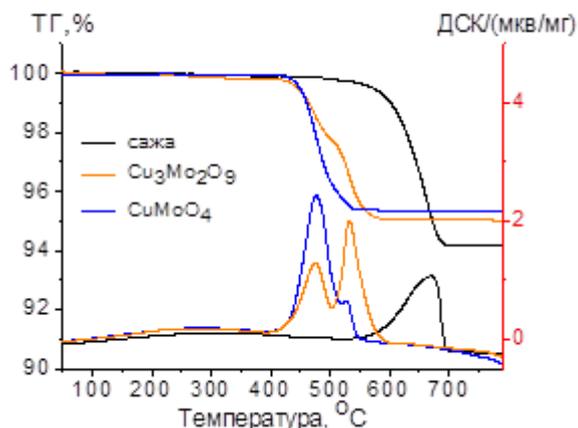


Рис. 2 – Данные СТА горения сажи без катализатора и в присутствии молибдатов меди $\text{Cu}_3\text{Mo}_2\text{O}_9$ и CuMoO_4

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «Научный фонд им. Д.И. Менделеева Томского государственного университета» в 2015-2016 гг.

Литература:

- [1] Chigrin P.G., Lebukhova N.V., Ustinov A.Y.// *Kinetics and Catalysis*. 2013. V. 54. № 1. P. 76
- [2] Chu W.G., Wang H.F., Guo Y.J., Zhang L.N., Han Z.H., Li Q.Q., Fan S.S.// *Inorganic Chemistry*. 2009. V. 48. № 3. P. 1243
- [3] Devulapelli V.G., Sahle-Demessie E.// *Applied Catalysis A: General*. 2008. V. 348. № 1. P. 86
- [4] Maggiore R., Galvagno S., Bart J.C.J., Giannetto A., Toscano G.// *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. V. 132. № 1. P. 85

Исследование неокислительной конверсии метана на модифицированных цеолитных катализаторах

Степанов А.А., Коробицына Л.Л., Восмеригов А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии нефти СО РАН, Томск

stepanov153@yandex.ru

Процесс неокислительной конверсии метана представляет большой интерес для переработки природного и попутного нефтяного газов в ароматические углеводороды. Наибольшую активность в данном процессе проявляет Мо-содержащий цеолитный катализатор [1]. Повышение активности и времени стабильной работы катализатора неокислительной конверсии метана имеет важное значение. В настоящей работе изучен неокислительный процесс превращения метана в ароматические соединения в присутствии комбинированных каталитических систем, приготовленных на основе цеолитов, модифицированных Мо и Ga.

Для приготовления катализаторов был использован высококремнеземный цеолит типа ZSM-5. Катализатор Мо/ZSM-5 готовили методом твердофазного синтеза путем механического смешения H-формы цеолита с силикатным модулем 40 и наноразмерного порошка молибдена, полученного электровзрывным способом, а катализатор Ga/ZSM-5 получали методом изоморфного замещения на стадии гидротермального синтеза цеолита. Процесс конверсии метана изучали на лабораторной установке с использованием кварцевого реактора проточного типа при атмосферном давлении, температуре 750 °С и объемных скоростях подачи метана 500 и 1000 ч⁻¹. Продукты реакции анализировали методом газовой хроматографии.

Исследования влияния объемной скорости подачи исходного сырья показали, что ее снижение приводит к повышению степени конверсии метана на катализаторе Мо/ZSM-5 и увеличению времени его стабильной работы. Так, конверсия метана после 180 мин реакции составляет 4,7 и 8,9 % при объемных скоростях его подачи 1000 и 500 ч⁻¹, соответственно. При дальнейшем увеличении времени реакции наблюдается значительное снижение конверсии метана при обеих скоростях его подачи. Однако, наибольшее уменьшение конверсии метана за время реакции 380 мин происходит при объемной скорости 1000 ч⁻¹ – конверсия составляет 0,7 %, в то время как при объемной скорости 500 ч⁻¹ – 2,7 %.

Исследования по превращению метана в ароматические углеводороды на комбинированных катализаторах проводились при объемной скорости его подачи 500 ч⁻¹. Установлено, что наибольшее превращение метана происходит при послойной загрузке в реактор двух различных катализаторов – Мо/ZSM-5 и Ga/ZSM-5 (рис. 1).

Вначале процесса, проходя через первый слой катализатора – образец Мо/ZSM-5, метан превращается в этан, этилен, бензол и нафталин, при этом следующий слой катализатора – образец Ga/ZSM-5, практически не участвует в превращениях метана и промежуточных продуктов реакции. В ходе реакции происходит снижение активности катализатора Мо/ZSM-5, в результате зауглероживания его поверхности, что приводит к заметному увеличению образования на нем этилена. При прохождении этилена через второй слой катализатора (Ga/ZSM-5) происходит его превращение в ароматические углеводороды, что способствует сохранению более высокого выхода целевого продукта в течение более продолжительного времени работы двухслойной системы по сравнению с использованием только одного катализатора Мо/ZSM-5 (рис. 2).

СЗ СД-59

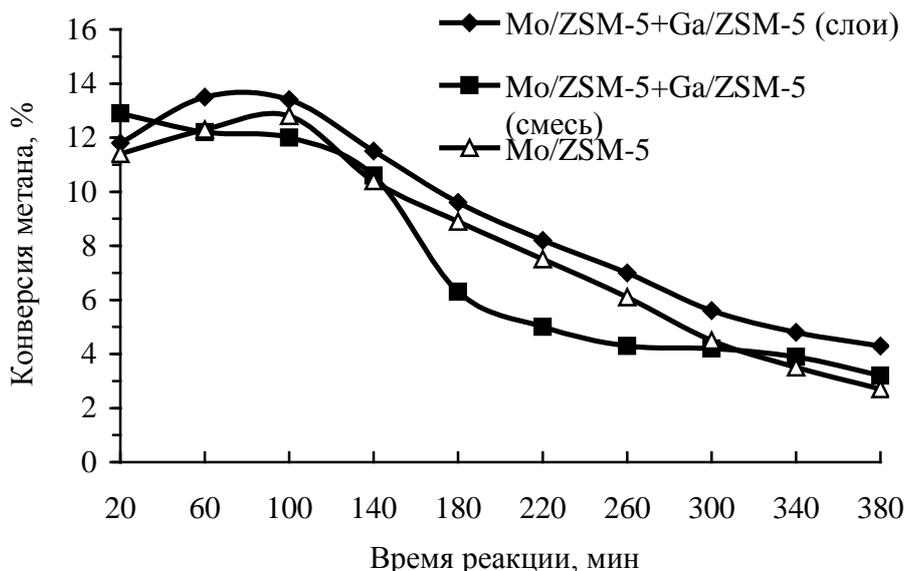


Рисунок 1 – Зависимость превращения метана от времени реакции на модифицированных цеолитных катализаторах

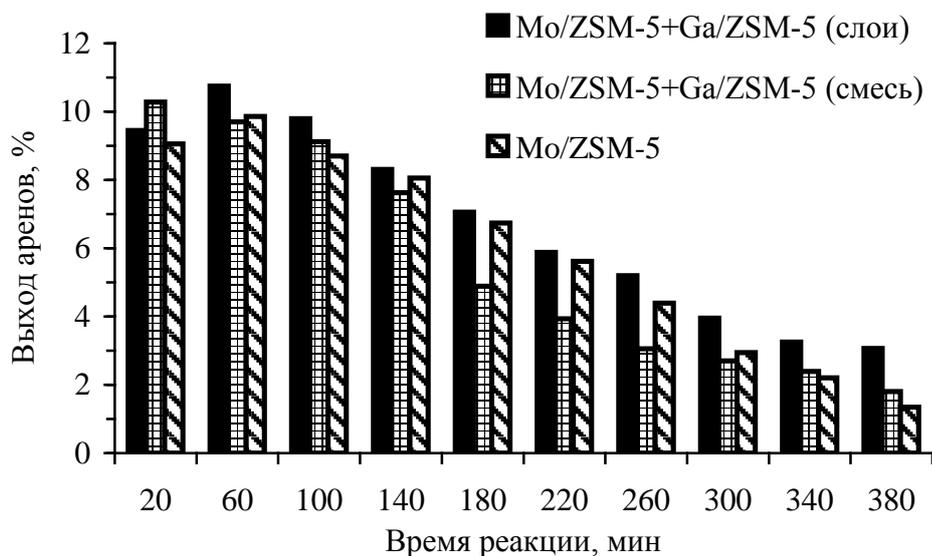


Рисунок 2 – Зависимость выхода ароматических продуктов от времени реакции на модифицированных цеолитных катализаторах

При загрузке в реактор образца, полученного механическим смешением катализаторов Mo/ZSM-5 и Ga/ZSM-5, наблюдается уменьшение конверсии метана и выхода ароматических углеводородов по сравнению с послойной загрузкой этих образцов, в то же время эти показатели несколько выше в конце процесса, чем для катализатора Mo/ZSM-5, что свидетельствует об участии катализатора Ga/ZSM-5 в реакции ароматизации этилена (рис. 2).

Таким образом, сочетание двух различных катализаторов в одном реакторе повышает конверсию метана и выход ароматических углеводородов, а также увеличивает время их совместной стабильной работы в процессе неокислительной конверсии метана.

Литература:

[1] Wang L., Tao L., Xie M., Xu G. // Catal. Lett. 1993. V. 21. № 1. P. 35.

Фотокаталитические свойства анодированного порошкового сплава Ti-40вес.%Al

Степанова К.В.¹, Яковлева Н.М.¹, Кокатев А.Н.¹, Петтерссон Х.²

1 - *Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск*

2 - *Университет г. Хальмитад, Хальмитад, Швеция*

lady.cristin4ik@yandex.ru

В настоящее время интересным объектом для изучения являются нанотрубчатые анодные оксиды титана (НТАОТ), которые имеют высокие значения площади поверхности, а варьируя условия анодирования можно добиться формирования пленок с заданным наноразмерным диаметром трубок и толщиной. Известно [1], что термообработка НТАОТ на воздухе в зависимости от температуры отжига приводит к образованию кристаллических модификаций TiO_2 – анатаза и/или рутила (α - TiO_2 и r - TiO_2). Однако, аморфные НТАОТ имеют плохой фотоотклик и очень низкий КПД преобразования солнечной энергии в электрическую, поскольку большинство электронов не достигают подложки, рекомбинируя с дырками на дефектах внутри трубок. В соответствии с [1], преобразование аморфных оксидов титана в кристаллический анатаз при сохранении нанотрубчатого строения должно привести к улучшению фотокаталитической активности НТАОТ. Использование нанотрубчатых анодных оксидных пленок (АОП) на титане в качестве основы каталитически активных наноматериалов сдерживается их низкими механическими свойствами.

Весьма перспективно использование образцов из спеченных порошков TiAl. Дальнейшая модификация поверхности микрочастиц порошка анодированием, приводящая к росту наноструктурированной оксидной пленки, должна увеличить удельную поверхность, а соответственно, улучшить каталитическую активность, а также жаростойкость и жаропрочность материала. В работе [2] показано, что при особых условиях анодирования спеченного порошка сплава Ti-40вес.%Al могут быть получены самоорганизованные нанопористые анодные оксидные пленки с эффективным диаметром пор порядка 60–80 нм. Поскольку нанопористые оксидные пленки на TiAl включают наряду с Al_2O_3 также и TiO_2 , то изучение процесса их кристаллизации может оказаться перспективным для получения новых фотокаталитических наноматериалов.

Целью работы являлось изучение влияния отжига на оптические и фотокаталитические свойства нанопористых анодно-оксидных пленок на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al.

Объектами исследования являлись АОП, сформированные в $C_2O_2H_6+0.25\%NH_4F$ при $U_a=60$ В, 30 мин и в $10\%H_2SO_4+0.15\%HF$ при $j_a=0.2$ мА/см² в течение 85 мин, а также отделенные НТАОТ, полученные анодированием в $C_2O_2H_6+0.25\%NH_4F$ при $U_a=60$ В, 23 ч. Отжиг проводился как в вакууме (10^{-4} мм.рт.ст.), так и на воздухе при температуре $T=1093$ К в течение $t=30$ мин. Температура отжига была выбрана в соответствии с величиной температуры кристаллизации алюмооксидной компоненты АОП и необходимостью сохранения нанопористой структуры [3].

Оценка ширины запрещенной зоны титаноксидной компоненты АОП на сплаве Ti-40вес.%Al до и после термической обработки проводилась методом оптической спектроскопии. Регистрировали зависимости оптической плотности от длины волны в интервале от 320 до 600 нм, а затем по краю собственного поглощения (λ_K) рассчитывали ширину запрещенной зоны E_g . Качественную оценку фотокаталитических свойств образцов после отжига осуществляли с помощью специально разработанной установки с применением оптического спектрофотометра

ПЭ-5300ВИ в модельной реакции разложения метилового оранжевого под действием УФ и видимого излучения.

Результаты оценки оптической ширины запрещенной зоны (E_g) титанооксидной компоненты АОП, сформированных на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al до и после термообработки показывают уменьшение E_g для аморфного оксида ($\lambda_k \sim 495$ нм, $E_g = 2.5$ эВ), по сравнению с характерным для НТАОТ ($E_g \sim 3.4$ эВ). Данный результат может быть объяснен наличием свободных состояний в запрещенной зоне аморфного Al_2O_3 , связанных с кислородными вакансиями, ловушками электронов и дырок, присутствие которых способствует активации дополнительных межзонных переходов электронов и дырок и приводит к сдвигу спектрального интервала поглощения в видимую область.

Установлено, что фотокаталитическая активность отожженных на воздухе АОП должна проявляться при облучении электромагнитным излучением с $\lambda \approx (450 \pm 10)$ нм, а отожженных в вакууме – $\lambda \approx (560 \pm 15)$ нм, что соответствует синей и желтой области видимой части спектра. Причиной выявленной тенденции увеличения ширины запрещенной зоны после отжига на воздухе ($E_g = 2.8$ эВ) может быть кристаллизация аморфного оксида алюминия ($E_g = 7.3$ эВ) с образованием фаз α - и γ - Al_2O_3 ($E_g = 8.6$ и 7.8 эВ, соответственно), что снижает вероятность межзонных переходов. Определенное влияние на величину оптической ширины запрещенной зоны должно оказывать и присутствие следов фаз Al_2TiO_5 и Ti_2O_3 ($E_g = 3.6$ и 0.13 эВ, соответственно). Уменьшение значения E_g до 2.2 эВ после отжига в вакууме по всей видимости объясняется присутствием в составе АОП фаз Ti_2O_3 и TiO , имеющих меньшую ширину запрещенной зоны, чем TiO_2 . При исследовании отделенных от подложки отожженных НТАОТ выявлена тенденция к уменьшению величины E_g для АОТ, отожженных как в вакууме ($E_g \sim 2.5$ эВ), так и на воздухе ($E_g \sim 3.3$ эВ), по сравнению с аморфным состоянием, что объясняется фазовым составом: в первом случае – α - TiO_2 и совокупность фаз TiO , Ti_2O_3 и Ti_3O_5 ; во втором – p - TiO_2 .

При оценке фотокаталитической активности термически модифицированных АОП порошкового сплава Ti-40вес.%Al впервые показано, что после отжига наблюдается устойчивая тенденция к уменьшению исходной концентрации метилового оранжевого, как при засветке в УФ, так и в видимом диапазоне.

Таким образом, впервые установлено, что гетерогенный оксид, сформированный на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al, в аморфном состоянии характеризуется величиной ширины запрещенной зоны $E_g \sim 2.5$ эВ, в отличие от аморфного НТАОТ ($E_g \sim 3.4$ эВ), что вызывает, соответственно, расширение спектрального диапазона фотокаталитической активности данных пленок до видимой области спектра. Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейшего исследования АОП на порошковом сплаве Ti-40вес.%Al и создания на их основе новых фотокаталитически активных наноматериалов.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического развития ПетрГУ по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012-2016 г.

Литература:

- [1] Ghicov A., Schmuki P. // Chem. Commun. 2009. P. 2791.
- [2] Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. // Уч. зап. ПетрГУ. 2015. Т. 147. № 2. С. 81.
- [3] Степанова К.В., Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. № 9. С. 54.

Эффект растворителя в каталитическом восстановлении карбоксильной группы высших кислот

Степачёва А.А., Мигунова Е.С., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М.

Тверской государственной технической университет, Тверь
a.a.stepacheva@mail.ru

Одной из основных задач современной химической и нефтехимической промышленности является производство высших спиртов с числом углеродных атомов C_6 – C_{20} , содержащих от одной до трех гидроксильных групп [1]. Эти спирты широко используются в качестве растворителей, экстрагентов, лубрикантов, а так же в фармацевтической, косметической, медицинской и парфюмерной промышленности. Жирные спирты так же являются полупродуктами синтеза большого числа химикатов. Более 95% всех производимых на данный момент спиртов используются в виде производных [2]. В настоящее время высшие спирты производит главным образом нефтехимическая промышленность путем окисления углеводородов, полученных из нефти [3].

Один из альтернативных путей получения жирных спиртов с числом углеродных атомов C_{12} – C_{22} – переработка натурального сырья, в частности, триглицеридов, путем их каталитического восстановления [1]. Гетерогенное гидрирование жирных кислот и их производных, как правило, проводят при высоком давлении и высоком соотношении водород-субстрат в связи с низкой растворимостью водорода в жидкой фазе. Поэтому подбор растворителя, позволяющего получить высокий выход целевых жирных спиртов, является основной задачей исследователей.

Каталитическое гидрирование стеариновой кислоты (98%, ХимМедСервис, Россия) проводилось в стальном шестиячеечном реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, USA) при следующих условиях: температура – 150 °С, парциальное давление водорода – 3 МПа, масса катализатора – 0.1 г, начальная концентрация стеариновой кислоты – 1 моль/л. В качестве катализаторов использовались палладийсодержащие системы 1%-Pd/СПС(MN-270), синтезированный методом пропитки по влагоемкости. В процессе изучалось влияние следующих растворителей на выход целевого продукта – стеарилового спирта: гексан, циклогексан, толуол, додекан.

Жидкая фаза анализировалась методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с помощью газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Было проведено некаталитическое и каталитическое гидрирование стеариновой кислоты. Общая продолжительность процесса составляла 3 часа во всех случаях. Состав жидкой фазы в зависимости от использованного растворителя представлен в Таблице 1.

Таблица 1 – Состав жидкой фазы после 3 часов эксперимента

Растворитель	Некаталитический процесс				В присутствии 1%-Pd/СПС(MN-270)			
	СК, %	СА, %	СС, %	C_{18} , %	СК, %	СА, %	СС, %	C_{18} , %
Гексан	-	71.84	25.05	3.11	-	-	97.82	2.18
Циклогексан	-	78.37	11.22	10.41	-	-	78.53	21.47
Толуол	-	76.74	16.83	6.49	-	-	99.13	0.87
Додекан	12.42	76.21	8.74	2.63	5.67	4.52	72.13	17.68

*СК – стеариновая кислота, СА – стеариновый альдегид, СС – стеариловый спирт, C_{18} – октадекан.

СЗ СД-61

При некаталитическом гидрировании основным продуктом реакции являлся стеариновый альдегид, образующийся вследствие частичного восстановления карбоксильной группы субстрата. Более низкая конверсия стеариновой кислоты в присутствии додекана в качестве растворителя может быть вызвана его высокой вязкостью по сравнению с другими растворителями. В случае использования циклогексана селективность по целевому продукту падает, так как увеличивается выход углеводорода C18.

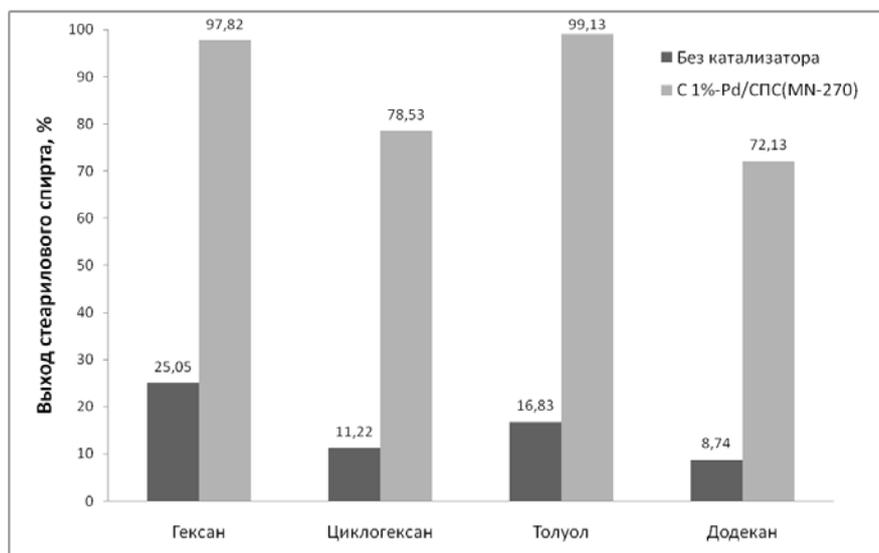


Рисунок 1 – Выход стеарилового спирта в зависимости от используемого растворителя

Сравнение выхода стеарилового спирта в каталитическом и некаталитическом процессе в зависимости от растворителя представлено на рисунке 1. Присутствие катализатора увеличивает скорость образования целевого продукта, позволяя увеличить его выход более, чем в 4 раза. Причем использование гексана и толуола в качестве растворителей увеличивает выход стеарилового спирта в 1,2 раза по сравнению с циклогексаном и додеканом.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект 16-08-00041.

Литература:

- [1] S.M. Mudge // Royal Society of Chemistry. Cambridge. UK. 2008. 152 p.
- [2] K. Noweck // Ullman's encyclopedia of industrial chemistry. 2012. Vol. 14. P.117.
- [3] Rios L.A., Restrepo G.M., Valencia S.H., Franco A.C., Echeverri D.A.Z. // Scientia et Technica Ano XII. 2006. Vol. 31. P. 221.

Катионная полимеризация изопрена под действием высокоэффективных титановых каталитических систем

Стоцкая О.А., Саблина Н.А., Розенцвет В.А.

Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти
stockaya_olesya@mail.ru

Полимеры и сополимеры изопрена, синтезируемые методами стереоспецифической и анионной полимеризации, широко используются в промышленности при производстве шин и резинотехнических изделий. Значительно меньшее внимание уделялось катионной полимеризации изопрена. Это связано со сложностью управления процессом катионной полимеризации этого мономера и отсутствием эффективных методов регулирования молекулярных характеристик получаемого полимера. В последнее время в литературе появилось значительное количество публикаций, посвященных изучению закономерностей процесса катионной полимеризации изопрена. Повышенный интерес к данной тематике связан с разработкой эффективных методов синтеза полностью растворимых полимеров изопрена с заданными молекулярными параметрами. С практической точки зрения, такие полимеры являются перспективными пластификаторами резиновых смесей при производстве шин, компонентами пленкообразующих и герметизирующих композиций.

В настоящей работе подробно изучены закономерности катионной полимеризации изопрена в присутствии двух каталитических систем (к.с.): $TiCl_4$ -трет-бутилхлорид (к.с. №1) и $TiCl_4$ -трифторуксусная кислота (к.с. №2). Установлено, что процесс полимеризации изопрена под действием к.с. №1 имеет стационарный характер и характеризуется первым порядком реакции по мономеру. Это позволяет достигать практически полной конверсии мономера за технологически приемлемое время. Напротив, процесс полимеризации изопрена под действием к.с. №2 имеет нестационарный характер. Наиболее высокая скорость полимеризации наблюдается на начальном участке кинетической кривой, при этом с ростом конверсии мономера скорость процесса уменьшается. Такое различие предположительно связано с регенерации активных центров полимеризации в ходе реакции передачи растущей цепи на трет-бутилхлорид при полимеризации изопрена под действием к.с. №1.

Во всех случаях, независимо от условий полимеризации, с ростом степени превращения мономера значения средних молекулярных масс и полидисперсности полимера возрастают, что связано с формированием в составе полимера высокомолекулярной разветвленной фракции. Выявлены зависимости молекулярных характеристик полиизопрена от температуры полимеризации и соотношения компонентов в каталитических системах. Это позволяет синтезировать полностью растворимые полимеры изопрена с заданными молекулярными параметрами.

Анализ углеродных ЯМР спектров полиизопрена свидетельствует о том, что синтезированные полимеры изопрена характеризуются пониженной ненасыщенностью (50-85 мол.% от теоретической). Ненасыщенная часть полимерной цепи состоит из 93-95 мол% 1,4-транс-звеньев с различным типом присоединения звеньев («голова-хвост», «голова-голова» и «хвост-хвост»), 1,5-3,5 мол% 1,2-звеньев и 3,0-3,5 мол% 3,4-звеньев. Микроструктура ненасыщенной части полимерной цепи полиизопрена не изменяется с ростом конверсии мономера и температуры полимеризации, а также при варьировании природы компонентов катализатора.

На основании полученных результатов предложен механизм формирования макромолекул полиизопрена с пониженной ненасыщенностью.

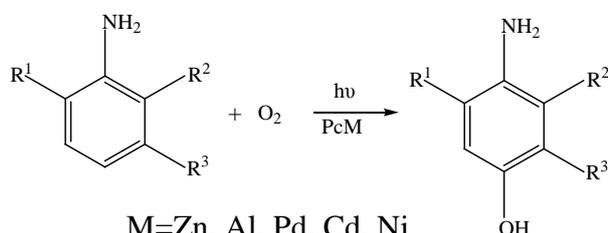
**Новые данные по селективному гидроксигированию кислородом
ароматических аминов в фотокаталитическом процессе
в присутствии фталоцианинов**

Фёдорова Т.М.¹, Соловьёва Л.И.¹, Шевченко Е.Н.², Бутенин А.В.¹, Лукьянец Е.А.¹,
Каля О.Л.¹

1 - ФГУП «ГНЦ Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и
красителей», Москва

2 - АО "Биннофарм", блок "R&D", департамент аналитических методов
Fedorova-tm@yandex.ru

Ранее мы сообщали, что анилин и его метилпроизводные в водно-органическом растворе при облучении видимым светом в присутствии замещенных металлофталоцианинов (PcM) подвергаются гидроксигированию с образованием *n*-аминофенолов [1,2].



M=Zn, Al, Pd, Cd, Ni
R¹, R², R³=H и/или CH₃
R¹=H, R², R³=C₄H₄

Источники света: лазер MRI
(λ=671 нм, 150 мВт) или 4 свето
(λ=664 нм, 0.2 Вт каждый).

Фотоокисление ариламинов происходит как в растворе PcM, так и в присутствии гетерогенизированных сенсibilизаторов (ГС), полученных путем равновесной адсорбции PcM на 3-аминопропилированный силикагель (NH₂-SiO₂) или амберлит XAD7HP (Amb.), а также ковалентной прививкой сульфохлоридов PcM.

На примере фотоокисления 2,6-ксилидина в присутствии комплекса (3-PhSO₂)₄-PcZn в растворе и соответствующего сульфохлорида привитого к NH₂-SiO₂ было показано, что удельная (на моль PcM) эффективность процесса в гомогенной и в гетерогенной системах практически одинакова. Так, при облучении раствора 2,6-ксилидина (0.01 М, H₂O/MeCN 1:9, субстрат/PcZn=4000) светодиодами через 120 мин облучения конверсия в обеих системах составляла ~ 90% при селективности ~ 90%.

В настоящем докладе представлены результаты исследования этого процесса в расширенном ряду металлов (Zn, Al, Pd, Ni, Cd) и заместителей в PcM (3-PhSO₂-5-Bu^t, 3-PhSO₂, 4,5-CONBu₂, 4,5-COOH, SO₂Cl, 3-PhS, 4-Bu^t), а также ароматических субстратов (анилин и его Me-производные, 1-нафтиламин). Полученные результаты позволили для наиболее активных и стабильных PcM существенно повысить полное число оборотов сенсibilизатора при сохранении высокой селективности. В этих процессах сохраняются закономерности влияния природы R в R₄-PcM на эффективность фотоокисления ариламинов. Более эффективными являются комплексы с электроноакцепторными (например, PhSO₂, CONBu₂) заместителями, которые обеспечивают как мономерное состояние комплекса в растворе и на поверхности носителя, так и его фотостабильность. Электронодонорные заместители (например, Bu^t), как правило, уменьшают стабильность сенсibilизаторов в условиях фотоокисления. Для ГС MPc(CONBu₂)₈/Amb. активность в фотоокислении анилина, 1-нафтиламина и 2,6-ксилидина изменяется в ряду M: Pd ≥ Zn > Cd >> Ni, который

согласуется с относительными величинами квантовых выходов образования $^1\text{O}_2$ в ряду тетрафенилпорфиринов [3] и карбокси-производных PcPd и PcZn [4,5].

Активность ГС в основном определяется соотношением долей активной в генерации синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$) мономерной и малоактивных агрегированных форм PcM , которое легко фиксируется по электронным спектрам поглощения (в растворе) и рассеяния (на поверхности).

Наибольшая скорость фотоокисления для всех исследованных субстратов наблюдалась с ГС $(3\text{-PhSO}_2\text{-5-Bu}^t)_4\text{PcZn/Amb}$. Однако ГС $\text{PdPc}(\text{CONBu}_2)_8/\text{Amb}$ оказался наиболее устойчивым в условиях фотоокисления и поэтому был использован в 8 последовательных циклах фотоокисления 2,6-диметиланилина без потери активности сенсibilизатора, суммарное число оборотов которого составило более 25000 при селективности по 4-амино-2,6-диметилфенолу более 90%.

Порядок возрастания скорости реакции при изменении структуры субстрата согласуется с электрофильной природой $^1\text{O}_2$. При прочих равных условиях константа скорости первого порядка $k \cdot 10^2$ (мин^{-1}) составляет 0.41, 2.1, 3.7, 5.1, 6.0, 18.2 для 2-хлоранилина, анилина, 2-метиланилина, 2,6-диметиланилина, 3-метиланилина и 1-нафтиламина, соответственно.

Селективность по соответствующему фенолу во всем ряду – не менее 80%.

Таким образом, в работе показано, что обнаруженная нами ранее и изученная в узком кругу сенсibilизаторов и субстратов реакция гидроксирования ароматических аминов имеет общий характер и поддается дальнейшей оптимизации вплоть до препаративного и технологического уровней.

Выдвинута рабочая гипотеза о механизме селективного фотоокисления ариламинов, состоящая в присоединении синглетного кислорода по 1,4-положениям бензольного кольца ариламина с образованием эндопероксида, который превращается в 4-гидропероксид и далее по обычной схеме бимолекулярного распада этих соединений с участием воды образует *n*-аминофенол и пероксид водорода. Отсутствие радикальных маршрутов окисления ариламинов, которые неизбежно привели бы к образованию набора побочных продуктов, связано с неактивностью используемых PcM в качестве катализаторов радикального распада пероксида водорода.

Работа выполняется при поддержке грантов РФФИ (№16-03-00298, 16-29-10674).

Авторы выражают искреннюю благодарность к.х.н. Деркачёвой В.М. за предоставленные образцы фотокатализаторов.

Литература:

- [1] Калия О.Л., Федорова Т.М., Кузнецова Н.И., Деркачева В.М., Лукьянец Е.А., Бутенин А.В., Кудрявцева Н.И. «Способ получения пара-аминофенолов» Патент РФ № 2567552.
- [2] 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.
- [3] Mosinger J., Losinská K., Abrhámova T., Veiserová S., Mička Z., Němcová I., Mosinger B. // Analytical Letters. 2000. V. 33. N 6. P. 1091-1104.
- [4] Kuznetsova N. A., Bulgakov R. A., Solovyova L. I., Shevchenko E. N., Kaliya O. L., Lukyanets E.A. // Macroheterocycles. 2015. N 8. P. 143-149.
- [5] Idowu M., Ogunsipe A. and Nyokong T. // Spectrochim. Acta Part A 2007. V. 68. P. 995-999.

Селективный способ синтеза диалкилпиридинов на аморфных мезопористых алюмосиликатах

Филиппова Н.А.¹, Григорьева Н.Г.¹, Хазипова А.Н.¹, Аглиуллин М.Р.², Кутепов Б.И.¹

1 - Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

2 - Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

ngg-ink@mail.ru

Диалкилпиридины являются важными интермедиатами при синтезе противоязвенных препаратов (омепразол, лансопразол, рабепразол) [1], ингибиторов коррозии, катализаторов реакции сшивки эпоксидов [2].

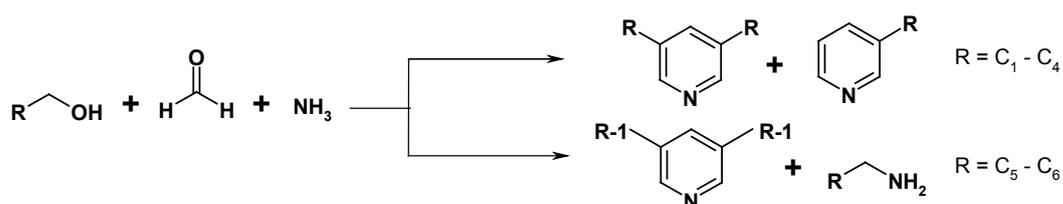
Большинство известных способов получения диалкилпиридинов основано на реакции альдегидов с аммиаком под действием промотированных металлами (Ni, Cr, Cd, Zn, Th и др.) аморфных алюмосиликатов или цеолита H-ZSM-5. В процессе образуется значительное количество побочных соединений, что снижает выход целевых продуктов до 40-60%, происходит быстрая дезактивация катализатора.

Цель данного исследования - разработка эффективных способов синтеза 3,5-диалкилпиридинов взаимодействием спиртов C₂-C₇ с формальдегидом и аммиаком под действием аморфных мезопористых алюмосиликатов.

Мезопористые алюмосиликаты (ASM) с различным мольным соотношением Si/Al получали золь-гель синтезом с использованием тетраэтоксисилана (ТЭОС) и спиртового раствора нитрата алюминия.

Реакцию проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора (V = 1 см³) при 200-400°C, атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 2-7 ч⁻¹, мольном соотношении ROH:CH₂O:NH₃ = 1,0: 0,8-1,1: 1,5-5,0.

Установлено, что мезопористые алюмосиликаты (ASM) позволяют получать алкилпиридины с высокой селективностью. Так, 3-метилпиридин образуется с селективностью до 60% в реакции этанола с CH₂O и NH₃; 3,5-диметилпиридин - до 90% при использовании пропанола; 3,5-диэтилпиридин - 85% в реакции с бутанолом; 3,5-дипропилпиридин - до 65% при конденсации с пентанолом. При использовании спиртов с более длинной цепью образуется смесь алкиламинов и алкилпиридинов.



Показано, что наибольшую активность в реакции проявляет алюмосиликат с мольным соотношением Si/Al=40, обладающий высокой концентрацией брэнстедовских кислотных центров. Изучено влияние условий реакции на конверсию спирта и селективность образования алкилпиридинов.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ-DST 16-43-02010.

Литература:

[1] Krishna Mohan V. V., Narender N. Catal.Sci.Technol. 2012. 2. p. 471

[2] Kulkarni S.J., Ramachandra Rao R., Subba Rao Y.V.// Applied Catalysis A: General. 1996. 136. p.1-6

Мезопористые алюмосиликаты в синтезе алкилдигидрохинолинов

Филиппова Н.А.¹, Григорьева Н.Г.¹, Гатаулин А.Р.¹, Ишбульдин Д.Ф.²,
Аглиуллин М.Р.², Кутепов Б.И.¹

1 - Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

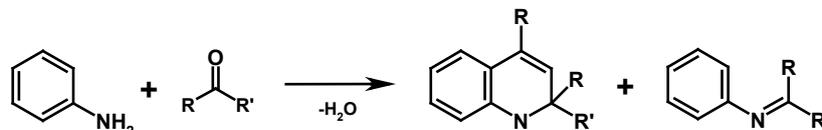
2 - Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

ngg-ink@mail.ru

Хинолиновый фрагмент присутствует во многих лекарственных препаратах, ингибиторов перекисного окисления липидов, HMG-CoA-редуктазы, ингибитора транспортера желчной кислоты, агонистов и антагонистов, прогестерона антиоксидантов при производстве резины [1-4].

Дигидрохинолины могут быть получены взаимодействием анилина с кетонами в присутствии кислот или оснований. Широкий спектр биологической активности производных дигидрохинолинов привлекает внимание к разработке новых, более эффективных способов их синтеза. Гетерогенные катализаторы, в том числе цеолиты, в синтезе хинолинов изучены недостаточно.

В данной работе исследованы каталитические свойства мезопористых цеолитов различного структурного типа (FAU, BEA, MTW), микро-мезо-макропористого цеолита (H-Ymm) и мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина реакцией анилина с различными кетонами (ацетон, метилэтилкетон, метилвинилкетон, ацетофенон). Катализаторы охарактеризованы физико-химическими методами.



При исследовании наиболее детально изученной реакции анилина с ацетоном, установлено, что на мезопористых цеолитах реакция проходит с низкой конверсией анилина (кроме цеолита H-BETA) и образованием преимущественно N-фенил-2-пропанимина, что обусловлено проявлением молекулярно-ситового эффекта мезопористой кристаллической решетки катализаторов.

Катализаторы с мезопористой структурой (цеолит H-Y-mm и алюмосиликат ASM) более активны в реакции, на них достигается количественная конверсия анилина. Уменьшение пространственных ограничений благоприятно сказывается на выходе дигидрохинолина, который достигает 68%.

Определены оптимальные условия для селективного получения 2,2,4-триметил-1,2-дигидрохинолина (200-230°C, 24 ч, мольное соотношение анилин: ацетон = 1:5, 10% мас. цеолита H-Y-mm) и N-фенил-2-пропанимина (200°C, 24 ч мольное соотношение анилин: ацетон = 1:5, 10% мас. цеолита H-BETA).

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ-DST 16-43-02010.

Литература:

- [1] Theoclitou M-E. and Robinson L. A. // Tetrahedron Letters . 2002. 43. p. 3907–3910
- [2] Kulkarni A. and Torok B. // Green Chem. 2010. 12. p. 875–878
- [3] Hegedu's A., Hell Z., Vargadi T., Potor A. and Gresitsb I. // Catalysis Letters. 2007. V. 117. 3–4
- [4] Liu Y., Gao Q., Liu L. and Li S. // Asian Journal of Chemistry. 2013. V. 25. No. 6. p. 2956-2958

Кристаллические и аморфные алюмосиликаты в синтезе диалкилхинолинов

Филиппова Н.А.¹, Григорьева Н.Г.¹, Гатаулин А.Р.¹, Ишбульдин Д.Ф.²,
Аглиуллин М.Р.², Кутепов Б.И.¹

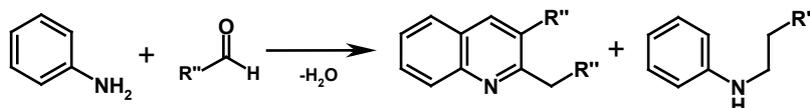
1 - Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

2 - Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа
ngg-ink@mail.ru

Хинолин и его производные являются важным классом гетероциклических соединений, которые играют большую роль в медицине и биологии. Они широко применяются для получения высокоэффективных лекарственных препаратов, сорбентов, фунгицидов, пестицидов, ингибиторов коррозии, консервантов, растворителей для смол, пеногасителей [1-2].

Основными способами получения хинолинов являются синтезы по Фридлендеру, Пфитцингеру, Скраупу, Дебнеру-Миллеру, Комба [3]. Как правило, эти реакции проводят в присутствии минеральных кислот или оснований в стехиометрическом количестве. Применение гетерогенных катализаторов для синтеза хинолина и его производных изучено недостаточно.

В данной работе исследованы каталитические свойства цеолитов структурного типа FAU с микро- (H-Y) и микро-мезо-макропористой структурой (H-Y-mmm), а также аморфного мезопористого алюмосиликата (ASM) в реакции получения 2,3-диалкилхинолинов взаимодействием альдегидов C₃-C₇ с анилином.



Установлено, что под действием микропористого цеолита H-Y образуются преимущественно алкиланилины, в то время как на катализаторах с мезопористой структурой (цеолит H-Y-mmm и алюмосиликат ASM) основными продуктами реакции были 2,3-диалкилхинолины. Низкая активность микропористых цеолитов в синтезе алкилхинолинов объясняется пространственными затруднениями, создаваемыми кристаллической решеткой этих катализаторов для образования объемных молекул N-гетероциклов. Наличие развитой мезопористой системы в цеолите H-Y-mmm и алюмосиликате ASM способствуют уменьшению пространственных затруднений для транспорта реагентов и образования объемных молекул алкилхинолинов, в результате чего конверсия анилина достигает 100%, а селективность образования алкилхинолинов -60-80%. На примере взаимодействия анилина с альдегидами C₃-C₄ изучено влияние условий реакции. Показано, что максимальный выход 2-этил-3-метилхинолина (65%), 2-пропил-3-этилхинолина (78%) достигается в присутствии цеолита H-Y-mmm при 200°C, 6 ч, концентрации катализатора – 20%.

Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РФФ-DST 16-43-02010.

Литература:

- [1] Kiss A., Potor A, Hell Z. // Catal Lett. 2008.125. p. 250–253
- [2] Kulkarni A. and Torok B. // Green Chem. 2010. 12. p. 875–878
- [3] Li J.J. Name Reactions: A Collection of Detailed Reaction Mechanisms. 2003. 483.

Гетерогенно-катализируемые реакции переноса водорода как альтернатива процессам традиционного гидрирования

Чибиряев А.М.,^{1,2} Филиппов А.А.,^{1,2} Кожевников В.И.,¹ Мартьянов О.Н.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет (НГУ), Новосибирск

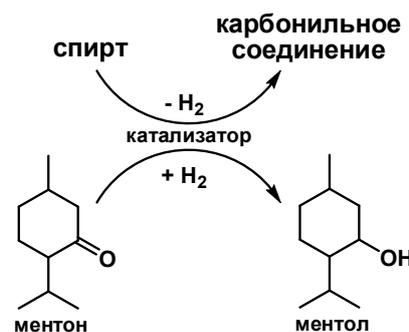
chibirv@catalysis.ru

Реакции переноса водорода (РПВ) – это такие реакции восстановления (гидрирования), в которых происходит катализируемый или некатализируемый перенос водорода от молекулы-донора к молекуле-акцептору. Важно, что эти реакции протекают без участия молекулярного газообразного водорода или комплексных гидридов металлов. В органическом синтезе наиболее известным вариантом такой реакции является восстановление кетонов по Меервейну–Понндорфу–Верлею или окисление спиртов по Оппенгауэру. Обобщённо оба процесса называют реакцией Меервейна–Понндорфа–Верлея–Оппенгауэра (МПВ). В классическом каталитическом варианте в этой реакции используют сильные органические основания – алкоголяты алюминия, например, пропоксид алюминия. Реакция МПВ не нашла широкого практического применения именно из-за использования сильных органических оснований – высоко реакционноспособных соединений, к химическому воздействию которых чувствительны многие гетероатомные функциональные группы.

Новый всплеск интереса к РПВ органических субстратов (и к реакции МПВ, в частности) произошёл в последние 10–15 лет (см. Рисунок), что было вызвано развитием новых каталитических подходов к данному превращению. Так, была продемонстрирована высокая эффективность гомогенных и гетерогенных катализаторов, не обладающих кислотными или основными свойствами. Вследствие этого сильно расширился спектр ненасыщенных органических соединений, которые удаётся вовлечь в данное превращение. В настоящее время есть все основания рассматривать РПВ в качестве реальной альтернативы классическому каталитическому гидрированию газообразным водородом или химическому восстановлению с использованием комплексных гидридов металлов как более безопасный, экологичный и препаративно приемлемый процесс.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование каталитической и некаталитической РПВ на примере восстановления терпенового кетона – ментона и некоторых других модельных органических соединений.

В качестве восстановителей – молекул-доноров водорода – были использованы низшие алифатические спирты: метанол, этанол и изопропанол. В ходе исследования была показана принципиальная возможность некаталитического восстановления ментона при температуре 350°C. Каталитические превращения были осуществлены в присутствии гетерогенных катализаторов – скелетного металлического никеля или палладия на сибуните.



СЗ СД-67

В докладе подробно представлены результаты восстановления ментона, зависимость селективности от реакционных условий и типа катализатора. Для сравнения в докладе представлены экспериментальные данные по РПВ ментона с низшими спиртами в отсутствие катализаторов. Обсуждаются особенности восстановления других модельных органических соединений для демонстрации универсальности данного синтетического подхода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального Агентства Научных Организаций.

Гидродеоксигенация метилпальмитата на Ni фосфидных катализаторах: влияние метода приготовления

Шаманаев И.В.¹, Антонов И.М.^{1,2}, Делий И.В.^{1,2}, Герасимов Е.Ю.^{1,2}, Пахарукова В.П.¹, Бухтиярова Г.А.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

i.v.shamanaev@catalysis.ru

Перспективным каталитическим процессом получения моторных топлив из биомассы является гидродеоксигенация (ГДО). Наиболее универсальным сырьём для ГДО являются непищевые растительные масла, животные жиры и отработанные фритюрные жиры, которые состоят в основном из триглицеридов жирных кислот [1]. В настоящее время существуют коммерческие процессы получения биотоплива из сырья на основе жирных кислот (NExBTL™, Ecofining™) в присутствии традиционных сульфидных катализаторов гидроочистки (NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃) [1], основным недостатком которых является дезактивация в отсутствие сульфидирующих компонентов. Катализаторы на основе фосфидов переходных металлов (Ni₂P/SiO₂, Co₂P/SiO₂, MoP/SiO₂, Ni₂P/MCM-41, Ni₂P/ γ -Al₂O₃ и т.д.) зарекомендовали себя в качестве альтернативных систем для ГДО, которые активны, стабильны и не содержат серы.

Чаще всего фосфидные катализаторы получают методом температурно-программируемого восстановления (ТПВ) предшественников металла и фосфора (например, Ni(OAc)₂ и (NH₄)₂HPO₄), нанесённых на соответствующий носитель [2]. Недостатками такого подхода являются высокие температуры, необходимые для формирования фосфидной фазы (для фосфатов T_{ТПВ} ~ 550–650 °C) и возможность сильного взаимодействия с носителем при высоких температурах восстановления (γ -Al₂O₃ и фосфаты могут реагировать с образованием AlPO₄). Альтернативным методом получения фосфидных систем является *in situ* фосфидирование металлических предшественников фосфор-содержащим органическим соединением (например трифенилфосфином PPh₃) при T < 400 °C [3,4] (см. Рисунок 1).

Целью настоящей работы являлось исследование влияния методов формирования фосфидов Ni (ТПВ или *in situ* фосфидирование PPh₃), нанесённых на SiO₂ и γ -Al₂O₃, на физико-химические свойства получаемых катализаторов и каталитические свойства в реакции ГДО модельного соединения растительных масел – метилпальмитата (C₁₅H₃₁COOCH₃).

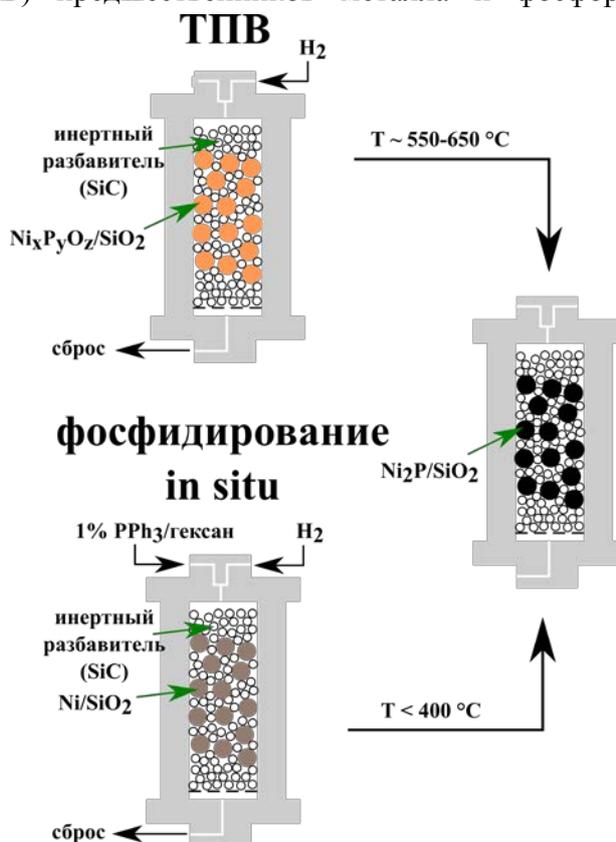


Рисунок 1. Методы получения фосфидных катализаторов: ТПВ и фосфидирование *in situ*

Предшественники катализаторов для ТПВ готовили методом пропитки SiO_2 или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по влагеёмкости водным раствором $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и HNO_3 . После сушки и прокаливания (при $500\text{ }^\circ\text{C}$) проводили ТПВ при $600\text{ }^\circ\text{C}$ в токе H_2 (100 мл/мин) в течение 1 ч. Предшественники катализаторов для *in situ* фосфидирования также готовили методом пропитки SiO_2 или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ по влагеёмкости водным раствором $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и лимонной кислоты. После сушки и прокаливания (при $500\text{ }^\circ\text{C}$) восстанавливали образец до металлического состояния при $400\text{ }^\circ\text{C}$ в токе H_2 (100 мл/мин) в течение 2 ч. Для формирования фосфидной фазы проводили фосфидирование металлических предшественников *in situ* в проточном каталитическом реакторе непосредственно после восстановления. Образцы нагревали до $100\text{ }^\circ\text{C}$ в токе H_2 (100 мл/мин), затем подавали фосфидирующую смесь 1% PPh_3 в гексане ($\text{WHSV}=52\text{ ч}^{-1}$) затем проводили нагрев со скоростью $40\text{ }^\circ\text{C}/\text{ч}$ до $380\text{ }^\circ\text{C}$. Предшественники и полученные катализаторы исследовали методами химического анализа (АЭС ИСП), H_2 -ТПВ, физадсорбции N_2 , РФА, ПЭМ. ГДО метилпальмитата проводили в трубчатом проточном реакторе при $250\text{--}330\text{ }^\circ\text{C}$, 3 МПа, $\text{WHSV}=22\text{--}100\text{ ч}^{-1}$. В качестве исходной реакционной смеси использовали 10 масс.% метилпальмитата в н-додекане.

По данным РФА показано, что метод ТПВ позволяет получить фазу Ni_2P на SiO_2 (6.4 нм), которая является наиболее активной в ГДО [5], однако на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ формируется фаза Ni_{12}P_5 (17.0 нм). Методом фосфидирования *in situ* удаётся получить фазу Ni_2P как на SiO_2 (4.0 нм) так и на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (~2.5 нм).

Катализаторы, приготовленные методом фосфидирования *in situ* показывают более высокую активность в ГДО метилпальмитата (см. Рисунок 2), чем их аналоги, приготовленные методом ТПВ. Это может быть связано с мелким размером частиц Ni_2P в образцах, приготовленных методом фосфидирования *in situ*. Кроме того, в случае предшественников для ТПВ добавляется избыток фосфатов ($\text{Ni}:\text{P}=1:2$), которые могут оставаться на поверхности в невосстановленной форме (PO_x группы [5]) и блокировать активные центры и поры катализатора. Образцы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проявляют более высокую активность, чем их аналоги на SiO_2 , что связано с большим числом кислотных центров на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, которые ускоряют скорость-лимитирующую стадию – гидролиз эфира в кислоту [5].

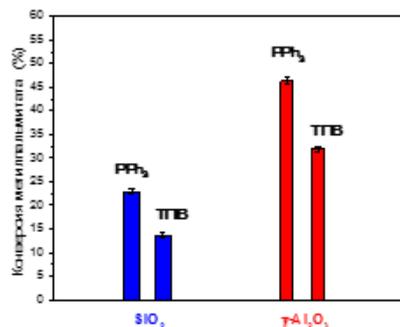


Рисунок 2. Активности в ГДО метилпальмитата образцов, полученных методами фосфидирования *in situ* (PPh_3) и ТПВ. $T=290\text{ }^\circ\text{C}$, $P=3\text{ МПа}$

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.45.3.2)

Литература:

- [1] Kubička D., Tukač V. // *Advances in Chemical Engineering*. 1st ed. / ed. Murzin D.Y. Amsterdam: Elsevier, 2013. Vol. 42. P. 141.
- [2] Prins R., Bussell M.E. // *Catal. Letters*. 2012. Vol. 142, № 12. P. 1413.
- [3] Wang S., Wang K., Wang X. // *Appl. Surf. Sci.* Elsevier B.V., 2016. Vol. 386. P. 442.
- [4] Chen J. et al. // *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6, № 11. P. 3938
- [5] Shamanaev I. V et al. // *RSC Adv.* The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 36. P. 30372.

Гидроочистка лигнина в присутствии 5%Pd/C с получением компонентов биотоплив

Шиманская Е.И., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М.

Тверской государственной технической университет, Тверь
shimanskaya-tstu@yandex.ru

Из-за быстрого расходования имеющихся запасов нефти, одним из главных приоритетов 21-го века является поиск новых ресурсов для топлива и химикатов. В связи с этим, биомасса, как обильный и возобновляемый ресурс, безусловно, является наиболее целесообразным выбором. Лигнин является вторым наиболее распространенным натуральным полимером после целлюлозы [1]. Около 70 миллионов тонн крафт-лигнина (КЛ) образуется ежегодно в качестве побочного продукта целлюлозно-бумажной промышленности в виде "черного щелока".

Лигнин рассматривается как низкоэнергетическое топливо, в связи с высоким содержанием кислорода. КЛ, включающий серу из процесса варки целлюлозы, еще более непригоден в качестве топлива. Одной из целей гидроочистки лигнина является снижение содержания кислорода и серы для дальнейшей переработки в топливо.

Катализаторы используют в процессе деполимеризации лигнина для того, чтобы получать высокую степень конверсии и подавлять побочные реакции конденсации. Во многих случаях, катализаторы участвуют в селективном расщеплении связи, тем самым увеличивая выход конкретных соединений или типов соединений [2].

Применение катализаторов гидроочистки лигнина увеличивает выход продукта и способствует гидродезоксигенированию [3]. Обычно изученные катализаторы гидрирования, как правило, состоит из переходных металлов (например, кобальта, никеля и молибдена) или благородных металлов (например, палладия) [4].

В данной работе представлены результаты исследования процесса гидроочистки крафт-лигнина (щелочной лигнин, Sigma-Aldrich, США) с использованием 5%Pd/C. Процесс проводили в шестиячеечном реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System в течение 4 часов в реакторе в атмосфере водорода при следующих условиях: масса субстрата – 1.0 г, масса катализатора – 0.1 г, температурный интервал 200 - 300 °С, парциальное давление водорода - 1 МПа, объем растворителя - 30 мл. Использовались следующие полярные растворители: 2-пропанол, вода и этанол [5].

Конверсию субстрата рассчитывали в конце реакции, основываясь на разнице между начальной массой субстрата и массой сухого остатка. Отбор проб во всех экспериментах производился каждые 30 минут. Анализ образцов проводили с использованием GC-2010 хроматографа и масс-спектрометра ГХМС-QP2010S (Shimadzu, Япония).

Катализатор был исследован с применением следующих физико-химических методов: рентгенофотоэлектронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия диффузного отражения адсорбции СО (DRIEFT), трансмиссионная электронная микроскопия, термогравиметрический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия, низкотемпературная адсорбция азота.

Среди продуктов, полученных в ходе гидроочистки лигнина наиболее многообещающими для получения топлив являются ароматические углеводороды (бензол, толуол, циклогексан), а также фенольные соединения, которые могут быть использованы в качестве добавок к традиционным видам топлива и топливам, получаемым из биомассы. Кроме того, ряд циклических и ароматических углеводородов, также могут быть использованы в различных областях тонкого органического синтеза в качестве растворителей и реагентов.

СЗ СД-69

Максимальная конверсия исходного сырья была достигнута при температуре 300 °С (98%). Максимальная селективность по фенолам достигалась при температуре 250 °С (68% селективность при 90% конверсии). Оптимальным растворителем оказался пропанол-2.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, проект 15-08-00245 А.

Литература:

- [1] Tejado A, Pena C, Labidi J, Echeverria JM, Mondragon I. *Bioresour. Technol.*, 2007, 98, 1655.
- [2] Zakzeski J, Bruijninx PC, Jongerius AL, Weckhuysen BM. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem. Rev.* 110 (2010) 3552-3599.
- [3] Oasmaa A, Czernik S. Fuel oil quality of biomass pyrolysis oils-state of the art for the end users. *Energy Fuels* 13 (1999) 914-921.
- [4] Thring RW, Breau J. Hydrocracking of solvolysis lignin in a batch reactor. *Fuel* 75 (1996) 795-800.
- [5] Kleinert M, Barth T. Towards a lignocellulosic biorefinery: Direct one-step conversion of lignin to hydrogen-enriched bio-fuel. *Energy Fuels* 22 (2008) 1371-1379.

Направленный синтез катализаторов и исследование механизма селективного аэробного окисления спиртов

Шишилов О.Н.^{1,2}, Кампора Х.³, Пальма П.³, Ахмадуллина Н.С.⁴, Флид В.Р.¹

1 - Московский технологический университет, Москва

2 - ООО «ОЗ-Инновация»

3 - Институт химических исследований Университета Севильи, Севилья

4 - Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

oshishilov@gmail.com

Окисление спиртов является одной из наиболее распространенных синтетических операций в органической химии в лабораторной и промышленной практике [1]. Настойчивая потребность в более безопасных и экономичных химических процессах обуславливает разработку методов селективного окисления в мягких условиях и с использованием реагентов и растворителей в рамках концепции «зеленой химии» [2]. В рамках этих тенденций весьма желательным является использование в современных синтетических методах в качестве окислителя кислорода [3,4]. Наиболее часто применяемые для окисления спиртов каталитические системы базируются на соединениях палладия. Известны три ключевых компонента таких систем: основание (внешнее или внутреннее – необходимо для генерации алкоксидного комплекса – первой стадии каталитического цикла), один или более легко диссоциирующих лиганда (приводит к ускорению процесса) и один или более стабилизирующих лиганда (предотвращает агрегацию палладия в восстановленной форме в компактный металл).

В наших работах мы интегрировали три описанных ключевых особенности катализатора в одном лиганде. Мы предположили, что бидентатный лиганд, включающий гетероциклический донорный фрагмент и карбоксилат-анион может стабилизировать палладиевый центр на различных стадиях каталитического цикла и в то же время действовать аналогично ацетату, выполняя роль внутримолекулярного основания. Такой лиганд оставляет место как для алкоксидной группы, так и для свободной координационной позиции в *cis*-положении к последней, создавая подходящее координационное окружение для β -гидридного элиминирования. Многие простые гетероциклические молекулы отвечают этим требованиям и, что особенно важно, стабильны по отношению к молекулярному кислороду, например, 2-пиридинкарбоновые кислоты и их производные. Нами был разработан метод синтеза, позволяющий легко и с высокими выходами (90-100%) получать комплексы состава $(N-O)Pd(CH_2CMe_2-o-C_6H_4)L$ (рис. 1).

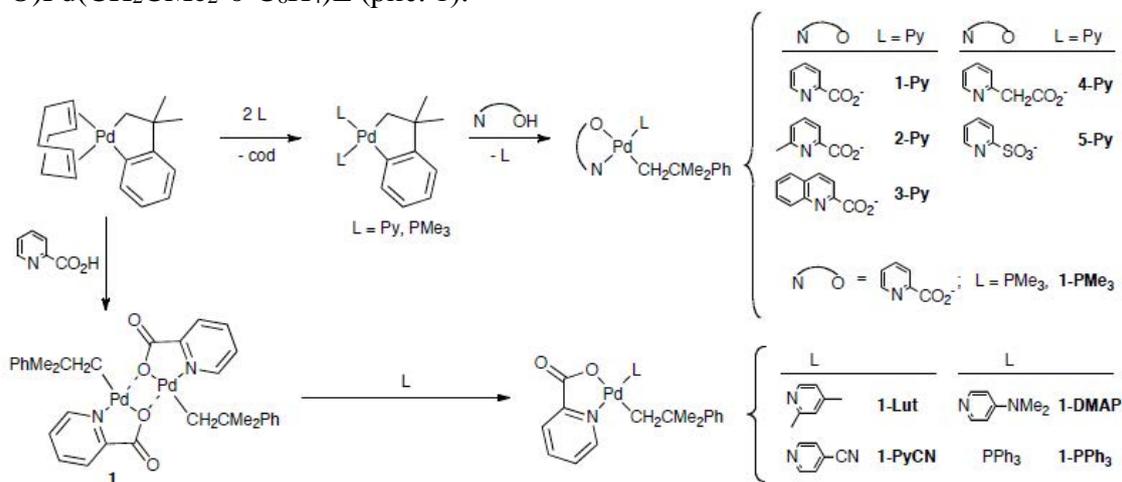


Рисунок 1. Синтез комплексов палладия с пиридинкарбоновыми кислотами.

Каталитическая активность полученных соединений в аэробном окислении спиртов и кинетика процесса были изучены на примере окисления фенолметанола. За 6 часов в среде толуола при температуре 100°C и под давлением кислорода в 4 атм. достигается 100% конверсия спирта в соответствующий кетон в присутствии 0.5 мольного % комплекса **1-Py** (рис. 2). Введение в пиридинкарбоксилатный лиганд метильной группы повышает стартовую активность катализатора (**2-Py**), однако снижает его стабильность. Использование пиридинуксусной кислоты (**4-Py**) снижает активность соответствующего соединения палладия, однако стабильность, напротив, возрастает. Наконец, наличие как донорных, так и акцепторных заместителей в пиридиновом лиганде снижает активность, причем этот эффект сильнее выражен в случае акцепторных заместителей (**1-CNPy**), которые также резко понижают и стабильность. На основании результатов измерений была предложена простая кинетическая модель, которая учитывает нулевой порядок реакции по субстрату и первый порядок по катализатору, разложение которого также описывается реакцией первого порядка.

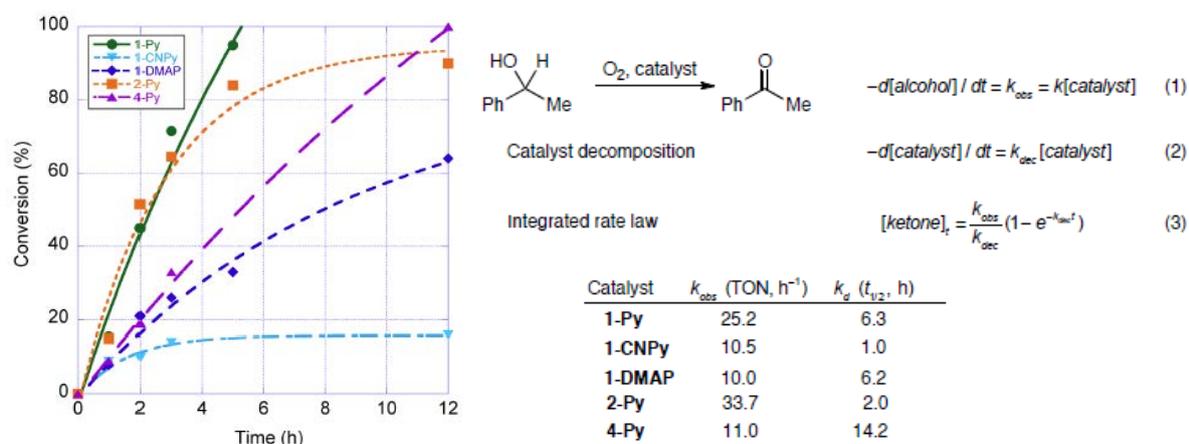


Рисунок 2. Кинетическая модель окисления PhCH₂OH.

Катализаторы **1-Py**, **1-CNPy**, **1-DMAP**, **2-Py** и **4-Py** были также исследованы в окислении ряда других спиртов. В частности, в качестве субстратов использовались бензиловый спирт, ментол, (*E*)-1,3-дифенилпроп-2-ен-1-ол (ДФП), (*E*)-гекс-2-ен-1-ол (2-гексенол), деканол-1 и метанол. Зависимость конверсии и селективности от используемого катализатора в целом сохраняется для всех субстратов, за исключение 2-гексенола, при окислении которого **1-Py** демонстрирует неожиданно низкую селективность. Полученные данные позволили провести адаптацию общепринятого механизма окисления спиртов в присутствии соединений палладия для систем с пиридинкарбоксилатными и пиридиновыми лигандами. В рамках исследования механизма были получены комплексы, моделирующие ключевые интермедиаты (рис. 3), их структурные и спектральные параметры легли в основу проведенных расчётов в рамках теории функционала плотности (PBE0/6-31G** (C,N,O,H) + SDD* (Pd)).

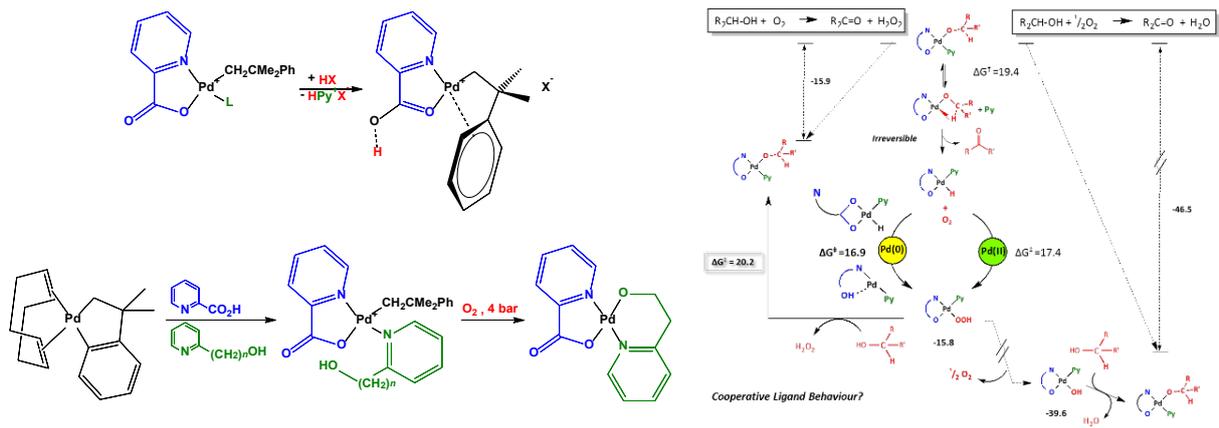


Рисунок 3. Результаты DFT-расчётов для предполагаемого механизма процесса.

Математическая модель нестационарного процесса гидродепарафинизации дизельных фракций

Белинская Н.С., Францина Е.В., Луценко А.С., Иванчина Э.Д.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
belinskaya@tpu.ru

Процесс депарафинизации предназначен для производства компонентов дизельных топлив, соответствующих требованиям к летним, зимним и арктическим топливам. Процесс протекает на бифункциональном Ni-содержащем катализаторе [1].

Проведен мониторинг промышленной установки гидродепарафинизации в период с 2012 по 2016 г. В данный период происходило постепенное снижение выхода дизельных фракций с 90 до 44 % с одновременным увеличением выхода бензиновых фракций с 8 до 21 % (табл. 1). Это свидетельствует об ослаблении реакций гидрирования, приводящее к снижению выхода дизельных фракций, и усилению реакций крекинга, приводящее к увеличению выхода легких фракций. При этом увеличение выхода остатка (фракция >340 °С) свидетельствует об уменьшении общей активности катализатора, что приводит к снижению конверсии сырья и необходимости увеличивать температуру в реакторе.

Данный факт позволяет сделать вывод об увеличении соотношения количества кислотных и металлических активных центров катализатора, а именно более быстрой дезактивации металлических центров по сравнению с кислотными.

Таблица 1 – Выход фракций в процессе депарафинизации в период 2012 – 2016 г.

Год	2012	2013	2014	2015	2016
Выход дизельной фракции, %	74 – 90	63 – 88	52 – 65	54 – 60	44 – 52
Выход бензиновой фракции, %	8 – 10	10 – 12	15 – 18	18 – 20	20 – 21
Выход остатка >340 °С	5 – 15	10 – 25	25 – 30	30 – 35	35 – 40

Расчет на модели показал, что температура в реакторе депарафинизации без дезактивации катализатора в среднем ниже фактической на 19 °С при условии обеспечения определенного выхода продукта одинакового качества по предельной температуре фильтруемости (–26 °С).

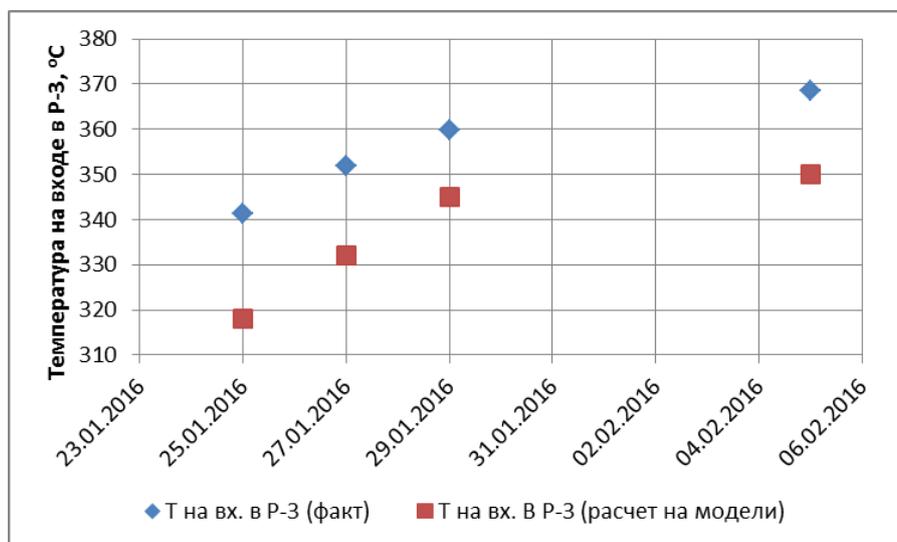


Рисунок 1 – Расчет температуры, компенсирующей дезактивацию

СЗ-СД-71

Уровень относительной активности катализатора на конец цикла (2016 год) составляет:

$$Akt = \frac{\Delta - \Delta T}{\Delta} = \frac{60 - 19}{60} = 0,68.$$

где Δ – максимально возможный температурный интервал процесса (330 – 390 °С);
 ΔT – температура, компенсирующая дезактивацию [2].

Активность свежего катализатора = 1.

Таким образом, дезактивация катализатора за период работы составила 32 %.

Для поддержания оптимальной активности катализатора при переработке средних дистиллятов с целью выработки требуемого объема продукта заданного качества необходимо регулировать технологические режимы работы реактора депарафинизации.

Для управления процессом дезактивации катализатора с учетом изменяющегося состава сырья математическая модель процесса депарафинизации [3] была дополнена функцией дезактивации.

Математическая модель с дезактивацией:

$$\begin{cases} G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_{j=1}^m a_j \cdot W_j \\ G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} + G \cdot \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho \cdot C_p^{cm}} \sum_{j=1}^m Q_j \cdot a_j \cdot W_j \end{cases}$$

Начальные условия: $z = 0$: $C_i = C_{i,0}$; $T = T_0$; $V=0$: $C_i = C_{i,0}$; $T = T_0$, где z – объем переработанного сырья с момента загрузки свежего катализатора, м³; G – расход сырья, м³/ч; $z = G \cdot t$ (t – время работы катализатора с момента загрузки свежего катализатора, ч); C_i – концентрация i -го компонента, моль/л; V – объем слоя катализатора, м³; a_j – активность катализатора в j -ой реакции; ρ – плотность смеси, кг/м³; C_p^{cm} – удельная теплоемкость смеси, Дж/(кг·К); Q_j – тепловой эффект j -ой реакции, Дж/моль; T – температура, К; W_j – скорость j -ой реакции, моль/(л·с), m – количество реакций.

$$a_j = A_j \cdot e^{-\alpha_j \cdot C_K}$$

где A_j , α_j – коэффициенты дезактивации; C_K – концентрация кокса, % мас.

Коэффициент дезактивации включает дезактивацию кислотных и металлических центров:

$$a_j = a_{\kappa,j} + a_{m,j}$$

где a_{κ} – активность кислотных центров катализатора; a_m – активность металлических центров катализатора.

Математическая модель, дополненная функцией дезактивации катализатора, позволяет оценивать степень дезактивации катализатора при определенном объеме переработанного сырья, а также делать прогноз активности катализатора в зависимости от объема переработанного сырья.

Литература:

- [1] Фалеев С.А., Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Силко Г.Ю. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 10. С. 14
 [2] Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полубоярцев Д.С. Системный анализ и повышение эффективности нефтеперерабатывающих производств методом математического моделирования: Учебное пособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004. – С. 75
 [3] Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Францина Е.В., Попова Н.В., Кошутин С.Н. // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2016. №6. С. 37

Катализаторы конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания энергоустановок на основе ТОТЭ

Шойнхорова Т.Б.¹, Снытников П.В.^{1,2,3}, Потемкин Д.И.^{1,3}, Беляев В.Д.^{1,3},
Симонов П.А.^{1,2}, Кириллов В.А.^{1,2,3}, Собянин В.А.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - ООО «УНИКАТ», Новосибирск

3 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск
shoynkhorova@gmail.com

Одной из важных задач, сопряженных с разработкой топливных элементов, является создание компактных, эффективных и надежных топливных процессоров – генераторов синтез-газа и водорода. Предполагается, что такие топливные процессоры станут неотъемлемой частью энергоустановок на основе топливных элементов как для стационарного применения, так и различных мобильных приложений. В основе действия этих процессоров лежат каталитические процессы превращения различных типов топлив в синтез-газ (водородсодержащие смеси) с последующим проведением выделения/конвертации его компонентов, препятствующих эффективному протеканию электрохимического окисления водорода в топливном элементе.

Одним из известных разновидностей топливных элементов являются твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), функционирующие при достаточно высоких температурах (800...950⁰С) и благодаря этому обладающие достаточно высокой стойкостью к содержанию примесных компонентов (в основном соединений серы) в топливе. По сравнению с другими типами топливных элементов, энергоустановки на основе ТОТЭ характеризуются высоким КПД и при этом выставляют минимальные требования к составу топливной водородсодержащей смеси: они могут функционировать непосредственно на синтез газе, не требуя проведения очистки от монооксида углерода из топливной смеси, а также позволяют проводить внутреннюю конверсию природного газа, тем самым конструкция топливного процессора может быть существенно упрощена.

В последние годы, в качестве перспективных видов сырья для получения водородсодержащих смесей рассматривают спирты (метанол, этанол), эфиры (диметиловый), легкие углеводороды (метан, пропан-бутановые смеси), бензиновые и дизельные фракции, биодизель. Однако отсутствие или недостаточная разветвленность необходимой инфраструктуры снабжения топливом (для большинства из вышеперечисленных типов сырья) для существующих разработок и образцов энергоустановок на топливных элементах является одним из основных сдерживающих факторов для широкого коммерческого внедрения. В этой связи представляется крайне важным для начального, «переходного» периода и реализации наиболее востребованных задач по обеспечению электроэнергией автономных или удаленных объектов в России иметь коммерчески доступный продукт, позволяющий работать на дизельном топливе, логистика которого уже отлажена, и оно широко распространено.

Принципиально конверсию дизельного топлива в синтез-газ возможно осуществить несколькими способами: парциальным окислением, паровым риформингом, автотермическим риформингом. Принимая во внимание возможность быстрого зауглероживания при парциальном окислении дизельного топлива и низкий выход водорода, наиболее востребованными способами конверсии дизельного топлива являются паровая и автотермическая конверсия. При этом даже в случае осуществления паровой конверсии существует довольно узкий диапазон температур и отношений вода–дизельное топливо, где можно проводить реакцию без осложнений,

связанных со смоло- и коксо-образованием. Наиболее типичные условия такого процесса $H_2O/C = 4-6$ и температура $800-850^\circ C$. Такой вариант проведения паровой конверсии является достаточно энергозатратным. Поэтому в последние годы развивается технология предварительной паровой конверсии (предриформинга) дизельного топлива при температурах $500-650^\circ C$ и соотношении $H_2O/C = 2.5-3.0$ до метановодородной смеси. Полученная метановодородная смесь также может быть использована в качестве топлива для ТОТЭ. Использование такой технологии позволяет снизить количество воды, подаваемой на паровую конверсию, провести предриформинг при более низких температурах и снизить вероятность коксообразования.

Другой альтернативный подход, направленный на минимизацию углеродообразования на катализаторе, заключается в частичном испарении дизельного топлива перед подачей в реактор риформинга. При этом наиболее легко испаряемые и подвергающиеся конвертированию легкие фракции совместно с паром поступают в каталитический реактор риформинга с получением на выходе синтез-газа. В то же время наиболее тяжелые и склонные к углеродообразованию фракции направляются в горелку-дожигатель анодных газов. Тепло, выделяющиеся в результате полного окисления тяжелых фракций дизеля и анодных газов топливного элемента используется на нужды самой энергоустановки. Использование такого подхода позволяет, в том числе, работать на марках дизельного топлива с высоким количеством серосодержащих соединений.

Данная работа направлена на разработку и исследование структурированных катализаторов, которые рассматриваются не как отдельные компоненты, а как конструктивные элементы реактора (топливного процессора). За счет этого могут достигаться требуемые характеристики по тепло- и массо-обмену, создаваться каталитические блоки различной геометрии и достигаться необходимые параметры по давлению и температуре в реакторе, достигаться коммерчески приемлемые массо-габаритные характеристики. В работе представлены результаты по разработке методик синтеза сложных каталитических систем, включающих в качестве активного компонента металлы платиновой группы, в комбинации с кислородпроводящими флюоритоподобными оксидами, а также новых типов теплопроводных металлопористых катализаторов как сотовой, так и микроканальной структуры. Осуществлены физико-химические исследования таких сложных систем, в том числе *in situ* в ходе протекания каталитической реакции. Особое внимание уделено проработке и выбору возможного типа каталитической конверсии топлива (паровому, паровоздушному) и возможности осуществления «водонезависимого» режима работы энергоустановки, в ходе которого анодные газы топливного элемента являются источником воды, используемой при осуществлении конверсии исходного топлива.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки Российской Федерации, уникальный идентификационный номер RFMEFI60716X0149

Трехстадийный безотходный процесс получения алкилбензинов из метанола на основе цеолитных катализаторов

Бачурихин А.Л.

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

Постоянное ужесточение требований к составу и свойствам автомобильных бензинов приводит к введению новых стандартов, запрещающих или ограничивающих использование ароматических и олефиновых углеводородов, O-, S-, N- и металлосодержащих соединений в составе бензинов. Одним из альтернативных путей выхода из этой ситуации является увеличение производства доли экологически чистых компонентов моторных топлив — алкилатов и изомеризатов. Лимитирующим фактором на этом пути является отсутствие достаточного количества сырьевых ресурсов и оптимальных технологических решений.

Разработан способ получения алкилбензинов методом трехступенчатой каталитической конверсии из малододефицитного сырья — метанола с использованием гетерогенных катализаторов типа SAPO, PdLaCa(Mg)X(Y) – Faujasite и некоторых модификаций Al₂O₃.

Способ отличается наличием следующих стадий:

- 1) Конверсия метанола в диметиловый эфир (ДМЭ) с использованием катализаторов SAPO и свежесажженной γ -Al₂O₃ при скоростях 2÷10ч⁻¹ и температурах 300÷400°C. При этом происходит практически 100%-ая конверсия метанола в ДМЭ
- 2) Последующая конверсия ДМЭ на цеолитных катализаторах типа SAPO при скоростях 2÷4ч⁻¹ и температурах 400÷450°C в смесь олефиновых и изо-/н-парафиновых углеводородов следующего состава: этилен — 1÷5 масс.%, пропилен — 1÷4 масс.%, изобутилен — не более 0,5 масс.%, н-бутилен-1 и н-бутилены-2 — не более 0,5 масс.%, изобутан — 10÷30 масс.%, н-бутан — не более 5 масс.%, остальное смесь метана, этана, пропана, водорода, окиси углерода и следов формальдегида
- 3) Жидкофазное алкилирование изо- и н-бутана олефинами C₂—C₄ на цеолитных катализаторах PdLaCa(Mg)X(Y) – Faujasite при скоростях 2÷4ч⁻¹ и температурах 50÷100°C с получением компонентов алкилбензинов, главным образом, триметилпентанов и диметилгексанов со следующими характеристиками: Суммарная конверсия олефинов — около 99%, Выход жидких продуктов от теоретического в расчете на олефины — около 95%, Содержание фракций C₈ — 80÷85 масс.%, C₉+ — не более 8 масс.%, C₅—C₇ — не более 9 масс.%, триметилпентанов — 65÷70 масс.%, Массовое отношение триметилпентаны/диметилгексаны — 5÷5,5

Комплексная безотходная технология получения анилина и N-монометиланилина с использованием гетерогенных медьсодержащих катализаторов

Бачурихин А.Л., Голосман Е.З.

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

SECRETARY@ioc.ac.ru

Анилин и N-монометиланилин являются важнейшими продуктами химической промышленности, мировое суммарное производство которых ежегодно увеличивается примерно на 5% и в настоящее время находится на уровне около 5 млн. тонн в год. Анилин является стратегическим сырьем в производстве красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ, N-монометианилина и дифенилметандиизоцианата — компонента для производства пенополиуретанов. N-монометиланилин — антидетонационная присадка для легкой корректировки октановых чисел моторных топлив.

Разработан и находится на стадии подготовки пилотных испытаний технологический процесс получения анилина и N-монометиланилина на основе использования в качестве исходных продуктов нитробензола и метанола. Процесс характеризуется использованием катализаторов на основе модификаций Al_2O_3 и Fe_2O_3 , промотированных CuO (6÷60 масс.%) и оксидов Cr, Mn (0÷1 масс.%), трубчатых реакторных систем с мультizonальным контролем профиля температур. Процесс отличается возможностью совместного и раздельного получения анилина и N-монометиланилина, отсутствием необходимости использования водорода как отдельного исходного компонента, высокой производительностью и безотходностью.

Технологический цикл характеризуется наличием следующих стадий:

1) Жидкофазное восстановление нитробензола при скоростях до 10 ч^{-1} в батарее каталитического жидкофазного гидрирования, состоящей из нескольких, последовательно соединенных реакторов, с последовательно возрастающей температурой гидрирования в интервале $100\text{—}300^\circ\text{C}$

2) Алкилирование анилина метанолом и переалкилирование в системе анилин - N,N-диметиланилин, протекающих при скоростях до 10 ч^{-1} в температурном интервале $250\text{—}300^\circ\text{C}$

3) Последовательность превращений легких газообразных продуктов, включающих а) Разложение остаточного метанола; б) Диспропорционирование смеси CO и H_2 и H_2O с образованием избыточных H_2 и CO_2 ; в) Выделение CO_2 в аппарате адсорбции-десорбции CO_2 . Рабочие температуры - $500\text{—}700^\circ\text{C}$.

Нормы расхода сырья на 1 кг полученного анилина/N-монометиланилина составляют (кг): нитробензол — 1,32/1,15, метанол — 0,34/0,60

Планируемая мощность пилотного блока по исходному нитробензолу — 1 тонн/сутки, Ориентировочные затраты энергии — 15 кВт×ч/сутки.

Сульфатированный арабиногалактан как рециклизуемый твердый кислотный катализатор получения перекиси трициклоацетона

Танцырев А.П., Ганенко Т.В., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А.

Учреждение Российской академии наук Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск
ganenko@irioch.irk.ru

Пероксид водорода - один из наиболее привлекательных окислителей, поскольку он является крупнотоннажным продуктом и образует только воду в результате реакции.

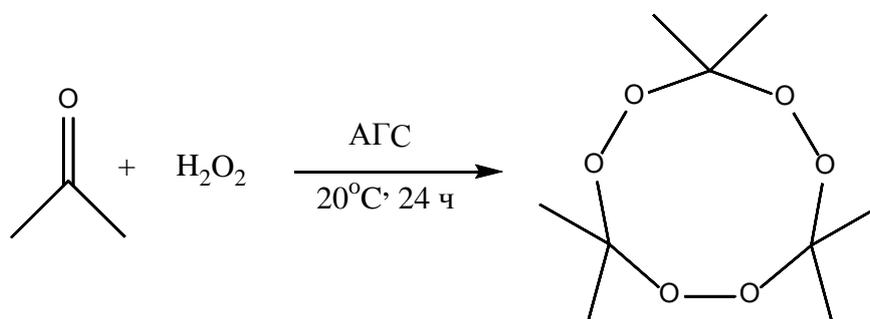
Существует огромное количество работ, посвященных окислению алканов, алкилароматики, аренев и кетонов пероксидом водорода [1-3].

Нами и авторами [4] показано, что окисление ацетона перекисью водорода не протекает в отсутствие минеральных кислот в течение 24 ч и более. Для получения кислой среды используются разнообразные минеральные кислоты. Однако в присутствии серной кислоты образуется триперекись ацетона с примесью диперекиси ацетона, при катализе соляной кислоты выделяется хлорацетон, кроме того, всегда возникают сложности с рециклизацией подобных кислот.

Нами изучена возможность использования в исследуемом процессах окисления ацетона в качестве катализатора неполного (кислого) сульфата арабиногалактана (АГС) [5]. Настоящий потенциальный кислотный катализатор получен сульфатированием природного полисахарида арабиногалактана, выделенного из древесины лиственницы сибирской.

Мы обнаружили, что АГС катализирует окисление ацетона 30%-ным пероксидом водорода. Так при обработке ацетона 30%-ной перекисью водорода в отсутствие АГС в течение 24 ч реакционная смесь не содержит пероксидов. Только через 48 часов непрерывного перемешивания наблюдаются следы перекисных соединений. После добавления каталитического количества АГС (0.2 моль%) к реакционной смеси, за 24 часа получили тримерный пероксид ацетона с выходом 8%. Выход тримера пероксидацетона растет с продолжительностью времени реакции: через 48 ч он составляет 18%, а через 72 ч уже 27%.

При дальнейшем увеличении времени реакции в присутствии АГС выход целевого тримера растет, но, в отличие от утверждения авторов [4], при этом не наблюдается образования тетрамерного продукта.



Установлено, что другие алифатические кетоны: метилэтилкетон, 4-метилпентанон-2, метил-н-пропилкетон, 4-гептанон, также в присутствии АГС односторонне окисляются пероксидом водорода в соответствующие циклические перекиси.

СЗ СД-75

Таким образом, мы показали, что неполный (кислый) сульфат арабиногалактана является эффективным катализатором окисления кетонов перекисью водорода в соответствующие циклические перекиси при комнатной температуре. АГС выступает здесь в роли твердой одноосновной серной кислоты и может быть далее легко выделен из реакционной смеси простым фильтрованием или центрифугированием, что позволяет использовать его многократно, включая, другие кислотно-катализируемые процессы.

Литература:

[1] Strukul G. Metal Catalysis in Hydrogen Peroxide Oxidations, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, 1991.

[2] Muzart J., Ajjou N'Ait // J. Mol. Catal., 1991, Vol. 66, P. 155.

[3] Barton H. H. R., Eaton P. E., Liu W. G. // Tetrahedron Lett., 1991, Vol. 32, P. 6263.

[4] Heng Jiang, Gang Chu, Hong Gong, Qindong Qiao. // J. Chem. Research (S). 1999. Vol. 1999. P. 288.

[5] Пат. РФ 2319707 (2007) // Б.И. 2008. № 8.

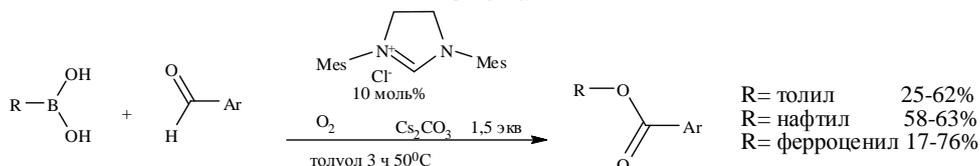
Органокатализ N-гетероциклическими карбенами. Получение эфиров крезола, ферроценола и ванилина из ароматических альдегидов и борных кислот

Денисов М.С., Павлоградская Л.В.

ФГБУН Институт технической химии УрО РАН, Пермь
m189@mail.ru

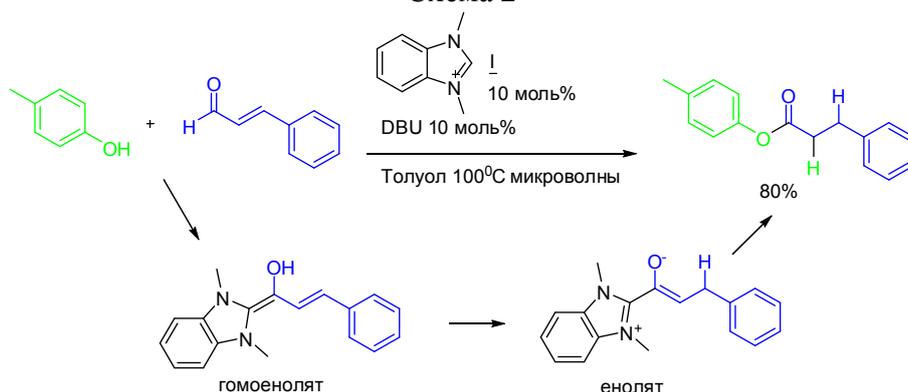
Ранее соли имидазолия и бензимидазолия были исследованы нами как источник N-гетероциклических карбенов (NHC) [1]. В настоящей работе NHC были исследованы как органокатализаторы реакции получения эфиров фенолов из борных кислот и альдегидов [2] – реакция окислительной этерификации (окислитель кислород воздуха). (Схема 1). В работе [2] представлен механизм превращения. Механизм приведен с опорой на результаты работ предшественников [3], а также наши данные, полученные анализом реакционной смеси методом газовой хроматографии и масс-спектрометрии. Определены границы применимости превращения. Эта реакция была оптимизирована под получение эфиров ферроценола из ферроценборной кислоты [4,5]. Нами разработан новый метод получения эфиров ферроценола. (Схема 1). Были исследованы их оптические и электрохимические свойства [4], осуществлён регентеноструктурный анализ [5]. Эфиры ферроценола можно получить из широкого ряда ароматических альдегидов, но получить эфир ферроценола из ванилина тогда не удалось.

Схема 1



Параллельно было исследовано, что использование коричневого альдегида в не требует наличия дополнительного окислителя в реакции окислительной этерификации, так как в роли окислителя выступает кратная связь, а так же приемлемость фенолов (в том числе ванилина) вместо арилборных кислот [6]. Исследован механизм превращения методом меченых атомов и анализом продуктов методом ЯМР ^1H (Схема 2).

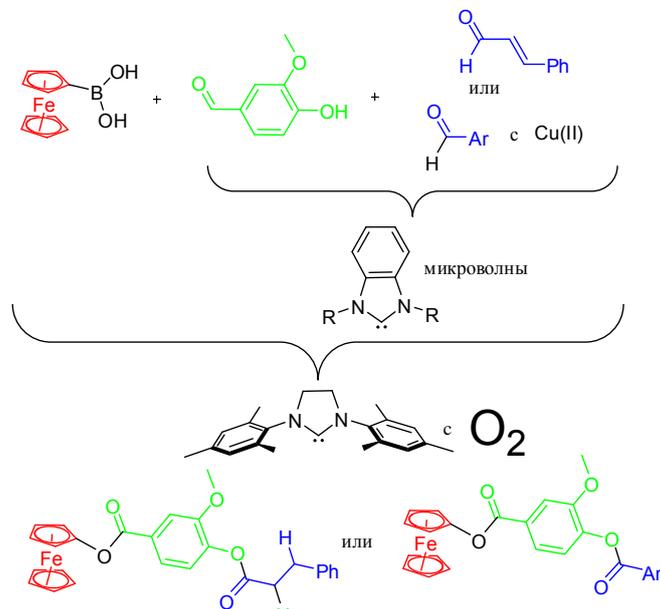
Схема 2



СЗ СД-76

В работе [7] показано, что возможно получать методом ННС-органокатализа эфиры ферроценола и ванилина, предварительно модифицированного по фенольной группе также методом органокатализа. Впервые показано, что использование солей меди (II) в качестве окислителя позволяет этерифицировать ванилин по фенольной группе и другими ароматическими альдегидами, а не только коричным альдегидом (Схема 3).

Схема 3



Работа поддержана грантами РФФИ №№ 16-33-00147-мол_а и 17-33-80006-мол_эв_а, грантом президента России МК-1104.2017.3 и программой «Биомолекулярная химия и органический синтез» УрО РАН № 15-21-3-2.

Литература:

- [1] Денисов М.С. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск. 2015. 24 с.
- [2] Горбунов А.А., Денисов М.С., Глушков В.А. // ЖОрХ. 2015. Т. 51. № 1. С. 89-93
- [3] Meng J.-J., Gao M., Wei Y.-P., Zhang W.-Q. // Chem. Asian. J. 2012. Vol. 7. Iss. 5. P.872-875
- [4] Денисов М.С., Антупьева А.Д., Горбунов А.А., Манылова К.О., Глушков В.А. // ЖОХ. 2015. Т. 85. № 12. С. 2034-2040
- [5] Gorbunov A., Denisov M.S., Dmitriev M.V., Slepukhin P., Glushkov V.A. // International Journal of Organic Chemistry. 2016. Vol. 6. No. 2. P. 107-116
- [6] Денисов М.С., Павлоградская Л.В., Пегушина А.С., Мяслицин Ю.А. // отчет о НИОКР, 2016. № ЦИТИС 01201451784. 120 с.
- [7] Денисов М.С., Горбунов А.А., Небогатилов В.О., Павлоградская Л.В., Глушков В.А. // ЖОХ. 2017. в печати.

Гибридные материалы на основе наночастиц благородных металлов, иммобилизованных в пористых дендример-содержащих носителях, как активные катализаторы гидрирования левулиновой кислоты

Караханов Э.А.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, [Золотухина А.В.](#)

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

2 - Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва
mailforleonid@mail.ru

Уменьшение запасов ископаемого топлива требует поиска альтернативных, возобновляемых источников энергии [1-2]. Наиболее привлекательным здесь видится использование сырья на основе биомассы, в частности, лигноцеллюлозы и крахмала [1, 3]. Данные виды биосырья не только дешевы и легко возобновляемы, но также позволяют получать химические продукты с высокой добавленной стоимостью, такие как: карбоновые кислоты, фурфуралы, многоатомные спирты, простые и сложные эфиры, используемые в качестве добавок к топливам, пластификаторов, красителей, косметических веществ [1, 3]. Наибольший интерес среди них представляет левулиновая (4-оксвалериановая кислота), получаемая путем кислотного гидролиза целлюлозы и используемая для синтеза 2-метилтетрагидрофурана, 1,4-пентандиола и γ -валеролактона [1, 4]. Последний может быть использован как топливная, пищевая или косметическая добавка, а также в качестве растворителя [3-4], а также исходное вещество для синтеза бензиновых и дизельных топлив [3, 5-7]. К прочим достоинствам γ -валеролактона относятся удобство в обращении и безопасность при хранении [2-3, 6].

Наиболее эффективными катализаторами гидрирования левулиновой кислоты в γ -валеролактон зарекомендовали себя системы на основе рутения [3]. Скорость реакции и выход целевого продукта здесь существенно зависят от природы носителя или стабилизирующего органического лиганда, растворителя, температуры проведения процесса и давления водорода [3]. Из них наиболее важное значение имеет подложка, поверхностные свойства которой (кислотность, электроотрицательность) определяют дисперсность наночастиц металла и характер их взаимодействия с субстратом, влияющие на получаемую активность и селективность катализатора [8]. С этой точки зрения перспективным подходом может оказаться иммобилизация на поверхности неорганических оксидов различных органических лигандов, меняющих электронные свойства поверхности и улучшающих дисперсность наночастиц металла. В качестве таких лигандов могут выступать дендримеры – сферически симметричные глобулярные макромолекулы, обладающие разветвленной регулярной структурой и большим числом донорных координирующих групп [9-10].

В данной работе нами были синтезированы гибридные материалы на основе наночастиц рутения, инкапсулированных в каналы мезо- и микропористого оксида кремния, модифицированные полипропиленiminaми дендримерами 2-го и 3-го поколений соответственно. Полученные катализаторы позволяли достигать количественные выходы γ -валеролактона уже за 2 часа при температуре 120 °С или за 6 часов при температуре 80 °С (против 4-12 часов при 130-200 °С для традиционных гетерогенных катализаторов [3]). Микропористый катализатор при этом уступал в своей активности мезопористому, однако характеризовался более высокой селективностью по γ -валеролактону (Рис. 1).

Добавление второго металла в состав активной фазы приводило к существенному изменению свойств катализатора. Так, мезопористые RhRu катализаторы давали

конверсию лишь 2-5% за 2 часа при селективности по γ -валеролактону 15-45%, в то время как RuPd катализаторы уже заметно превосходили по своей активности монометаллический мезопористый Ru катализатор, сохраняя высокую селективность по целевому продукту (Рис. 1). RuCu катализатор при 100% конверсии субстрата за 2 часа, давал селективность по γ -валеролактону в 41%. При этом монометаллические Rh и Pd катализаторы, нанесенные на мезопористую гибридную подложку, не проявили активности в гидрировании левулиновой кислоты.

Замена левулиновой кислоты на соответствующие сложные эфиры приводила к падению активности монометаллических Ru катализаторов (в особенности для мезопористого образца). Основным (и подавляющим) продуктом реакции здесь также являлся γ -валеролактон с селективностью до 99.5%.

Синтезированные рутений-содержащие катализаторы на основе иммобилизованных дендримеров могут быть использованы повторно без существенной потери активности, но, будучи высокодисперсными, требуют длительное время для седиментации (Рис. 2).

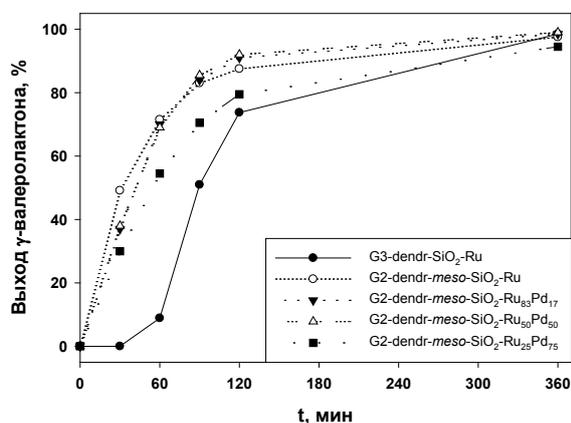


Рис. 1. Гидрирование левулиновой кислоты в присутствии гибридных дендример-содержащих катализаторов на основе наночастиц благородных металлов. Условия реакции: 80 °C, 30 атм. H₂.

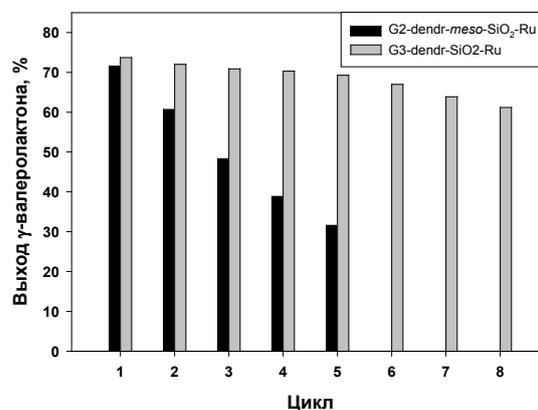


Рис. 2. Повторное использование дендример-содержащих гетерогенных катализаторов на основе рутения в гидрировании левулиновой кислоты. Условия реакции: 80 °C, 30 атм. H₂.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 16-33-60101 и 14-03-31531.

Литература:

- [1] Palkovits R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 4336.
- [2] Pileidis F.D., Titirici M.-M. // *ChemSusChem* 2016. V. 9. P. 562.
- [3] Wright W.R.H.; Palkovits R. // *ChemSusChem* 2012. V. 5. P. 1657.
- [4] Villa A., Schiavoni M., Chan-Thaw C.E., Fulvio P.F., Mayes R.T., Dai Sh., More K.L., Veith G.M., Prati L. // *ChemSusChem* 2015. V. 8. P. 2520.
- [5] Bond J.Q., Alonso D.M., Wang D., West R.M., Dumesic J.A. // *Science* 2010. V. 327. P. 1110.
- [6] J.C. Serrano-Ruiz, Wang D., Dumesic J.A. // *Green Chem.* 2010. V. 12. P. 574.
- [7] Lange J.-P., Price R., Ayoub P.M., Louis J., Petrus L., Clarke L., Gosselink H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. P. 4479.
- [8] Tan J., Cui J., Deng T., Cui X., Ding G., Zhu Yu., Li Yo. // *ChemCatChem* 2015. V. 7. P. 508.
- [9] Newkome, G.R.; Shreiner, C.D. // *Polym.* 2008. V. 49. P. 1.
- [10] Niu, Y., Crooks, R.M. C. R. // *Chimie* 2003. V. 6. P. 1049.

Ингибирование коксообразования при пиролизе синтетической бензиновой фракции

Кондратенко А.Д., Жагфаров Ф.Г., Карпов А.Б.

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

Для получения низших олефинов основными сырьевыми ресурсами служат нефть и природный газ, – в зависимости от доступности и стоимости. В случае получения низших олефинов из метана возможно несколько вариантов не прямых процессов. Одним из таких является сочетание технологии Фишера-Тропша с процессом пиролиза.

Исследование процесса термического пиролиза проводили в лабораторной установке проточного типа. Процесс осуществляли в стальном реакторе U-образной формы. Особенностью данного реактора является то, что он изготовлен из стали марки 08X18H10, по своему составу близкой к промышленным печам пиролиза, это позволяет получить более точные результаты. Реактор U-образной формы также позволяет моделировать наиболее уязвимые места промышленных установок. Таким образом лабораторная установка была приближена к условиям, в которых эксплуатируются промышленные печи пиролиза.

Исследования пиролиза синтетической бензиновой фракции показали высокие выходы низших олефинов и низкое смолообразование, однако наблюдалось интенсивное образование кокса. Причем в стальном реакторе коксообразование шло более интенсивно из-за каталитического действия металлической стенки змеевика.

Коксообразование является общей проблемой, связанной с любым процессом пиролиза. Кокс отлагается на внутренних стенках реактора и следующей за ним теплообменной аппаратуре.

В нефтяной промышленности для уменьшения коксообразования в настоящее время применяется диметилдисульфид (ДМДС), однако в России он не производится, а импортируется либо из стран ЕС, либо из Китая. Однако стоит отметить, что серосодержащие соединения в сырье пиролиза приводят к появлению сероводорода и других соединений серы в продуктах пиролиза.

Для снижения коксообразования в GTL-бензиновую фракцию был добавлен ингибитор – диметилсульфид (ДМС), применяемый в нефтехимических процессах как модификатор катализаторов гидрокрекинга, гидродесульфуризации, риформинга. Оптимальной концентрацией ингибитора – диметилсульфида, при которой в смолу пиролиза попадает наименьшее количество серы и при этом обеспечивается достаточное снижение коксообразования, является 350 ppm. Это позволило существенно снизить выход кокса при пиролизе GTL-бензиновой фракции.

Проведя аналогию с катализаторами риформинга нефтяной промышленности было решено испытать соединения олова в качестве ингибитора коксообразования. В дальнейшем для снижения образования кокса был испытан комплексный ингибитор на основе соединений олова в сочетании с соединениями серы. Он позволил еще больше снизить коксообразование при пиролизе GTL-бензина. Предположительно механизм действия данного типа ингибитора заключается в подавлении активных центров, являющихся катализаторами коксообразования, в качестве которых выступает материал стенок печей пиролиза. По-видимому, на стенке реактора осаждаются соединения олова, тем самым блокируя каталитически активные поверхностные центры.

Измерение количества образующегося кокса проводили методом синхронного термического анализа (СТА-анализа) на приборе фирмы «NETZSCH» (Германия). СТА-

анализ сочетает методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) в рамках одного измерения. Для проведения анализа использовалось кольцо, изготовленное из стали. Кольцо подвешивалось в зоне протекания процесса пиролиза на время проведения опыта, после чего подвергалось регенерации в токе азот/кислород, фиксируя при этом изменение массы и суммарный тепловой эффект. Результаты ТГ-анализа показали, что в присутствии комплексного ингибитора на основе соединений олова образование кокса идет менее интенсивно (рисунок 1)

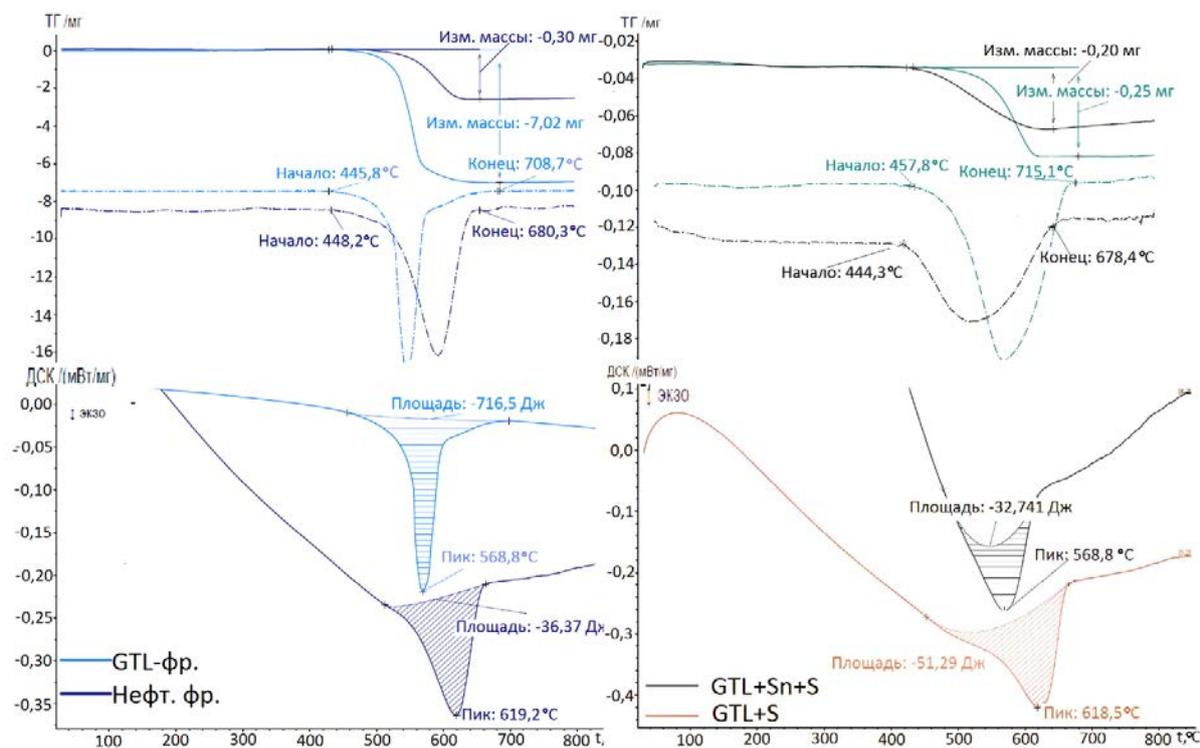


Рисунок 1 – Результаты синхронного термического анализа

Была подобрана оптимальная концентрация ингибитора: 350 ppm диметилсульфида и 100 ppm Sn²⁺. При этой концентрации в смоле пиролиза содержится относительно небольшое количество соединений серы, и при этом обеспечивается достаточно низкий уровень коксообразования. Высокое содержание серы в смоле пиролиза значительно уменьшает ее стоимость и усложняет дальнейшую переработку, поскольку смола пиролиза является ценным сырьем для получения ароматических углеводородов.

При пиролизе GTL-бензиновой фракции с добавлением ингибитора в реакторе остается гораздо меньше соединений серы (это та часть соединений серы, которая идет на ингибирование коксообразования). Поэтому остальная часть была скомпенсирована соединениями олова. Они отсутствуют в смоле пиролиза и пирогазе, в незначительном количестве содержатся в сконденсированной воде и в основном остаются в реакторе. Это подтверждает предполагаемый механизм ингибирования посредством осаждения соединений олова на стенке реактора.

Таким образом, был подобран комбинированный ингибитор и его концентрация на основе серо- и оловосодержащих соединений для пиролиза GTL-бензина, который значительно уменьшает образование кокса на стенках реактора. Это позволяет сократить расходы на регенерацию и делает целесообразным использование природного газа для получения этилена и пропилена посредством пиролиза GTL-бензиновой фракции.

Исследование структуры молекул нефтяных асфальтенов методом ступенчатого термолита

Корнеев Д.С.¹, Меленевский В.Н.², Певнева Г.С.¹, Головки А.К.^{1,2}

1 - Институт химии нефти СО РАН, Томск

2 - Институт нефтегазовой геологии и геофизики им. Трофимука СО РАН,
Новосибирск
korneev@ipc.tsc.ru

В настоящее время в мире увеличивается доля добычи и переработки тяжелого углеводородного сырья. Такое сырье содержит значительные количества высокомолекулярных гетероатомных компонентов – асфальтенов и смол, наличие которых обуславливает проблемы добычи и переработки нефти [1]. Путь к решению данных проблем заключается в детальном изучении структуры высокомолекулярных гетероорганических соединений нефти. Значительные успехи в области установления строения асфальтеновых молекул достигнуты с помощью методов термического анализа, [2-3], однако до сих пор остается много вопросов, связанных с природой химических связей нефтяных высокомолекулярных гетероатомных соединений, а также строением их молекул.

Целью данной работы является исследование термической стабильности и структурных фрагментов молекул асфальтенов в процессе ступенчатого термолита.

В качестве объектов исследования использовались асфальтены, выделенные из тяжелой ($\rho > 934 \text{ кг/м}^3$), высоковязкой ($v_{50} > 31 \text{ мм}^2/\text{с}$), высокосернистой ($S = 1,98 \%$ мас.) нефти Усинского месторождения с высоким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ (26,1 % мас.). Термическое разложение асфальтенов проводилось в кварцевой трубке диаметром 2 мм, находящейся внутри спирали из платиновой проволоки. Масса навески составляла 7 мг. Термолит проводился последовательно при температурах 120, 230, 370, 450, 750 °С до полного удаления продуктов из реакционной зоны. Летучие продукты термолита поступали в инжектор газового хроматографа с масс-селективным детектором для идентификации полученных соединений в режиме реального времени.

Термолит при 120 °С. При анализе данных продуктов термолита идентифицирован гомологический ряд *n*-алканов C_{21} - C_{31} . Вероятно, при данной температуре процесса, термодинамически возможны лишь реакции разрыва слабых мостиковых связей С-S и С-О, в результате чего от молекул асфальтенов отщепляются длинные алифатические цепочки. Возможно, идентифицированные *n*-алканы являются соосажденными компонентами, а не продуктами термической деструкции. Кроме *n*-алканов, каких-либо других продуктов термолита не обнаружено.

Термолит при 230 °С. В продуктах термолита, образующихся в интервале 120-230 °С, обнаружена гомологическая серия *n*-алканов, однако в отличие от предыдущей ступени процесса (120 °С), на данном этапе образуются относительно низкомолекулярные соединения C_{12} - C_{25} , где максимум приходится на C_{17} . Видимо это связано с тем, что при данной температуре возможна деструкция наиболее длинных алифатических цепей по связям С-С, дестабилизированным гетерофункционами. Кроме *n*-алканов, каких-либо других продуктов термолита не обнаружено.

Термолит при 370 °С. В продуктах термолита при 370 °С образуется гомологический ряд *n*-алканов, включающий углеводороды C_9 - C_{31} . Важно, что на данной ступени термолита начинается распад алифатических мостиков, связывающих циклические фрагменты, о чем свидетельствует широкий набор продуктов термолита,

включающий гомологический ряд циклогексанов $C_{14}-C_{24}$, а также незначительные количества гопанов $C_{29}-C_{30}$, стеранов $C_{27}-C_{30}$ и триметилнафталинов.

Термолиз при 450 °С. При обработке хромато-масс-спектров продуктов термолиза идентифицирован гомологический ряд *n*-алканов C_8-C_{32} . Важно, что наиболее интенсивные пики относятся к низкомолекулярным продуктам реакции. Следует отметить, что при температуре 450 °С образуются α -олефины с числом атомов углерода, соответствующим *n*-алканам. Очевидно, это связано с интенсивной деструкцией алкильных фрагментов по связям С-С и С-Н. Анализ полученных данных показал, что наряду с гомологическим рядом циклогексанов $C_{13}-C_{24}$, в отличие от предыдущей ступени термолиза, здесь идентифицированы трициклические структуры состава $C_{23}-C_{26}$, гопаны и гомогопаны $C_{29}-C_{35}$, стераны $C_{27}-C_{29}$; впервые появляется серия алкилбензолов и алкилтолуолов $C_{11}-C_{28}$, производные ксилола и триметилалкилзамещенные бензола. Также обнаружены фрагменты асфальтовых молекул, представляющие собой метил-, диметил-, триметилнафталины и метил-, диметил-, триметилфенантрены, причем голаядерные бензол, нафталин и феноантрен не обнаружены. Это свидетельствует о том, что данные структурные фрагменты входят в состав молекул асфальтенов посредством ковалентных связей, а не межмолекулярных взаимодействий, и образуются в результате распада по связи С-С в β -положении, а также при раскрытии нафтеновых циклов. Примечательно, что четвертая ступень термолиза асфальтенов при 450 °С сопровождается образованием серосодержащих соединений – C_1-C_2 бензотиофенов, метилалкилбензотиофенов, C_0-C_2 дибензотиофенов.

Термолиз при 750 °С. Следует обратить внимание на то, что при данной температуре становятся возможными реакции распада наиболее термодинамически устойчивых молекулярных фрагментов, что, главным образом, влияет на состав продуктов термолиза. Неизменно в продуктах деструкции асфальтенов идентифицируется гомологический ряд *n*-алканов, в данном случае состава C_8-C_{35} , сопровождающийся серией соответствующих алкенов. Кроме того, обнаружен ряд циклогексанов $C_{12}-C_{28}$, алкилбензолов и алкилтолуолов $C_{10}-C_{29}$, а также метил-, диметил-, триметилнафталинов, C_1-C_2 бензотиофенов, метилалкилбензотиофенов, C_0-C_2 дибензотиофенов. Равновесие во всех случаях смещено в сторону образования низкомолекулярных продуктов. Ярко выраженной отличительной особенностью термолиза при 750 °С является идентификация в составе его продуктов гибридной структуры типа 1,2-дегидротетралин, что свидетельствует о деструкции наиболее стабильных конденсированных полициклонафтеноароматических ядер молекул.

В результате исследования продуктов ступенчатого термолиза нефтяных асфальтенов установлено, что при 120 °С образуются *n*-алканы $C_{21}-C_{31}$, вероятнее всего за счет распада мостиковых связей С-S и С-O. Показано, что термолиз асфальтенов при 230 °С сопровождается образованием *n*-алканов $C_{12}-C_{25}$ вследствие возможной деструкции дестабилизированных связей С-С алкильных фрагментов. Обнаружено, что продуктами термолиза при 370 °С являются ряд *n*-алканов C_9-C_{31} и циклогексанов $C_{14}-C_{24}$ наряду с незначительными количествами гопанов, стеранов и триметилнафталинов по причине распада алифатических мостиков, соединяющих ароматические ядра молекул. Установлено, что наиболее интенсивно термолиз асфальтенов протекает при 450 °С за счет деструкции алкильных фрагментов по связям С-С и С-Н и, вероятно, частичного разрушения насыщенных циклов с образованием таких классов углеводородов, как *n*-алканы C_8-C_{32} , с соответствующими алкенами, циклогексаны $C_{13}-C_{24}$, трицикланы $C_{23}-C_{26}$, терпаны $C_{29}-C_{35}$, стераны $C_{27}-C_{29}$, алкилбензолы и алкилтолуолы $C_{11}-C_{28}$, производные ксилола и триметилалкилзамещенные бензола, метил-, диметил-, триметилнафталины, метил-,

СЗ СД-79

диметил-, триметилфенантрены, а также C_1 - C_2 бензотиофенов, метилалкилбензотиофенов, C_0 - C_2 дибензотиофенов. При 500 °С продукты термоллиза аналогичны таковым при 450 °С. Показано, что наряду с продуктами термоллиза аналогичными продуктам термодеструкции при 450 °С и 500 °С, при 750 °С образуются структуры типа 1,2-дегидротетралина, что говорит о разрушении устойчивых полициклонафтеноароматических структур.

Литература

- [1] Jorge Ancheyta, James G. Speight. Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua. Boca Raton London New York: CRC Press. – 2007. – 346 p.
- [2] Меленевский В.Н., Конторович А.Э., Каширцев В.А., Ким Н.С. // Нефтехимия. Т. 49. № 4. 2009. С. 292 – 299
- [3] А.А. Гринько, Р.С. Мин, Т.А. Сагаченко, А.К. Головки // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – № 4. – С. 249–255.

Превращение природного газа в метанол на протопорфиринсодержащих катализаторах

Мамедова М. Т.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева,
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*

memmedova-melahet@mail.ru

Метанол является одним из наиболее широко используемых кислородсодержащих продуктов органического синтеза и непрерывно растущая потребность в метаноле должна быть обеспечена как реконструкцией и интенсификацией действующих производств, так и разработкой новых эффективных способов его получения.

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование каталитических свойств гетерогенно нанесенных железопротопорфириновых катализаторов в газофазном окислении природного газа пероксидом водорода в метанол.

Синтезировали четыре варианта катализаторов на разных носителях: $PPFe^{3+}OH / Al_2O_3$ - содержал 3.4 мг гематина на грамм носителя; $PPFe^{3+}OH / NaX$ - 2.5 мг/г; $PPFe^{3+}OH / \text{алюмомагнийсиликат}$ - 0.9 мг/г; $PPFe^{3+}OH / \text{алюмохромсиликат}$ - 3.4 мг/г.

Опыты осуществляли при следующих условиях: температура – 180⁰С, концентрация водного раствора перекиси водорода – 20 вес.%, время контакта – 10 сек., мольное соотношение реагентов - $CH_4 : H_2O_2 = 1 : 0.5$. Основным продуктом процесса является метанол, в незначительном количестве образуются формальдегид и муравьиная кислота.

На основе полученных данных вычислены число каталитических оборотов для каждого катализатора в реакциях окисления природного газа. Результаты этих вычислений описаны в табл.

Таблица. Число каталитических оборотов в окислении природного газа в метанол: $t = 180^0C$; 20 % вес. конц. H_2O_2 ; $N_{CH_4} : N_{H_2O_2} = 1 : 0.5$ (мольн.); $\tau = 10сек.$

образцы	кол. Fe^{3+} , моль	конвер. CH_4 моль/ч	число обор. час ⁻¹
$PPFe^{3+}OH / \text{алюмохромсиликат}$	$0.3 \cdot 10^{-4}$	$0.13 \cdot 10^{-2}$	43
$PPFe^{3+}OH / \text{алюмомагнийсиликат}$	$0.63 \cdot 10^{-5}$	$0.77 \cdot 10^{-3}$	122
$PPFe^{3+}OH / Al_2O_3$	$0.2 \cdot 10^{-4}$	$0.19 \cdot 10^{-3}$	10
$PPFe^{3+}OH / NaX$	$0.2 \cdot 10^{-4}$	$0.76 \cdot 10^{-4}$	4

Как видно, из табл. самым активным в окислении природного газа (метана) из исследованных четырех катализаторов является $PPFe^{3+}OH / \text{алюмомагнийсиликат}$. Эти результаты позволили отобрать наиболее активный катализатор - $PPFe^{3+}OH / \text{алюмомагнийсиликат}$, и на его основе изучить закономерности гидроксирования природного газа (метана) пероксидом водорода.

Результаты проведенных опытов приведены на следующих рисунках.

Как видно из рис.1, кинетическая кривая зависимости выхода метанола от температуры имеет максимум при 180⁰С, а молекулярного кислорода проходит через минимум. В этой точке выход метанола достигает 46.5 % вес., при конверсии метана 48%.

Следующие эксперименты посвящены к изучению влияния мольного соотношения $CH_4 : H_2O_2$ на выход продуктов реакции. Результаты этих опытов изображены на рис.2. Как видно из рисунка, при малых соотношениях реагентов, несмотря на большую времени контакта, конверсия метана и выход метанола ниже. С повышением соотношения $CH_4 : H_2O_2$ т.е. с увеличением количество перекиси водорода в системе конверсия метана и выход метанола повышаются и имеют максимум в точке $CH_4 : H_2O_2 = 1 : 2$. В этой точке конверсия метана

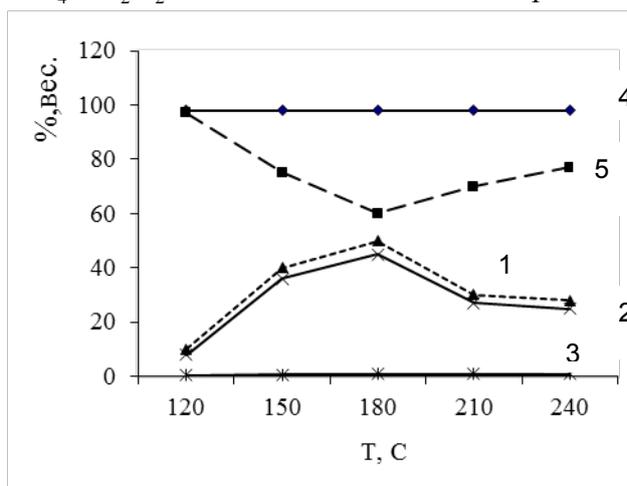


Рис 1. Зависимость выходов продуктов реакции гидроксирования природного газа от температуры: $CH_4 : H_2O_2 = 1 : 1,4$ (мольн.), $v_{CH_4} = 0,08$ л/ч, $v_{H_2O_2} = 0,8$ мл/ч, 20вес.% конц. H_2O_2 .
1- конверсия CH_4 ,
2 - выход CH_3OH ,
3 – выход CH_2O и $HCOOH$,
4 – селективность, 5 – выход O_2

составляет 66 вес.%, выход метанола – 64 вес.%, а селективность по метанолу 97%. Дальнейшее повышение этого соотношения приводит к понижению конверсии метана и выхода метанола. При этом заметного изменения выхода побочных продуктов и соответственно селективности по метанолу не наблюдается.

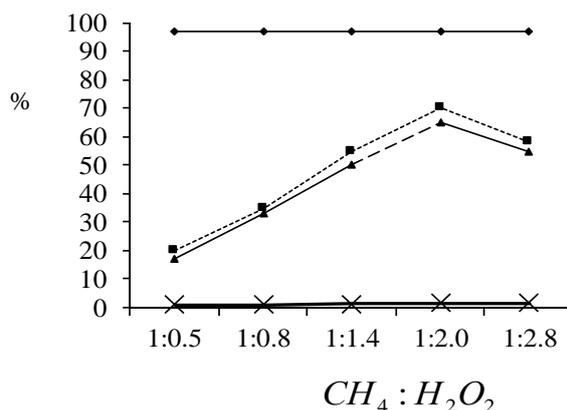


Рис.2. Зависимость выходов продуктов реакции гидроксирования природного газа от мольного соотношения реагентов ($CH_4 : H_2O_2$). 180⁰С; 20вес.% конц. H_2O_2 . 1- конверсия CH_4 , 2 – выход CH_3OH , 3 – выход CH_2O и $HCOOH$, 4 – селективность.

Обобщая экспериментальные результаты, приходим к заключению о том, что газофазная окислительная активация метана пероксидом водорода в присутствии катализатора $PPFe^{3+}OH$ / алюмомагнийсиликат способствует получению метанола с высокой эффективностью и является наиболее перспективным катализатором этого процесса.

Влияние природы модифицирующих добавок оксидов рзэ на свойства молибден- и вольфрамсодержащих гетерополисоединений

Алимарданов Х.М., Наджафова М.А., Мусаева Э.С., Дадашова Н.Р., Касумов Р.Дж.

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева,

НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

maisa.najafova@gmail.com

Непредельные углеводороды алифатического и алициклического ряда являются доступным сырьем для получения кислород и азотосодержащих продуктов тонкого органического синтеза, биологически активных соединений, полимерных материалов, высокооктановых компонентов моторного топлива. Одной из наиболее эффективных каталитических систем, применяемых для их функционализации, являются гетерополисоединения различного состава и структуры. Селективность таких систем часто определяется методикой приготовления и природой модифицирующих добавок.

В представленной работе приведены результаты по синтезу молибден-, вольфрам- и РЗЭ содержащих гетерополисоединений, изучения их парамагнитных свойств, а также активности и селективности в реакции кислородной функционализации непредельных углеводородов различной структуры.

Структура и парамагнитные свойства синтезированных La, Nd, Ga, Tb, Pr, Ce содержащих молибден- и вольфрамовых ГПС были изучены методами рентгенофазового анализа и ЭПР. Показано, что Mo, W, Tb, Ga содержащие катализаторы в обеих матрицах $H_2C_2O_4$ и H_3PO_4 , имеют очень широкие линии спектра ЭПР ($\Delta H_{шир.} = 250 \text{ мТл}$). В катализаторах с катионами La, Nd, Pr наблюдаемые спектры ЭПР устойчивых радикальных комплексов в зависимости от матрицы не изменяются. Считаем, что уширение линий ЭПР происходит за счет обменных взаимодействий, приводящее к анизотропии g-фактора. Не исключено, что в данном случае могут возникнуть расслоение и кристаллизация образцов, которые подтверждены рентгеноструктурными исследованиями. Синтезированные катализаторы проявляют высокую активность и селективность при эпоксидировании три- и тетрациклических мостиковых непредельных углеводородов.

Каталитическое тиоариллирование арилбромидов с участием полипиррольных наноконпозитов: Pd(0) vs. CuI

Никитин О.М.¹, Новикова Н.С.¹, Золотухина Е.В.², Воротынцев М.А.², Магдесиева Т.В.¹

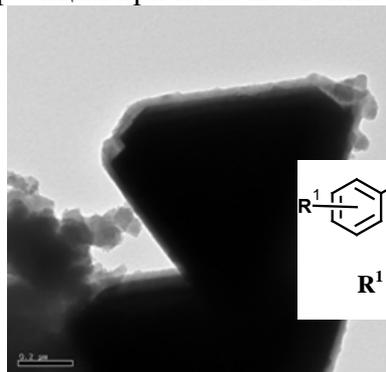
1 - Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва

2 - Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, МО
omnikitin@rambler.ru

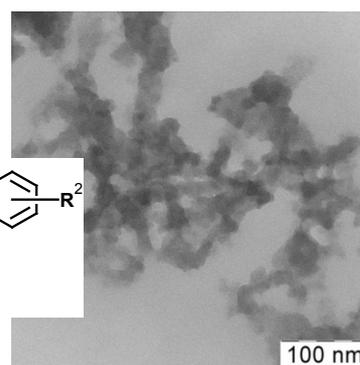
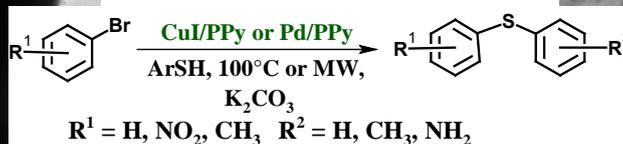
Реакция каталитического тиоариллирования арилбромидов позволяет напрямую получать тиоэфиры, многие из которых способны проявлять биологическую активность. Наиболее распространенными катализаторами для реакций тиоариллирования являются комплексы Cu и Pd или наноконпозиты на их основе. Для палладиевых катализаторов, как правило, характерна большая активность, в то время как медные более дешевы и менее токсичны.

Предложенные нами ранее Pd(0) и CuI полипиррольные наноконпозиты (Pd/PPy и CuI/PPy)¹, которые получают редокс-полимеризацией пиррола в присутствии солей соответствующих металлов, были исследованы в качестве катализаторов реакции тиоариллирования арилбромидов и показали высокую каталитическую активность. Реакции протекают количественно, как в случае Pd/PPy, так и CuI/PPy, 6-10 часов. Оба наноконпозита показали сравнимую активность в реакции тиоариллирования. Важно отметить, что наноконпозиты оказались устойчивы к микроволновому облучению (MW), поскольку полипиррольная матрица предотвращает агрегацию наночастиц. Применение MW позволяет существенно уменьшить время реакции (до 15-20 минут). Большое влияние на выход тиоэфиров оказывает используемое основание, оптимальным для реакции тиоариллирования оказался K₂CO₃.

Основными преимуществами исследованных нами систем являются: синтетическая доступность и сравнительно малые загрузки катализатора (1 мольн. % для CuI системы по сравнению с 5-10% в литературе), высокий выход тиоэфиров как для активированных так и для дезактивированных арилбромидов, а также малое время реакции при использовании MW.



ТЭМ изображение CuI-пиррольного наноконпозита



ПЭМ изображение Pd-полипиррольного наноконпозита

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации (грант № МК-4875.2016.3) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-06351)

Литература:

[1] Vasilyeva S.V., Vorotyntsev M.A., Bezverkhyy I., Lesniewska E., Heintz O., Chassagnon R. // J. Phys. Chem. C 112 (2008) 19878–19885.

Исследование окислительной регенерации платина-содержащих катализаторов на основе наноструктурированных анион-модифицированных оксидов

Кузнецов П.Н., Обухова А.В., Кузнецова Л.И.

ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

lab9team@rambler.ru

Изучена динамика каталитических свойств Pt/WO₄²⁻/ZrO₂ (PtWZ) катализатора (17 моль. % WO₄²⁻) в процессах гидроизомеризации гептана и смеси гептана с бензолом в зависимости от времени и температуры реакций. При 170-280 °С установлено снижение конверсии гептана в начальный период протекания реакций (до двух часов) и антибатный рост селективности по изогексанам. При повышенных температурах (250 °С и более) уменьшается активность в гидрировании бензола. Наблюдаемые изменения каталитических свойств обусловлены частичной дезактивацией как кислотного, так и гидрирующего компонентов катализатора. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показано образование углеродистых отложений на поверхности катализатора, структура которых определяется составом реакционной среды (рис. 1). На катализаторе после проведения реакции гидроизомеризации гептана образуются преимущественно алифатические полимеры типа «поли-C_xH_y», которые могут блокировать активные центры, катализирующие реакции крекинга. При добавлении к гептану бензола обнаружено дополнительное присутствие графитоподобных углеродистых отложений, что вероятно определяет снижение как кислотной, так и гидрирующей активности катализатора.

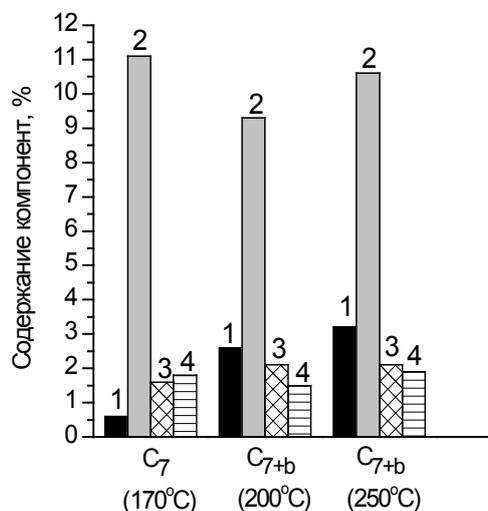


Рис.1. Содержание углеродсодержащих компонент в катализаторах испытанных в реакциях изомеризации гептана и смеси гептана с бензолом: 1 – «графитоподобная» компонента; 2 – «поли-C_xH_y»; 3 - C-O-C- и -C-OH; 4 – COOH.

Окислительная регенерация PtWZ катализатора после реакции изомеризации гептана и смеси гептана с бензолом исследована путем установления динамики выгорания углеродистых отложений методом дифференциальной сканирующей калориметрии при программированном нагреве в токе воздуха (рис. 2). Видно, что для всех образцов на кривых ДСК наблюдается низкотемпературный (около 90-100 °С) эндотермический эффект, обусловленный удалением сорбированной воды, которая тестировалась масс-спектрометрически. После завершения эндотермической стадии

протекают несколько экзотермических. Природа этих стадий, по-видимому, связана с окислением различных типов углеродистых отложений, что подтверждается совпадением профилей кривых ДСК и выделения CO_2 .

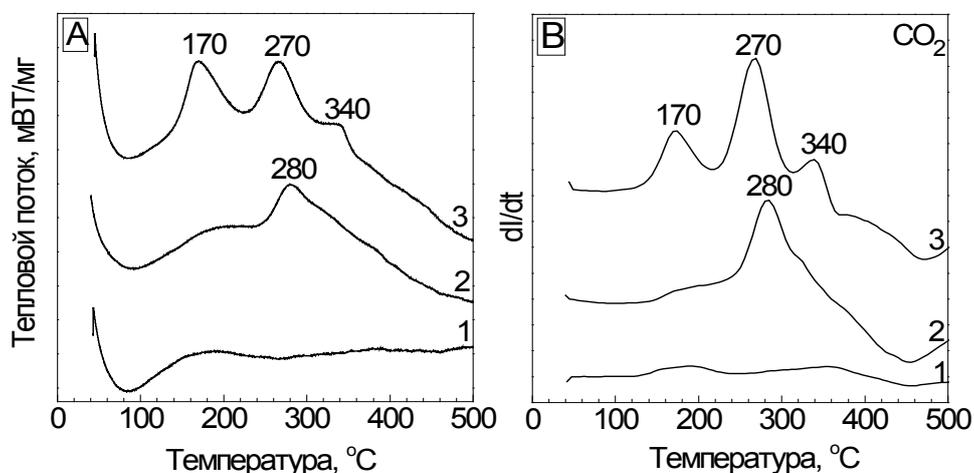


Рис. 2. Кривые ДСК (А) и изменения ионного тока для CO_2 (В) при термическом анализе исходного PtWZ катализатора (1) и после реакций изомеризации гептана (2) и смеси гептана с 23,5 моль.% бензола (3)

Основное отличие кривых ДСК после разных реакций заключается в различном соотношении интенсивности пиков, особенно интенсивен пик при 170 °С для катализатора после превращения смеси гептана с бензолом. Для этих же катализаторов по данным РФЭС (рис. 1) наблюдается рост количества графитоподобных компонент в углеродистых отложениях. Учитывая, что подобные структуры наблюдались в работах на платиновой черни, можно предположить, что низкотемпературный пик на кривых ДСК обусловлен выгоранием графитоподобных отложений, катализируемым платиной. По-видимому, образованием таких отложений объясняется наблюдаемое снижение гидрирующей активности при гидроизомеризации смеси гептана с бензолом.

Для катализатора, испытанного в реакции изомеризации гептана, на кривой ДСК наиболее интенсивный пик наблюдается при 270-280 °С, по данным РФЭС (рис. 2) в этом образце обнаружено наибольшее содержание полимерных алифатических образований типа «поли- C_xH_y », при этом количество графитоподобных структур незначительно. Совокупность этих данных позволяет полагать, что экзоэффект при этой температуре обусловлен выгоранием образований «поли- C_xH_y ». При высокой температуре (максимум при 340 °С) выгорают, по-видимому, кислородсодержащие соединения вследствие их меньшей реакционной способности.

Особенности каталитического окисления несимметричного диметилгидразина на нанесённом оксиде меди (II)

Пантелеев М.А., Смирнов А.В., Кривецкий В.В., Гаськов А.М.

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

Maksim.Panteleyev@gmail.com

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ), используемый как один из компонентов ракетных топлив, является высокотоксичным химическим соединением, представляющим серьезную угрозу здоровью человека [1]. Каталитическое окисление НДМГ служит одним из способов его утилизации и нейтрализации при аварийных ситуациях. В качестве катализаторов предложены медьсодержащие системы [2], однако детальный механизм окисления НДМГ до сих пор не установлен.

В настоящей работе в качестве модельной системы был приготовлен катализатор, представляющий собой оксид меди (II), нанесенный на подложку из оксида кремния с площадью удельной поверхности 110 м²/г; содержание меди составляло 3 масс. %.

Каталитические эксперименты проводили в импульсном режиме. Использовался проточный трубчатый кварцевый реактор с внутренним диаметром 3 мм. Катализатор массой 30 мг загружался в виде гранул 0,25-0,50 мм. В качестве газа-носителя использовались гелий и кислород-гелиевая смесь с концентрацией кислорода 3%. Реакцию проводили при температуре 300 °С, поток газа поддерживался на уровне 10 мл/мин. Импульс НДМГ составлял 1 мкл. Состав потока газа на выходе из реактора контролировался масс-спектрометрически, измерения проводились в режиме детектирования изменения во времени величины ионного тока для отдельных ионов.

Согласно литературным данным, при каталитическом окислении НДМГ основными продуктами реакции являются диметилметиленигидразин (ДММГ, диметилгидразон формальдегида), диметиламин, метанол, метан, азот, оксиды азота, диоксид углерода, вода. Все перечисленные соединения были обнаружены нами при окислении НДМГ на катализаторе Cu/SiO₂. Детектирование этих соединений проводилось по изменению концентрации характеристических ионов, указанных в таблице, при совпадении значений m/z для разных соединений учитывалось соотношение с другими характерными ионами.

Соединение	Ион (m/z)
(CH ₃) ₂ N-NH ₂ (НДМГ)	60
O ₂	32, 16
N ₂	28
CH ₄	15, 16
NH ₃	17, 16
(CH ₃) ₂ NH (ДМА)	44, 45, 28
(CH ₃) ₂ N-N=CH ₂ (ДММГ)	72
CH ₃ OH	31 29, 15
NO, NO ₂ , N ₂ O	30, 46, 44
CO ₂	44
H ₂ O	18, 17

Обращает на себя внимание факт двустадийного поглощения кислорода при превращении НДМГ на катализаторе Cu/SiO₂. Первоначально вместе с уменьшением концентрации иона m/z=32, соответствующего кислороду (рис. 1), наблюдается увеличение содержания ионов с m/z, равным 28 (азот), 15 и 16 (метан), 44 (углекислый газ), 17 и 18 (вода); помимо этих продуктов горения НДМГ наблюдается образование ДММГ (m/z=72). Через некоторое время концентрация кислорода в смеси начинает возвращаться к первоначальному уровню, однако затем следует второй этап поглощения кислорода с выделением дополнительного количества азота и углекислого газа.

Предположительно, окисление НДМГ происходит с участием кислорода, входящего в состав оксида меди (II); при этом оксид меди (II) восстанавливается до оксида меди (I), затем реокисляется кислородом и вновь участвует в окислении НДМГ.

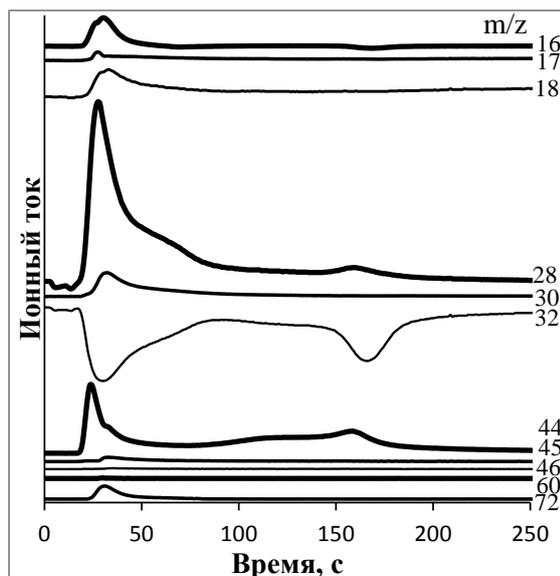


Рис. 1. Превращение НДМГ на катализаторе Cu/SiO₂: поток 3%O₂/He

При снижении количества кислорода в потоке восстановление может проходить до металлической меди, а ее окисление при температуре реакции (300 °С) происходит достаточно медленно, в результате чего появляется временная задержка в процессе окислительного превращения НДМГ.

Для подтверждения этого предположения были проведены эксперименты по конверсии НДМГ в бескислородной среде на предварительно окисленном (рис. 2а) и восстановленном в водороде при 400 °С (рис. 2б) катализаторе Cu/SiO₂. Обнаружено, что на окисленном катализаторе, содержащем оксид меди (II), наблюдается два этапа превращения НДМГ: первоначально образуются продукты, выделяющиеся при окислении

НДМГ, такие как азот, метан, углекислый газ и вода, а затем появляются продукты неокислительного разложения, в частности диметиламин (m/z=44, 45, 28) и аммиак (m/z=17, 16). На восстановленном катализаторе, как и ожидалось, обнаружены только продукты неокислительного восстановления (рис. 2б).

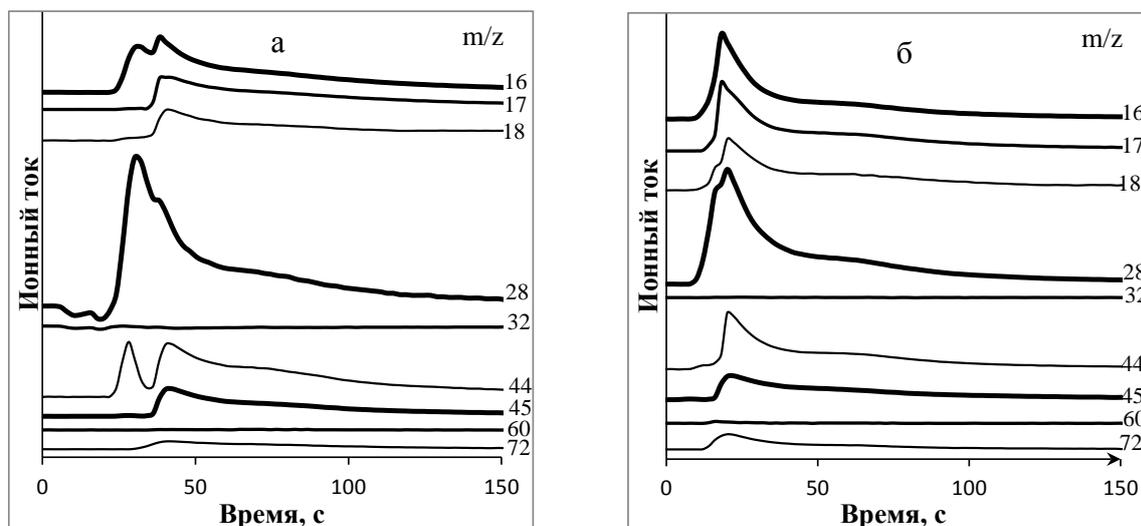


Рис. 2. Превращение НДМГ на катализаторе Cu/SiO₂ в потоке He. а) – окисленный катализатор, б) – восстановленный катализатор

Таким образом, окисление НДМГ на катализаторе, содержащем оксид меди (II), происходит за счет кислорода, выделяющегося в циклах восстановления-окисления активной фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 14-19-00120).

Литература:

- [1] Колесников С.В. Окисление несимметричного диметилгидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах. Новосибирск: Изд. СибАК, 2014. 110 с.
- [2] Ismagilov Z.R., Kerzhentsev M.A., Ismagilov I.Z. et al. // Catalysis Today. 2002. V. 75. P. 277-285.

Влияния нафтената кобальта на процесс получения синтетической нефти

Супранков К.А., Наливайко Е.Ю., Максимов А.Л.

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва
nalivaikoeigor@gmail.com*

На сегодняшний день известно много способов по получению синтетической нефти из горючего сланца, однако основная их часть основана на термическом разложении керогена, что приводит к низкому качеству получаемых продуктов и невысоким выходам [1]. Внедрение в процесс различных каталитических добавок, содержащих переходные металлы [2] в присутствии водорода позволяет эффективно высвободить ковалентно связанные насыщенные углеводороды из керогена [3]. Также, использование в качестве сырья непосредственно керогена приводит к более глубокому протеканию реакции гидрирования.

В работе изучено влияние нафтената кобальта на процесс получения синтетической нефти, а также подобраны наилучшие условия получения синтетической нефти. На первой стадии шел поиск наилучшей температуры. Реакции проводились в стальных автоклавах при температурах 300 – 500 °С с шагом в 50 °С и давлением водорода 70 атм. в течение различных промежутков времени. Количество каталитической добавки также варьировалось в промежутке от 20 до 2000 мг. В качестве сырья выступал кероген, полученный из горючего сланца с месторождения в пос. Сланцы, Ленинградской области последовательной обработкой хлороформом, а затем минеральными кислотами при нагревании с целью удаления минеральной части. По результатам элементного анализа было получено, что отношение Н:С составляет 1,48, что характерно для керогена первого и второго типа, т.е. в нем высокое содержание алифатических фрагментов, которые дают при пиролизе легкие углеводороды, но отношение О:С составляет 0,16, которое относит данный кероген строго ко второму типу, который состоит из циклических структур, слабоконденсированных между собой, длина боковых цепей менее 20 атомов углерода. Данный тип керогена ближе всего к традиционной нефти по своим характеристикам. Полученный в процессе продукт подвергался экстракции хлороформом с последующей его отгонкой. Все образцы исследовались методами газовой хроматографии, элементного анализа, ЯМР. В результате опытов был оптимизирован процесс получения синтетической нефти из керогена Ленинградского месторождения. Так установлено, что оптимальная температура процесса лежит в промежутке от 450 до 480 °С. Кроме того показано, что нафтенат кобальта положительно влияет на качество получаемой синтетической нефти за счет снижения общего содержания серы и увеличения количества светлых нефтепродуктов.

Литература:

- [1] Speight, J. G. Synthetic Fuels Handbook: Properties, Process, and Performance // McGraw-Hill. pp. 13, 182, 186. 2008
- [2] Torels N. Catalytic Effects of Transition Metals on Oil Shale Pyrolysis // Ind Eng Chem. Process Des Dev. 1986, №25, p. 552-557
- [3] Wu L, Liao Y, Geng A. Investigation of hydrolysis released aromatic hydrocarbons from Permian kerogens at different maturities in the Sichuan Basin, China // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2015, 114, pp. 47-59

Использование сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса в задачах регенерации ионно-обменных катализаторов

Хазипов М.Р.¹, Галимова А.Т.², Кожеватов В.А.², Сагдеев А.А.², Гумеров Ф.М.¹

1 - ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань

2 - Нижнекамский химико-технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «КНИТУ», Нижнекамск
tukhvatova-albinka@mail.ru

Устойчивый рост спроса на каучуки специального назначения (бутилкаучук, галобутилкаучук) обуславливает наращивание крупнотоннажного производства – изобутилена высокой чистоты.

В ПАО «Нижнекамскнефтехим» изобутилен полимеризационной чистоты получают в несколько стадий. Одним из продуктов пиролиза углеводородного сырья является изобутилен содержащая фракция. После предварительного выделения из нее бутадиена-1,3 и концентрирования изобутилена, извлечение изобутилена из α -бутилен-изобутиленовой фракции (α -БИФ) проводится путем синтеза, выделения и последующего разложения триметилкарбинола (ТМК) на сульфокатионитном катализаторе КУ-2ФПП. Основная составляющая данного катализатора – сильнокислотный макропористый катионит К-2-8, являющийся сульфированным сополимером стирола с дивинилбензолом, формованный на полипропилене [1].

Наличие в α -БИФ наряду с изобутиленом бутена-1, транс-, цис-бутенов-2 и бутадиена-1,3 приводит к протеканию побочных реакций. В результате их протекания на поверхности катализатора накапливаются олигомеры и димеры алкенов, соли металлов, приводящие к дезактивации катализатора [2].

С целью удаления продуктов уплотнения (димеров, олигомеров) традиционно проводится окислительная регенерация катализатора. Высокая температура процесса отрицательно сказывается на текстурных характеристиках катализатора и ограничивает ее применение.

Целью настоящей работы является исследование возможности регенерации катализатора КУ-2ФПП с использованием сверхкритического флюидного экстракционного (СКФЭ) процесса. Выбор данного метода обусловлен уникальными свойствами сверхкритических флюидных сред (СКФ), а именно высокой диффузионностью, проникающей и растворяющей способностью, низкой вязкостью, а так же существенно более мягкими условиями осуществления СКФЭ – процесса [3].

В первой серии опытов регенерацию катализатора провели с использованием чистого сверхкритического CO₂ (СК CO₂) при температурах 383, 393 К и давлениях 15, 20, 25 МПа. Электронно-микроскопические снимки срезов сухих зерен обычных ионообменных смол указывают на отсутствие в них пор. Удельная поверхность зерен, определенная по сорбции инертных газов, мала (порядка 0,1 м²/г) и близка к их внешней поверхности. Сухие иониты практически непроницаемы для инертных и не полярных газов (коэффициенты проницаемости и диффузия этих газов в сухих ионитах близки к их значениям в обычных полимерах). Сухой ионит не обладает доступным для передвижения поглощенных молекул объемом, который возникает лишь при набухании ионита [4]. Согласно рис. 1 в начале процесса происходит набухание полимера, СК CO₂ проникает внутрь катализатора, что приводит к увеличению массы катализатора. При повышении давления и температуры возрастает степень набухания и пористость катализатора, при этом увеличивается потеря массы регенерированных образцов до 5,83% (табл. 1).

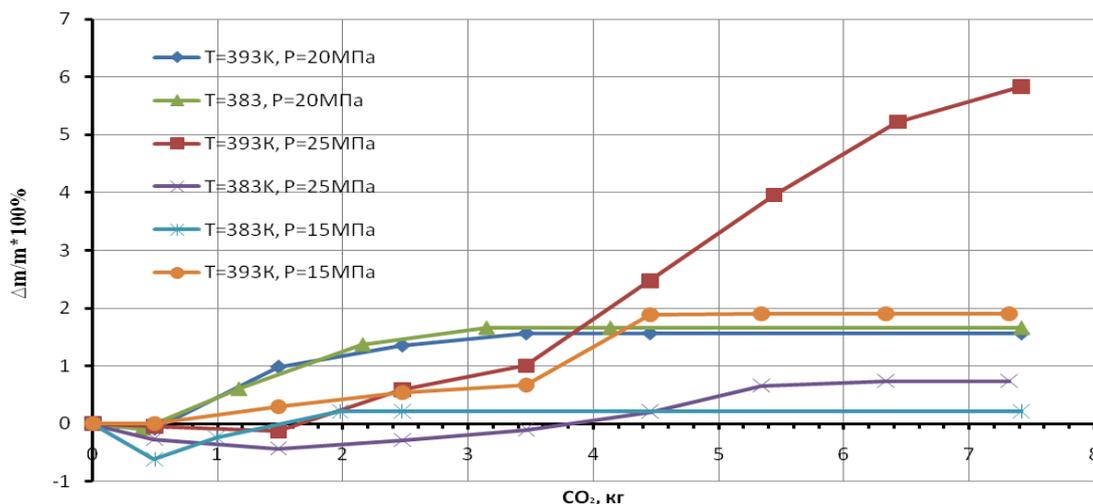


Рис. 1 Изменение массы катализатора КУ-2ФПП в процессе его регенерации в зависимости от массы, участвующего в процессе CO₂

Таблица 1 Изменение массы катализатора

Температура процесса, К	Изменение массы катализатора при давлении, %		
	15 МПа	20 МПа	25 МПа
383	0,21	1,66	0,74
393	1,91	1,56	5,83

Во второй серии опытов регенерацию отработанного катализатора провели с использованием СК CO₂, модифицированного полярной добавкой H₂O, при $T = 393$ К и $P = 25$ МПа, что позволило повысить ее эффективность. Это объясняется увеличением размеров пор ионита в процессе предварительного его набухания и облегчением доступа молекул экстрагента к дезактивирующим соединениям, и, как следствие, более полному их удалению. Достижение более высоких результатов возможно подбором наиболее эффективного модификатора, его оптимальной концентрации, а также изменением параметров СКФЭ регенерации.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (РНФ) (контракт № 14-19-00749).

Литература:

- [1] Кузьмин В.З., Каюмов И.А., И.И. Сафарова, Д.Х. Сафин, В.А. Шепелин. Катализ в химической и нефтехимической промышленности. 2013, №2 с. 22 – 27.
- [2] Регламент цеха БК-4 ПАО «Нижнекамскнефтехим».
- [3] Гумеров Ф.М., Сагдеев А.А., Билалов Т.Р. и др. Катализаторы: регенерация с использованием сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса : монография – Казань: изд-во «Бриг», 2015. – 264 с.
- [4] Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. – Л.: Химия, 1980. – 152 с.

Каталитический пиролиз на катализаторах на основе неорганических хлоридов

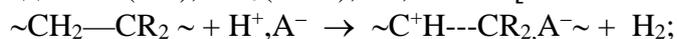
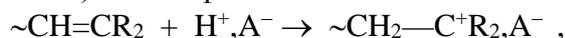
Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Сахибгареев С.Р., Меньшенина Л.А.

Башкирский государственный университет, Уфа
tsadkin@yandex.ru

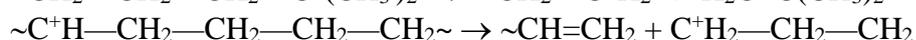
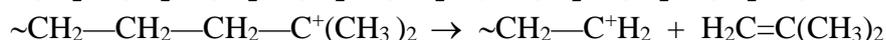
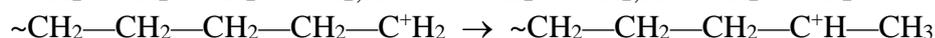
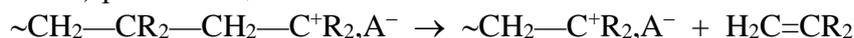
В присутствии неорганических хлоридов (InCl_3 , BiCl_3 , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2), а также комплексов на основе хлоридов металлов, наблюдается деструкция бензинов, сопровождающаяся интенсивным газообразованием при температурах выше 300°C , т.е., при температурах, при которых термические превращения углеводородов, входящих в состав бензиновых фракций, не происходят [1-5] газообразование, в зависимости от температуры и типа катализатора, составляет не менее 60-90% мас. на сырьё. По температурному диапазону работы катализаторов и составу продуктов, используемые каталитически активные неорганические соединения можно разделить на две группы. Первая группа включает хлориды индия, висмута, двойные соли, например, тетрахлорвисмутат натрия, в присутствии которых в составе газообразных продуктов преобладают C_4 -углеводороды, преимущественно, олефины. Ко второй группе относятся безводные хлориды щелочноземельных металлов - магния, кальция, стронция, бария, которые проявляют существенную каталитическую активность при температурах выше $500\text{-}600^\circ\text{C}$. При этом, в составе газов деструкции, преобладают низшие олефины. Различия в температурных областях и составе продуктов указывают на различие механизмов каталитического действия катализаторов. Хлориды щелочноземельных металлов, представляют интерес, как катализаторы типичного процесса пиролиза, что указывает на возможность создания перспективного каталитического процесса для промышленного применения.

Электрофильная деструкция ряда полимеров (полиэтилен, полиизобутилен, бутилкаучук) протекает в интервале температур $250\text{-}450^\circ\text{C}$ с выходом газообразных продуктов (до 93% мас.) с преобладанием в составе насыщенных и ненасыщенных C_4 -углеводородов (47-99% мас.) [2-5]. Снижение кислотности катализаторов типа $\text{H}[\text{MeAlCl}_4\text{OH}]$ и $\text{H}[\text{MeAlCl}_5\text{OH}]$ по сравнению с AlCl_3 благоприятно сказывается на селективности процесса в отношении выхода C_4 , особенно *i*- C_4 -углеводородов. Закономерности процесса описаны с т.з. цепного карбоний-ионного механизма [6]:

а) инициирование



б) развитие цепи



Существенным преимуществом рассматриваемой группы катализаторов является их способность к дегидросульфуризации сераорганических соединений различных

классов (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов тиофанов). Процесс также идет в мягких условиях (450-625 К, атмосферное давление, без молекулярного водорода) [7,8]. Конверсия в пересчете на серу для некоторых видов соединений достигает 80-90 % мас. Для этого процесса также принят карбоний-ионный механизм¹.

Экспериментально подтверждена возможность многократного проведения окислительной регенерации ряда модификаций металлхлоридных катализаторов.

В работе применялись бензины прямой перегонки и термодеструктивного происхождения, а также полимерные отходы нефтехимических производств.

Литература:

- [1] Цадкин М.А., Гимаев Р.Н., Иванова С.Р., Минскер К.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1987. № 2. С.4447.
- [2] Цадкин М.А., Иванова С.Р., Кабирова Р.Ю., Колесов С.В., Минскер К.С. // Химия и технология топлив и масел. 1988. № 2. С.8.
- [3] Колесов С.В., Цадкин М.А., Кудашева Ф.Х., Гимаев Р.Н. // Известия вузов. Сер. Химия и химическая технология. 2003. Т.46, вып.8. С.120.
- [4] Цадкин М.А., Колесов С.В., Хабибуллин Р.Р., Гимаев Р.Н. // Нефтехимия, 2005. Т.45. № 2. С.126
- [5] Цадкин М.А., Бадикова А.Д. // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. № 4. С. 1198.
- [6] Минскер К.С., Иванова С.Р., Биглова Р.З. // Успехи химии.1995. Т.64. № 5. С. 462.
- [7]. Иванова С.Р., Толмачева Н.В., Ляпина Н.К, Улендеева А.Д., Минскер К.С. // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 2. С.6.
- [8] Иванова С.Р., Толмачева Н.В., Ляпина Н.К., Минскер К.С. // Известия АН СССР. Сер. хим. 1991. № 2. С.135.

Газофазное окисление на гетерогенизированных металлокомплексных каталитических системах

Чепайкин Е.Г.¹, Безрученко А.П.¹, Менчикова Г.Н.¹, Ткаченко О.П.²,
Кустов Л.М.², Куликов А.В.³

1 - *Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка*

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

3 - *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*
echep@ism.ac.ru

Процессы сопряженного окисления широко используются в катализе [1]. Особое значение имеет сопряженное окисление алканов и таких восстановителей как СО или Н₂ молекулярным кислородом в присутствии гомогенных катализаторов и каталитических систем [2, 3].

Ранее нами разработаны и исследованы эффективные родий- (или палладий) – медь – хлоридные каталитические системы для сопряженного окисления легких алканов и СО. Наилучшим образом процесс идет в средах водных перфторкарбоновых кислот, которые являются сильными коррозионно-активными агентами, и при работе с ними необходимы специальные материалы для изготовления аппаратуры. Для того, чтобы избежать контакта аппаратуры с агрессивными средами мы осуществили конструирование гетерогенизированных катализаторов (ГКТ), представляющих собой растворы заведомо активных каталитических систем в высококипящих кислых растворителях, нанесенных на пористые носители. Такие катализаторы действуют в парогазовой фазе при относительно невысокой температуре (80 - 100°C) и в реакциях окисления они должны быть существенно более селективны, чем традиционные гетерогенные катализаторы [4]. При температуре > 80°C катализаторы PdCl₂ – CuCl₂/γ-Al₂O₃ нестабильны из-за восстановления Pd(II) до металлического состояния. Для их стабилизации необходимо вводить трудноокисляемые лиганды, такие как о-фенантролин или 2,2'-дипиридил (bipy). Катализаторы PdCl₂ – CuCl₂/γ-Al₂O₃ исследованы в низкотемпературном окислении СО [5].

Приготовлены катализаторы RhCl₃ – CuCl₂ – RfCOOH/ γ-Al₂O₃ и Pd(bipy)Cl₂ – CuCl₂ – RfCOOH/ γ-Al₂O₃ с варьированием количественного состава. Сопряженное окисление алканов и СО (1) включает реакцию окисления СО как составную часть:



Эта реакция является простым и удобным тестом активности катализаторов. При атмосферном давлении и 70 - 90°C активность приготовленных катализаторов составила 8 -45 моль СО₂ · моль Rh (Pd)⁻¹·час⁻¹ в зависимости от условий (состав катализатора, состав газа, парциальное давление воды).

Исследование ГКТ методами ИК-Фурье спектроскопии диффузного рассеяния (DRIFTS) и ЭПР показало, что в присутствии СО в исходном RhCl₃-CuCl₂/γ-Al₂O₃ образуются дикарбонил Rh(I) и Cu(I). Cu(I) частично присутствует в виде монокарбонила. По данным ЭПР Cu(II) полностью восстанавливалась в Cu(I) даже при мольном соотношении CuCl₂ : RhCl₃ [или (Pd(bipy)Cl₂)] =7.5. Это показывает доступность по крайней мере 7 атомов Cu(II) для взаимодействия с карбонилами Rh(I) или Pd(I, II). Обработка воздухом приводила к исчезновению карбонильных комплексов и полной регенерации Cu(II). Аналогичные результаты получены с катализатором Pd(bipy)Cl₂ – CuCl₂/ γ-Al₂O₃.

СЗ СД-88

Таким образом, разработанные ГКТ активны и стабильны в реакции окисления СО. По крайней мере 7 ионов меди доступны для взаимодействия с родием или палладием – основными компонентами катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН.

Литература:

- [1] Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57. № 3. С. 275
- [2] Кириллова Н.А., Кузнецова Н.И., Кузнецова Л.И., Лихолобов В.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2002. С. 89
- [3] E.G. Cheraikin, V.N. Vorshch. // J. Organomet. Chem. 2015, v. 793, pp. 78-92.
- [4] Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. «Наука». 1998. с. 162, 183
- [5] Котарева И.А., Ошанина И.В., Одинцов К.Ю., Брук Л.Г., Темкин О.Н. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 1. С. 22

Стимуляция перитонеальных макрофагов бактериальным липополисахаридом в электрохимической модели с поли(толуидиновым синим)

Черенков И.А., Никитина Е.С., Сергеев В.Г.

Удмуртский государственный университет, Ижевск
ivch75@yandex.ru

Биоэлектрохимические системы с участием живых клеток являются объектом пристального научного интереса. Как правило, в составе биосенсоров и биотопливных элементов применяются клетки бактерий и дрожжевых грибов [1], что объясняется сравнительной методической простотой конструирования и эксплуатации таких устройств. В последние годы появились работы прикладной направленности, описывающие биотопливные элементы на основе лейкоцитов – пригодные, например, для питания имплантируемых устройств [2, 3]. В подавляющем большинстве современных биоэлектрохимических систем клетка выполняет функции распознающего элемента или источника электронов для внешней цепи.

На наш взгляд, конструирование биоэлектрохимических систем с разными способами сопряжения биокаталитических и электрохимических процессов может быть использовано для изучения клетки. Подобный подход развивается в рамках электрохимии протеинов [4], где его обозначают «моделирование *in electrode*». Электрохимическое моделирование может оказаться полезным для изучения процесса активации макрофагов.

Одним из распространенных способов сопряжения внутриклеточных биокаталитических процессов с электрохимическими является использование растворимого подвижного редокс-медиатора, проникающего в клетку и принимающего электроны от внутриклеточных восстановителей [5].

В наших экспериментах макрофаги, иммобилизованные на поверхности планарного графитового электрода, достаточно эффективно восстанавливали толуидиновый синий (ТС). При стимуляции клеток бактериальным липополисахаридом *E. coli* интенсивность окислительно-восстановительных превращений красителя существенно возросла.

Ответом макрофага на стимуляцию липополисахаридом является активация внутриклеточных окислительных процессов. Это способствует накоплению в системе восстановленной формы ТС, так как НАДФН₂, НАДН-Н, ФАДН₂ способны выступать в качестве восстановителей фенотиазиновых красителей. Аналитическим сигналом, соответствующим этому процессу, является рост значений токов электроокисления. В целом, данный механизм аналогичен сопряжению биохимических и электрохимических процессов для микробных клеток [5]. Особенностью макрофага является активная генерация окислителей (пероксида водорода, гидроксил-радикала, синглетного кислорода и др.), что приводит к формированию вокруг клетки окислительной среды. Компоненты, секретлируемые макрофагом, могут непосредственно окислять медиатор, выступая конкурентами процесса электроокисления красителя. В ходе активации макрофага мы имеем два противоположно направленных процесса, оказывающих влияние на окислительно-восстановительное поведение фенотиазинов. Интересным представляется исследование процесса активации макрофага в модельной биоэлектрохимической системе с использованием полимерной формы ТС, неспособной проникать внутрь клетки.

Для иммобилизации клеток использовали планарный электрод-основу («Автоком», Москва, Россия), включающий графитовые рабочий и вспомогательный электроды и хлорсеребряный электрод сравнения. На поверхность рабочего электрода наносили взвесь макрофагов из перитонияльного смыва интактных крыс линии Вистар.

Фоновым электролитом служил фосфатно-солевой буферный раствор (рН 7,4). Электрохимические измерения, осуществляли в условиях естественного насыщения фонового электролита кислородом в ячейке для работы с малыми объемами реагентов.

Электрополимеризацию ТС осуществляли непосредственно на графитовом электроде по адаптированной методике, описанной в ряде работ [6,7]. Полученный полимер характеризовался хорошо воспроизводимым электрохимическим поведением, формируя при циклической вольтамперометрии пики восстановления в диапазоне +200...-500 мВ (пиковые значения силы тока $-1,15 \pm 0,1$ мкА) – пики окисления в диапазоне -200...+500 (пиковые значения силы тока $0,92 \pm 0,07$ мкА). Соотношение пиковых значений силы тока ($I_{p_{red}}/I_{p_{ox}}$) составило $1,24 \pm 0,07$, что близко к показателям обратимого окислительно-восстановительного процесса.

При иммобилизации макрофагов на электроды, содержащие электроактивный полимер, отмечено неравномерное распределение клеток по электродной поверхности. При циклической вольтамперометрии обнаружено снижение значений силы тока восстановления полимера ($I_{p_{redN}} = -0,67 \pm 0,1$ мкА) и окисления ($I_{p_{oxN}} = 0,52 \pm 0,09$ мкА).

Реакцией полимера на стимуляцию клеток бактериальным липополисахаридом, стал рост пиковых токов. Электроокисление полимера соответствовало пиковым значениям силы тока $0,64$ мкА \pm $0,07$ мкА ($I_{p_{oxLPC}}$), а значение пика электровосстановления составило $-0,83 \pm 0,09$ мкА ($I_{p_{redLPC}}$).

При выбранном режиме стимуляции вклад внеклеточных окислителей в формирование аналитического сигнала можно оценить по приросту значений пиковых токов полимера при стимуляции: для процесса электровосстановления $I_{p_{redLPC}} - I_{p_{redN}} \approx -0,15$ мкА, а для электроокисления, $I_{p_{oxLPC}} - I_{p_{oxN}} \approx 0,10$ мкА.

Полученные данные позволяют предполагать окислительное воздействие макрофагов на электроактивный полимер толуидинового синего при стимуляции бактериальным липополисахаридом в модельной биоэлектрохимической системе. В дальнейшем предполагается использование, описанной модели для исследования влияния дозы и характера стимула, числа иммобилизованных клеток и других параметров на формирование аналитического сигнала.

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 10-04-00246-а и при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в Удмуртской республике (программа «УМНИК»)

Литература:

- [1] Schaetzle O., Barrière F., Baronian K. // Energy Environ. Sci. 2008. Vol. 1, № 6. P. 607.
- [2] Justin, G. A. Zhang, Y. Cui X.T., Bradberry, C. W. Sun, M. Scialabassi R.J. // J. Biol. Eng. BioMed Central Ltd, 2011. Vol. 5, № 1. P. 5.
- [3] Güven G., Lozano-Sanchez P., Güven A. // Int. J. Electrochem. 2013. Vol. 2013. P. 1.
- [4] Шумянцева, В.В., Булко, Т.В., Супрун, Е.В., Кузиков, А. В., Агафонова, Л.Е., Арчаков А.И. // Биомедицинская химия. 2015. Т. 61. № 2. С. 188.
- [5] Черенков, И.А. Кропачева, Т.Н. Перевозчиков, Е.А. Сергеев В.Г. // Технологии живых систем. 2015. Т. 12. № 2. С. 12.
- [6] Karyakin A.A., Karyakina, E.E., Schmidt H.-L. // Electroanalysis. 1999. Vol. 11. № 3. P. 93.
- [7] Barsan M.M., Pinto E.M., Brett C.M.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. Vol. 13. № 12. P. 5462.

Эффект регенерации трехмаршрутных катализаторов при ускоренном старении на моторном стенде

Аликин Е.А., Денисов С.П., Бубнов К.В., Синев А.Б.

ООО «Экоальянс», Новоуральск
alikin@eco-nu.ru

Трехмаршрутный катализатор является незаменимым устройством для снижения вредных выбросов в выхлопных газах бензиновых двигателей. Его задача заключается в одновременном превращении CO, CH_x и NO_x в CO₂, H₂O и N₂. Состав катализатора долгие годы остается традиционным: платиновые металлы (Pt, Pd, Rh), модифицированный оксид алюминия и церийсодержащий оксид. Согласно действующим в настоящий момент в России экологическим нормам Евро-5 для легковых автомобилей катализатор должен сохранять работоспособность на протяжении 160000 км. Эффективность катализатора оценивается по результатам заезда соответствующего автомобиля на роликовом стенде по нормированному ездовому циклу.

Проведение ускоренного состаривания автомобильного катализатора является обязательным мероприятием при его разработке и внедрении на конкретный автомобиль. Выполнение полноценных пробеговых испытаний катализатора в составе автомобиля проводить весьма затруднительно, как по финансовым соображениям, так и по временным. Поэтому в мировой практике прибегают к методикам ускоренного старения в составе целевого двигателя, установленного на моторный стенд. Существует ряд специализированных методик, общие принципы осуществления которых примерно одинаковы: катализатор в выхлопной системе подвергают старению в потоке выхлопных газов двигателя при температуре свыше 1000 °С при периодическом охлаждении (до 600-800 °С) и циклировании состава газовой среды вблизи стехиометрии. Нюансы могут заключаться в выборе номинальной температуры (980-1150 °С), временных параметров охлаждения-нагрева, амплитуды отклонения от стехиометрии, общей длительности старения.

Многолетняя практика выявляет неединичные факты постепенного улучшения активности катализатора после проведения испытаний подобного рода. Например, можно проследить как снижается эмиссия NO_x (наиболее жестко регулируемый показатель) при проведении последовательных роликовых заездов автомобиля с образцом катализатора, состаренным при температуре 1200 °С в течении 10 часов. Факты регенерации активности также обнаруживались непосредственно в ходе ускоренного старения.

СЗ СД-90

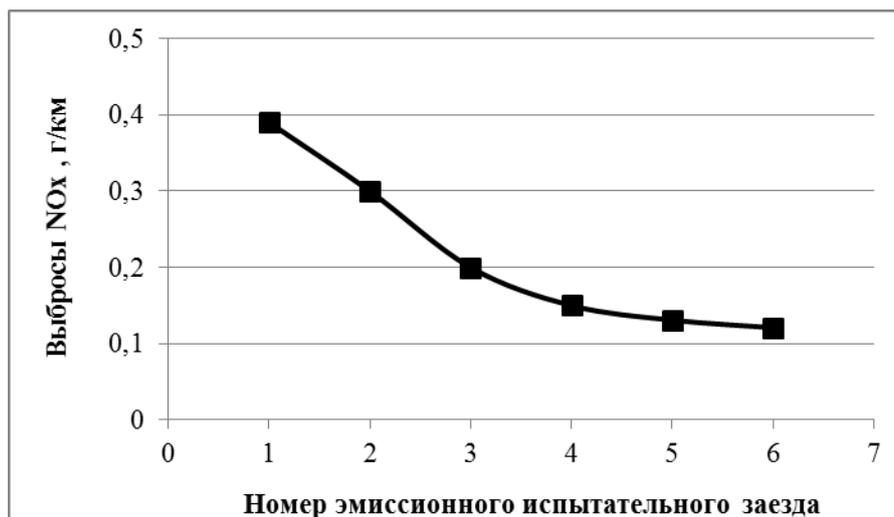


Рисунок 1 – Результаты последовательных роликовых эмиссионных испытаний а/м Lada Vesta с ускоренно состаренным катализатором

Основным активным компонентом в трехмаршрутных катализаторах является палладий. Поэтому в первую очередь эффект регенерации связывали с особенностями термических переходов $\text{PdO} \leftrightarrow \text{Pd}$ [1], в результате которых, например, при охлаждении ($1000\text{ }^\circ\text{C} \Rightarrow 700\text{ }^\circ\text{C}$) в присутствии кислорода возможно реокисление металлического палладия с формированием активного оксида палладия. Это, например, объясняло регенерацию катализаторов при последовательном старении вначале в нейтральной, а затем в кислородсодержащей среде. В мировой практике известен эффект повышения активности при специальном переводе палладия в окисленное состояние [2]. При этом справедливо предположить изменение дисперсности нанесенного металла при многократных переходах металл-оксид [3].

В настоящей работе будут представлены новые факты, свидетельствующие, что немаловажную роль в регенерации активности трехмаршрутных катализаторах играет поведение родия.

Работа проведена в рамках коммерческих договоров ООО «Экоальянс» (Новоуральск) и Институт катализа СО РАН (Новосибирск). Авторы выражают благодарность в проведении физико-химических исследований и интерпретации результатов Смирнову М.Ю., Ведягину А.А.

Литература:

- [1] - Farrauto R.J., Lampert J. K., Hobson M. C., Waterman E. M. Catalytic chemistry of supported palladium for combustion of methane // *Applied Catalysis B: Environmental*. 1995. V.6. P. 263-270
- [2] - McCabe. Palladium catalyst preoxidation to reduce light-off temperature // U.S. Patent 6,187,709 B1. 2001.
- [3] - Денисов С.П., Большаков А.М.// Формирование наноразмерных бинарных Pt(Pd)-Rh/ γ - $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Zr}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_2$ катализаторов в условиях высокотемпературной конверсии CO, NOx и углеводородов. *Вестник МИТХТ*, 2007. т.2. № 3. с. 44-48.

Фотокаталитическое окисление монооксида углерода под действием УФ излучения на Pd-содержащих катализаторах, синтезированных разложением Pd(acac)₂

Колобов Н.С.^{1,2}, Селищев Д.С.^{1,2}, Козлов Д.В.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

kolobov@catalysis.ru

Монооксид углерода может выступать как основное загрязняющее вещество в составе различных выбросов, либо как побочный продукт в результате частичного (фото)окисления летучих органических соединений [1]. К сожалению СО практически не подвергается фотокаталитическому окислению на чистом диоксиде титана. Одной из причин низкой активности является слабая адсорбция СО и О₂ на поверхности TiO₂ в условиях окружающей среды [2]. В свою очередь, нанесение наночастиц благородных металлов (например, Pd) на поверхность TiO₂ может существенно увеличить сорбционную емкость катализатора и обеспечить активные центры для окисления СО [3].

Важную роль в получении высокоактивного катализатора играет метод нанесения металла. Разложение металлоорганических предшественников (например, Pd(acac)₂) является перспективным методом для нанесения наночастиц металлов на поверхность различных носителей. Таким образом, цель данного исследования состояла в синтезе фотокатализаторов Pd/TiO₂ путем разложения Pd(acac)₂ и их исследования в реакции окисления СО без и под воздействием УФ-излучения. Изучено влияние нескольких параметров, включая УФ и термическую обработку, температуру прокаливания, содержание металла и типа носителя на (фото)каталитическую активность.

Катализаторы Pd/TiO₂ с содержанием Pd 0,05-4 масс.% были синтезированы разложением Pd(acac)₂ на поверхности TiO₂ путем воздействия высоких температур или УФ-излучения. Активность катализаторов была исследована методом ИК-Фурье спектроскопии *in situ* в статическом реакторе.

Фотокаталитическая скорость окисления СО под действием УФ-излучения до 3,5 раз выше, чем скорость окисления без УФ-излучения (см. Рис. 1). Активность образцов синтезированных фоторазложением была значительно выше, чем активность образцов полученных термическим разложением.

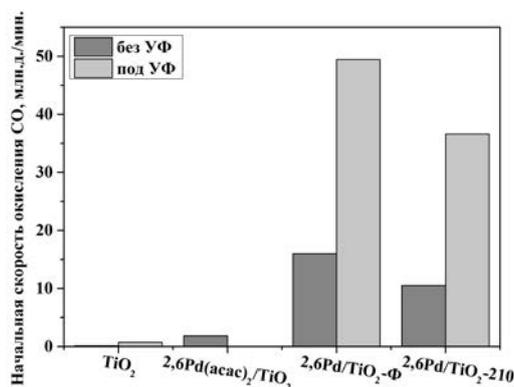


Рис. 1. Диаграмма активности катализаторов, модифицированных палладием.

Анализ с помощью РФЭС (см. Табл. 1) показал, что после осаждения только 17% наносимого Pd(acac)₂ остается в первоначальном виде, другая часть находится в форме оксида палладия (66%) и металлического палладия (17%), это объясняет причину малой активности образца 2,6Pd(acac)₂/TiO₂ в темновом окислении СО. Формирование PdO

может быть обусловлено сильным взаимодействием предшественника металла с поверхностью TiO_2 . После УФ-обработки в методе фоторазложения наблюдалось увеличение содержания металлического палладия за счет восстановления его оксида и разложения ацетилацетонатных форм. В случае термического разложения при $210\text{ }^\circ\text{C}$, весь оставшийся $\text{Pd}(\text{acac})_2$ перешел в металлическое состояние, однако количество PdO осталось неизменным. Таким образом, метод фоторазложения приводит к более высокому содержанию палладия в металлической форме, что и является причиной более высокой активности в реакции (фото)каталитического окисления CO .

Табл. 1. Данные РФЭС по относительному содержанию форм палладия, на поверхности катализаторов на основе TiO_2

Образец	Поверхностное содержание		
	$\text{Pd}(\text{acac})_2$, %	PdO , %	Pd^0 , %
$2,6\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{TiO}_2$	17	66	17
$2,6\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-}\Phi$	11	42	47
$2,6\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-}210$	0	65	35

В ходе исследования влияния температуры прокаливания для образцов, полученных термическим разложением, было обнаружено существенное снижение активности для образцов, прокаленных при $310\text{ }^\circ\text{C}$, что может быть связано с процессами спекания активного компонента.

Исследования зависимости активности синтезированных катализаторов от содержания (см. Рис. 2) показало, что активность монотонно возрастает по мере увеличения содержания металла, во всем исследуемом диапазоне.

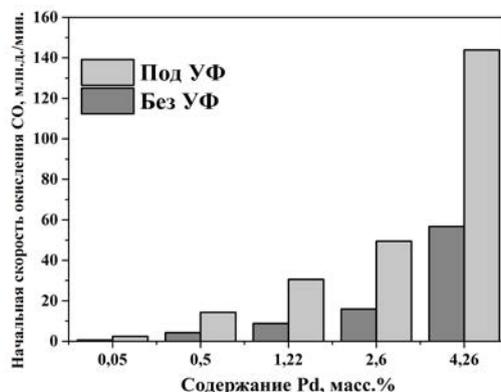


Рис. 2. Зависимость активности катализаторов $\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-}\Phi$ от содержания Pd .

Анализ морфологии образцов $2,6\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-}\Phi$ и $4,26\text{Pd}/\text{TiO}_2\text{-}\Phi$ проведенный с помощью ПЭМ, показал, что при высоком содержании металла количество частиц увеличивается, однако их размер и распределение остается таким же, как и при низком содержании. Данный факт объясняет причину увеличения активности с ростом содержания Pd .

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-3141.2015.3.

Литература:

- [1] D.S. Selishchev, N.S. Kolobov, A.A. Pershin, D.V. Kozlov, *Appl. Catal. B Environ.* 503-513 (2017) 200.
- [2] A. Linsebigler, G. Lu, J. T. Yates, *J. Phys. Chem.* 6631-6636 (1996) 100.
- [3] O. Rosseler, C. Ulhaq-Bouillet, A. Bonfont, S. Pronkin, E. Savinova, A. Louvet, V. Keller, N. Keller, *Appl. Catal. B Environ.* 166-167 (2015) 381.

**Деполимеризация органосольвентного лигнина в среде
сверхкритического этанола в присутствии твердых
кислотных/основных катализаторов**

Аюшеев А.Б.¹, Шашков М.В.^{1,2}, Сашкина К.А.^{1,2}, Семейкина В.С.^{1,2}, Пархомчук Е.В.^{1,2},
Таран О.П.^{1,3}, Пармон В.Н.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

a.ayusheev@gmail.com

Благодаря современному направлению на разработку технологий комплексной переработки биомассы, значительно возрос интерес к переработке лигнина, являющегося потенциальным источником ароматических соединений, которые могут использоваться в качестве компонентов топлива или сырья для химической промышленности. Каталитическая деполимеризация лигнина с использованием сверхкритических флюидов является одним из наиболее перспективных методов переработки лигнинов [1]. Применение катализаторов в процессе деполимеризации лигнина в сверхкритических условиях позволяет значительно увеличить выход мономерных ароматических продуктов и снизить или избежать образования побочного продукта реполимеризации – кокса [2].

Целью настоящей работы являлось определение роли каталитических центров различной природы (кислотные, основные, металлические) на эффективность и выходы продуктов процесса деполимеризации органосольвентного лигнина древесины березы в сверхкритическом этаноле.

Исследование процесса каталитической деполимеризации органосольвентного лигнина, выделенного из древесины березы методом варки в водно-этанольной смеси, проводили в среде сверхкритического этанола при 260 °С в присутствии твердых катализаторов с различными кислотно-основными свойствами (сепиолит (Sep), ZSM-5/Al₂O₃, окисленный углеродный материал Сибунит(Sib)).

Таблица 1. Продукты каталитической деполимеризации лигнина.

Образец	Выход полученных продуктов, %							
	Кокс	Жидкие продукты			Газообразные продукты			
		Мономеры	Олигомеры	∑	CH ₄	CO	Другие	∑
Без катализатора	62.0	2.0	34.0	36.0	0.4	0.8	0.8	2.0
Носители								
Sep	70.0	2.6	26.4	29.0	-	-	-	<1
ZSM-5/Al ₂ O ₃	55.0	3.0	41.0	44.0	-	-	-	<1
Sib	45.0	1.0	55.0	56.0	-	-	-	<1
Катализаторы								
1 % R/Sep	23.0	6.6	59.4	66.0	7.4	7.4	0.2	15.0
3%Ru/ZSM-5/Al ₂ O ₃	-	7.4	70.6	78.0	11.3	10.4	0.3	22.0
3 % Ru/Sib	-	10.0	66.0	76.0	11.9	11.8	0.3	24.0

Наиболее высокое значение выхода жидких продуктов конверсии лигнина удалось достичь при использовании окисленного Сибунита, обладающего наибольшим, из

исследованных катализаторов, количеством поверхностных кислотных центров (Таб. 1). В присутствии модифицированного природного материала – сепиолит, имеющего в своем составе не только кислотные, но и основные центры, в качестве катализатора, происходит существенное увеличение выхода кокса и уменьшение выхода жидких продуктов по сравнению с некаталитическим процессом. Сделан вывод о том, что именно основные центры на поверхности катализатора ответственны за протекание побочного процесса коксообразования. Основными мономерными продуктами в присутствии всех трех катализаторов без рутения оказались: метоксиэвгенол и сирингол, и, в меньших количествах: гваяцилацетон, ацетосирингон, дезаспидинол.

Нанесение до 3 масс.% Ru на все типы исследованных носителей привело к значительному увеличению их каталитической активности по отношению к жидким и газообразным продуктам, а также к снижению образования кокса. Использование Ru-содержащего катализатора на окисленном Сибуните позволило увеличить выход мономерных продуктов до 10 % при суммарном выходе жидких продуктов 76 %, а также избежать процесса коксообразования. Основными мономерами, полученными на рутений содержащих катализаторах, кроме метоксиэвгенола, оказались не наблюдавшиеся в отсутствие рутения: 4-пропилсирингол; 4-этилгваякола, 4-пропилгваякола (Рис.1). Кроме того, наблюдалась частичная деоксигенация пропановых фрагментов фенилпропановых мономеров, что позволило сделать заключение о протекании процесса гидрогенолиза лигнина на рутении, в котором роль донора водорода выполняет растворитель.

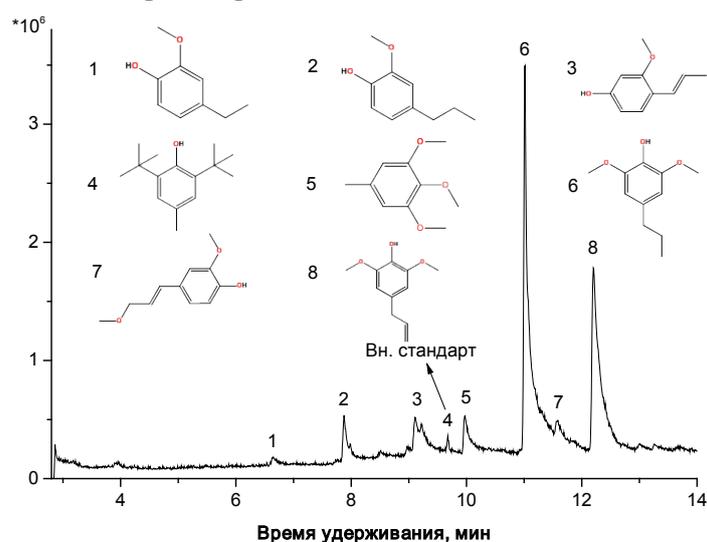


Рисунок 1. Хроматограмма жидких продуктов деполимеризации лигнина в присутствии катализатора 3% Ru/Sib.

Полученные в результате каталитической деполимеризации лигнина ароматические мономеры в перспективе могут использоваться для производства топливных добавок или как сырье для химической промышленности.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы СО РАН (№ 0303-2015-0003).

Литература:

- [1] Pandey M.P., Kim C.S. // Chem. Eng. Technol. 2011. V. 34. N. 1. P. 29-41.
 [2] Huang X., Korányi T.I., Boot M. D., Hensen E.J.M. // ChemSusChem. 2014. V. 7. N.8. P. 2276-2288.

Каталитическое окисление циклогексил- и *втор*-алкиларенов до третичных гидропероксидов в присутствии *N*-гидроксифталимида

Курганова Е.А.¹, Кошель Г.Н.¹, Сапунов В.Н.², Дахнави Э.М.³

1 - Ярославский государственный технический университет, Ярославль

2 - Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

3 – Томский политехнический университет, Томск

kurganovaea@ystu.ru

Применительно к аэробному жидкофазному окислению циклогексил- и втор-алкиларенов до третичных гидропероксидов найдено и экспериментально апробировано перспективное направление применения органических катализаторов в производстве крупнотоннажных продуктов органического и нефтехимического синтеза.

Разработаны научные основы химии и технологии высокоселективного аэробного жидкофазного окисления в присутствии фталимидных катализаторов циклогексиларенов (циклогексилбензола, циклогексилтолуола, циклогексилкислолов) и *втор*-алкиларенов (изопропилбензола, изопропилтолуола, изопропилкислолов) до третичных гидропероксидов, которые являются исходными соединениями в производстве крупнотоннажных продуктов органического и нефтехимического синтеза – ацетона и циклогексанона, фенола и его метильных (крезолов) и диметильных (ксиленолов) производных.

Установлено, что *N*-гидроксифталимид (*N*-ГФИ) обладает свойствами как инициатора, так и катализатора.

Роль *N*-ГФИ, как инициатора процесса, заключается в том, что в результате его взаимодействия с кислородом образуется стационарная концентрация *N*-оксифталимидных радикалов, которые затем взаимодействуют с углеводородом, тем самым участвуя в продолжении цепи.

Впервые доказано, что механизм иницирования *N*-ГФИ отличается от механизма действия «классических» инициаторов. При рассмотрении температурных зависимостей констант скоростей обсуждается возможность проявления тоннельного эффекта при переносе атома водорода от субстрата к *N*-оксифталимиднему радикалу.

Найдено, что в присутствии *N*-ГФИ скорость окисления повышается в 2-3 раза, его можно выделить из продуктов окисления и повторно использовать без снижения основных показателей процесса.

Предложен и экспериментально апробирован метод оценки каталитической активности фталимидных соединений в реакциях жидкофазного окисления алкилароматических углеводородов с помощью квантово-химического расчета значений разности энергий однократно занятой молекулярной орбитали радикала субстрата и радикала катализатора – $\Delta E_{\text{озмо}}$ полуэмпирическим квантово-химическим методом PM7.

Предложен новый оригинальный неформальный подход к изучению кинетики реакций жидкофазного окисления, который заключается в рассмотрении кинетических закономерностей образования побочных продуктов как первого шага к исследованию процесса. Полученная математическая модель процесса, адекватно описывает изменение всех компонентов реакции во времени.

Повышение ресурсоэффективности использования сырья с помощью модели процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив

Афанасьева Д.А., Белинская Н.С., Францина Е.В., Иванчина Э.Д.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
vafand@mail.ru

В современном мире любое нефтеперерабатывающее предприятие стремится повысить эффективность использования ресурсов. Для решения данной проблемы необходимо применить системный анализ, учитывая зависимость результатов процесса от состава сырья, технологических условий, активности катализатора и других факторов. Использование модели промышленного реактора позволяет провести необходимое количество исследований без вмешательства в работу установки.

Данная работа посвящена применению компьютерной моделирующей системы процесса каталитической депарафинизации для повышения выработки дизельной фракции с улучшенными низкотемпературными свойствами. Исследование основано на изучении влияния изменения состава сырья процесса за счет вовлечения в него побочного продукта установки извлечения парафинов (фракции n-парафинов C₁₈₊).

Используемая математическая модель была создана на основе фундаментальных законов превращения веществ на поверхности катализатора с учетом факторов нестационарности и взаимного влияния каждого из сопряженных процессов химико-технологической системы. На основе проведенного термодинамического анализа была определена формализованная схема превращений углеводородов в реакторе депарафинизации и составлена кинетическая модель процесса[1].

Описываемый процесс основывается на селективном гидрокрекинге высокомолекулярных парафинов нормального строения на бифункциональном Ni-содержащем катализаторе.

Данное исследование проводилось на основе экспериментальных данных, полученных с промышленной установки.

Состав сырья установки депарафинизации до и после вовлечения побочной фракции представлен в таблице 1.

Таблица 3. Состав сырья до и после вовлечения фракции 200-320 °С

Компонент	Содержание без вовлечения фракции C ₁₈₊ °С, % мас.	Содержание с вовлечением фракции C ₁₈₊ , % мас.
Н-парафины C ₁₀ -C ₂₇	19,9	22,7
Н-парафины C ₅ -C ₉	1,15	1,11
Олефины	2,50	2,41
Нафтены	38,91	37,55
И-парафины	18,31	17,67
Моноароматические углеводороды	18,82	18,16
Полиароматические углеводороды	1,12	1,08

Исследование показало, что изменение состава сырья депарафинизации путем вовлечения побочной фракции C₁₈₊ установки извлечения парафинов приводит к увеличению выхода дизельной фракции, т.е. является эффективным способом получения целевого продукта.

Результаты исследования изображены на рис. 1.

С4 СД-01

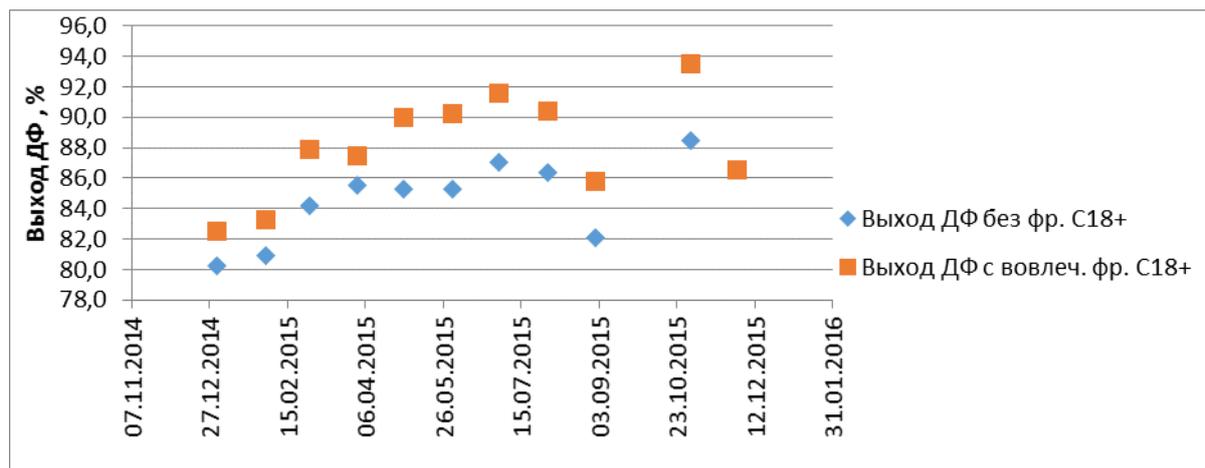


Рисунок 1. Выход дизельной фракции при различном составе сырья депарафинизации

Однако качество полученного продукта по показателю ПТФ (предельная температура фильтруемости) будет хуже.

Поэтому была произведена оптимизация технологического режима по температуре. То есть был осуществлен подбор такой температуры в реакторе депарафинизации, чтобы получить продукт с такой же ПТФ как и без вовлечения побочного продукта установки извлечения парафинов (рис. 2).

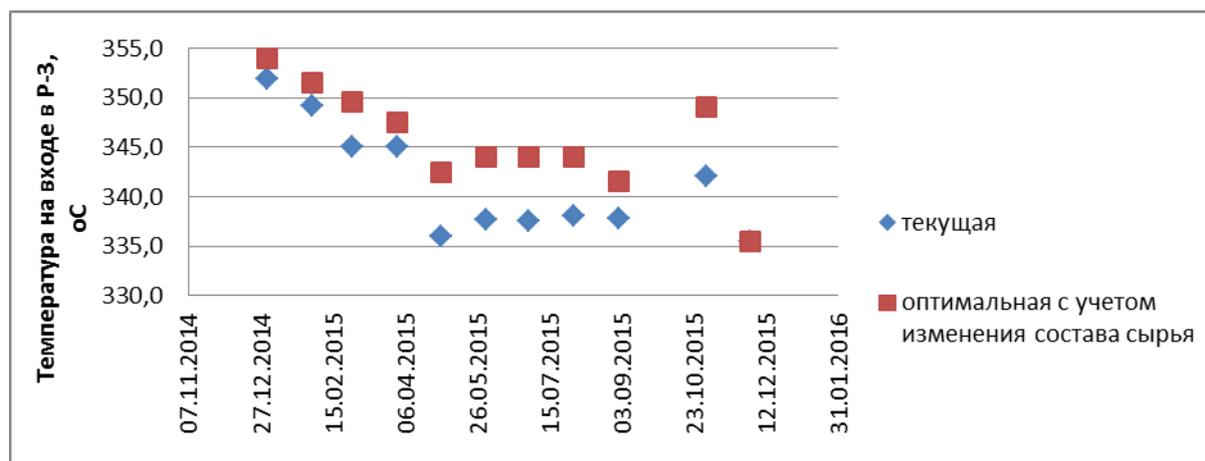


Рисунок 2. Оптимизация технологического режима по температуре

На математической модели было выявлено, что для получения качественного топлива необходимо повысить температуру в реакторе депарафинизации и при этом выход целевого продукта с требуемой ПТФ повысится примерно на 3,5 – 4,1%.

Таким образом, использование математической модели процесса каталитической депарафинизации позволяет оптимизировать производство дизельного топлива

На примере данной работы показано, как с помощью вовлечения в сырье малоценного продукта и оптимизации работы установки каталитической депарафинизации можно повысить эффективность использования переработки нефтяного сырья для производства дизельного топлива.

Литература:

[1] Белинская Н.С. Компьютерная моделирующая система процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив // Проблемы геологии и освоения недр: труды XVIII Международного симпозиума имени академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, Томск, 7-11 апреля 2014 г. в 2 т. Т. 2. С. 205

Регенерация катализаторов в сверхкритических условиях

Гайсина А.У.¹, Хамзин Ю.А.²

1 - УГНТУ, Уфа

2 - ГУП «ИНХП РБ», Уфа

alfiagaysina@gmail.com

Эффективность процессов нефтепереработки и нефтехимии в первую очередь определяется активностью, селективностью и стабильностью используемых катализаторов [1,2].

Образование на поверхности гетерогенного катализатора продуктов уплотнения кокса демонстрирует его нестабильность, что является одной из основных проблем современной нефтепереработки. Вследствие нестабильности катализатора блокируются его активные центры и снижается эффективность. Поэтому в промышленных технологиях переработки сырья предусматривается стадия регенерации отработанного катализатора [3].

Существующие в настоящее время методы удаления кокса с поверхности отработанных катализаторов не удовлетворяют всем этим требованиям. Хорошо известный всем способ регенерации отработанных катализаторов посредством термоокислительной обработки, т.е. выжигания в токе воздуха кокса, приводит к спеканию каталитически активного компонента, а именно уменьшению удельной поверхности и изменению пористой структуре. При регенерации нанесенных катализаторов наиболее уязвимыми является активный компонент, т.е. его состав и дисперсность.

Возможно применение сверхкритических (СК) флюидных технологий в качестве альтернативы процессов паровоздушной и окислительной регенерации, поскольку вещества (углеводороды) в СК состоянии способны экстрагировать продукты уплотнения из пор каталитической системы [4,5].

Установлено, что процесс регенерации катализатора среднетемпературной изомеризации с использованием смеси СКФ-СО₂ с 2-метилбутаном является наиболее эффективным и позволяет восстановить показатели активности и селективности до уровня свежего катализатора: значение селективности – 94,14 % масс.; конверсии – 69,98% масс.; выхода – 65,88% масс..

В процессе регенерации катализатора олигомеризации с использованием СКФ-СО₂ и добавлением хлорсодержащего соединения (ССl₄, С₂Н₄Сl₂) было установлено, что сопоставление каталитической активности катализатора после регенерации «чистым» СКФ-СО₂ и после регенерации смесями СКФ-СО₂ с хлорсодержащими растворителями свидетельствуют об эффективности введения добавок в процесс регенерации. Конверсия бутенов с использованием добавок в процессе регенерации С₂Н₄Сl₂ и ССl₄ составила 65 % масс. и 71 % масс. соответственно.

Проведение процесса регенерации катализатора алкилирования изобутана ББФ с использованием сверхкритических флюидов позволяет восстановить активность и увеличить срок межрегенерационной работы катализатора до 50 часов.

Результаты свидетельствуют о том, что регенерация катализаторов в соответствии с предлагаемым в настоящей работе методом позволяет восстановить активность катализатора до уровня свежего. Метод сверхкритической флюидной экстракционной регенерации менее энергоемок, а его режим является более щадящим по отношению к катализатору.

Литература:

- [1] Шириязданов Р.Р., Николаев Е.А., Рахимов М.Н. Влияние типа связующего на избирательность и стабильность цеолитсодержащего катализатора алкилирования изобутана бутан-бутиленовой фракцией // Нефтепереработка и нефтехимия, 2010, № 8, с. 14-16.
- [2] Шириязданов Р.Р., Рысаев У.Ш., Ахметов С.А., Морозов Ю.В., Туранов А.П., Николаев Е.А. Твердокислотный катализатор алкилирования на основе модифицированных цеолитов типа Y в поликатион-декатенированных формах. // Химия и технология топлив и масел, 2009 № 6, с. 21-23
- [3] Иванов С.Ю., Занин И.К., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Кравцов А.В. Моделирование процесса регенерации Pt-катализаторов риформинга бензинов и дегидрирования высших парафинов // Известия ТПУ 2011. Т. 319. №3. С. 96-99.
- [4] Лунин В.В., Тундо П., Локтева Е.С. «Зеленая» химия в России. Сб. статей. – М.: МГУ. 2004. 225 с.
- [5] Леменовский Д.А., Баграташвили В.Н. Сверхкритические среды. Новые химические реакции и технологии // СОЖ. 1999. №10. С. 36-41.

О сохранении устойчивости промышленных катализаторов метанирования к воздействию различных абсорбентов CO₂

Голосман Е.З., Ефремов В.Н.

*Общество с ограниченной ответственностью «НИАП-КАТАЛИЗАТОР»,
Новомосковск*

evgolosman@yandex.ru

В агрегатах синтеза аммиака большой единичной мощности и в ряде других технологических процессах, в которых осуществляется тонкая очистка технологических газов от кислородсодержащих соединений, в том числе, от оксидов углерода (метанирование) используются отечественные промышленные никельсодержащие катализаторы марки НИАП-07-01 (НКМ-1), НИАП-07-02 и НИАП-07-03 (НКМ-4А), а также никель-алюмо-хромовый катализатор ТО-2М, производителем которых является «НИАП-КАТАЛИЗАТОР». Кроме того, применяются импортные катализаторы, основными поставщиками которых являются такие фирмы, как «Haldor Topsoe», «Johnson Matthey» и «CLARIANT» (Sud-Chemie).

Катализаторы метанирования должны иметь высокую активность в процессе гидрирования 0,3 ÷ 0,7 % СО и 0,02 ÷ 0,1 % СО₂ до остаточного содержания СО 5-10 ppm, термостабильность до 550÷650 °С, высокую механическую прочность и пониженное гидравлическое сопротивление.

Качество катализаторов метанирования в значительной степени определяется носителем, используемым в процессе его приготовления. В отечественных и импортных промышленных катализаторах метанирования в качестве носителя, как правило, применяют γ -Al₂O₃, алюминаты кальция, композиции СаО- MgO, γ -Al₂O₃-Cr₂O₃, γ -Al₂O₃-алюминат кальция, бемит (AlOOH) - γ -Al₂O₃.

Отечественные катализаторы изготавливаются в форме таблеток или колец (таблетирование) в соответствии с ТУ 2178-003-00209510-2006. Для Российского рынка импортные катализаторы предлагаются в виде таблеток, а также в форме экструдатов и шариков. Содержание активного компонента (NiO) в промышленных катализаторах метанирования варьируется в пределах 25,0÷45,0 масс.%. Катализаторы НИАП-07-02, НИАП-07-03, а также КАТАЛКО-11-4R, Meth 134 и Meth 135, в которых алюминат кальция выполняет роль гидравлического вяжущего, имеют минимальный уровень внутренних микронапряжений, что способствует сохранению на высоком уровне механической прочности после стадии активации и последующего периода эксплуатации.

Срок эксплуатации катализаторов определяется, в первую очередь, такими показателями, как каталитическая активность и механическая прочность. В условиях работы больших агрегатов синтеза аммиака источником катализаторных ядов могут служить абсорбенты, применяющиеся для удаления СО₂ или продукты их разложения. Кроме того, эти абсорбенты и увеличение влажности негативно влияют на механическую прочность. Попадание абсорбента в метанатор происходит вследствие его плохой сепарации из газа, либо в аварийных ситуациях.

В промышленных условиях применяют либо щелочные («Бенфилд» и «Карсол»), либо органические (активированные моноэтаноламин - МЭА и метилдиэтаноламин – МДЭА) абсорбенты в виде их водных растворов.

В связи с тем, что эксплуатация катализаторов в промышленных условиях агрегатов синтеза аммиака осуществляется при температурах 280÷320 °С была определена термическая устойчивость МДЭА. Было установлено, что процесс разложения МДЭА в среде воздуха сопровождается убылью массы. Начинается он при температуре 150 °С, максимальная скорость достигается при 210 °С, а заканчивается разложение МДЭА при

С4 СД-03

300 °С. Исследования каталитической активности образцов, подвергнутых воздействию МДЭА при температуре 280 °С, показало, что этот абсорбент не оказывает значительного отравляющего действия. После промывки катализаторов горячим конденсатом с последующей сушкой они восстанавливают свою первоначальную активность.

Снижение механической прочности катализаторов, в которых носителем являлся активный оксид алюминия или композиция «бемит (AlOOH) - γ -Al₂O₃» при воздействии на них водных растворов МЭА или МДЭА объясняется их переувлажнением. Напротив, катализаторы, в которых в качестве носителя используется алюмокальциевый цемент, происходит даже увеличение механической прочности за счет протекания процесса гидратации алюмината кальция, присутствующего в фазовом составе. Было установлено постоянство фазового состава и текстурных характеристик катализаторов после обработки в протоке парогазовой смеси ДМЭА при температуре 280 °С. Это является свидетельством того, что данный вид обработки не приводит к взаимодействию ДМЭА с катализаторами, отличающихся носителем и способом приготовления.

Гораздо более серьезное воздействие на механическую прочность и срок службы катализатора оказывают щелочные абсорбенты в виде водных растворов поташа, при попадании которых в течение длительного времени в метанатор фиксировалось постепенное увеличение его газодинамического сопротивления. При длительном попадании в метанатор водного раствора щелочного абсорбента при температуре 280-320 °С происходит его испарение с образованием карбоната калия, который образует на поверхности и внутри катализаторного слоя плотную корку, заполняя поровой объем. При промывке Ni-Al катализатора НИАП-07-01 (НКМ-1) горячим конденсатом карбонат калия растворяется и вступает во взаимодействие с носителем катализатора, образуя карбоалюминат калия, способствующий полному разрушению катализатора.

Цементсодержащие контакты, например, НИАП-07-07 (ТУ 2178-018-83940154-2016), способен противостоять воздействию абсорбента «Карсол» без потери механической прочности и каталитической активности. Наиболее приемлемым способом регенерации катализатора НИАП-07-07 (НКМ-7) является промывка метанатора горячим паровым конденсатом. При этом катализатор сохраняет на высоком уровне все свои основные свойства, включая механическую прочность, каталитическую активность и термостабильность.



Рисунок 1 - Внешний вид катализатора НИАП-07-07 после обработки 25%-ным водным раствором поташа (А) с последующей паровой обработкой (Б) и после промывки горячим паровым конденсатом (В)

Разработанная технология изготовления катализатора НИАП-07-07 (НКМ-7) позволяет изготавливать его в различной геометрической форме (таблетка, кольцо, экструдат). Он имеет пониженную температуру активации, большую механическую прочность и термостабильность, высокую каталитическую активность. Катализатор сохраняет свои характеристики после воздействия различных абсорбентов CO₂. Катализатор рекомендован для промышленной эксплуатации.

Организация проведения испытаний катализаторов на единственной в России пилотной установке FCC

Гурьевских С.Ю.

АО «Газпромнефть-ОНПЗ», Омск
Gurevskikh.SYu@omsk.gazprom-neft.ru

При переходе от лабораторных разработок катализаторов крекинга к их применению в промышленности необходимо проведение предварительных испытаний на пилотной установке. Это позволяет снизить риски, оценить потенциальные возможности катализаторов в течение относительно короткого промежутка времени. С 2016 года, после ввода в эксплуатацию пилотной установки FCC, у АО «Газпромнефть-ОНПЗ» появилась возможность проводить пилотные испытания новых марок катализаторов в условиях, моделирующих работу реальной промышленной установки крекинга.

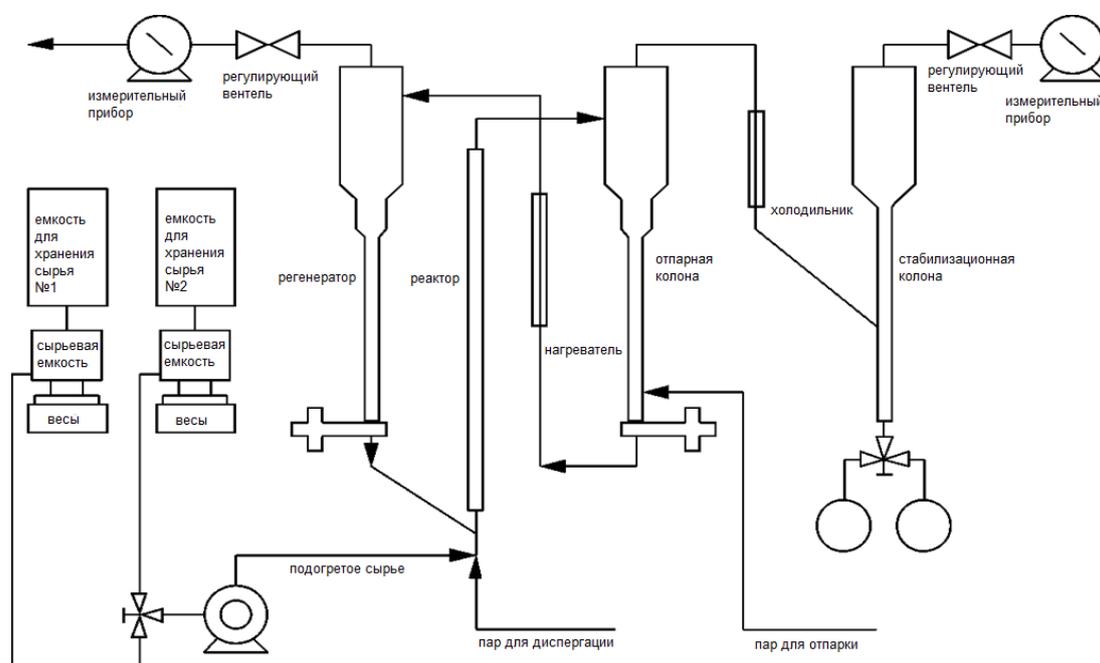


Рис. 1. Принципиальная технологическая схема пилотной установки FCC ОНПЗ

Конструкция пилотной установки FCC АО «Газпромнефть-ОНПЗ» позволяет полностью воспроизводить условия промышленного процесса каталитического крекинга: циркуляцию катализатора между аппаратами, постоянную регенерацию катализатора, контакт регенерированного катализатора с распыленным сырьем в лифт-реакторе, отпарку закоксованного катализатора и т.д. Гибкая система управления пилотной установкой открывает доступ к моделированию различных режимов работы промышленных установок каталитического крекинга НПЗ.

Уникальные возможности пилотной установки FCC позволяют реализовать широкий спектр исследований для АО «Газпромнефть-ОНПЗ» в уже в ближайшее время:

- испытания катализаторов крекинга новой серии Авангард на сырье различных установок крекинга НПЗ РФ;
- прогнозирование материального баланса промышленной установки каталитического крекинга при изменении типа или компонентного состава используемого сырья;

С4 СД-04

- проведение испытаний под задачи сторонних Заказчиков.

Таблица 1.

Основные параметры работы пилотной установки FCC АО «Газпромнефть-ОНПЗ»

Расход сырья	0,5 – 2,5 кг/час
Температура крекинга	до 590 °С
Температура подогрева сырья	до 350 °С
Рабочее давление	0,1 – 0,3 МПа
Скорость циркуляции	3 – 9 кг/час
Температура регенератора	до 750 °С
Режим реактора	Изотермический/адиабатический
Отпарной агент	Азот / Водяной пар

Использование данных пилотной установки FCC в рамках сопровождения эксплуатации поставляемого катализатора крекинга, позволит повысить точность прогнозирования работы катализатора на промышленной установке, а также подобрать условия, максимально повышающие эффективность его эксплуатации.

Проведение различных испытаний на пилотной установке FCC АО «Газпромнефть-ОНПЗ» открывает возможности по изучению процесса каталитического крекинга и его модификаций. Данное направление работы позволит открыть новые перспективы отечественной науки в разработке новых эффективных каталитических систем.

В рамках программы развития катализаторного производства АО «Газпромнефть-ОНПЗ» создается исследовательский центр по испытанию катализаторов нефтепереработки. Современные возможности исследовательского центра позволят проводить широкий спектр прикладных и научных исследований, а также наиболее эффективно выполнять требования Потребителей катализаторов – от выполнения разработки катализатора, до его производства и внедрения на установки НПЗ.

Активный компонент на углеродном носителе как тип модельного катализатора окисления сажи в автомобильных выхлопах

Дубков А.А., Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
adubkov@catalysis.ru

Введение. С 1990-х годов, каталитическое сжигание сажи привлекает к себе огромное внимание из-за требования к автомобильной индустрии снизить эмиссии сажи автотранспортом [1]. С тех пор, разработаны и внедрены катализаторы, снижающие температуру регенерации дизельного фильтра частиц (DPF) [2].

Один из стандартных методов кинетических исследований окисления сажи заключается в сжигании смеси сажи и катализатора в условиях температурно-программированного окисления (ТПО) с измерением скорости выделения CO_x и/или исчезновения углерода. Контакт между катализатором и сажей очень важен. Нечеткость в определениях часто используемых понятий "слабого" и "тесного" контакта может вызвать трудности в сравнении и применении результатов. Другим важным параметром является соотношение масс сажи и катализатора (СМСК). СМСК, чаще всего используемое в лабораторных опытах (1/20 ... 1/5), значительно ниже реально наблюдаемых в DPF.

Целью данной работы была оценка концепции модельного катализатора для реакции сжигания сажи, характеризующегося максимально тесным контактом между сажей и катализатором и реалистичным массовым соотношением сажи и катализатора.

Эксперимент. Образцы, представляющие собой предлагаемый тип модельного катализатора окисления сажи с максимально тесным контактом между сажей и катализатором и реалистичным СМСК, были приготовлены в основном согласно источнику [3]. Активированный уголь (АУ) - как модельный представитель углеродного носителя – был пропитан раствором Pt предшественника, затем продукт был высушен, а активный металл был восстановлен в H₂. СМСК прямо соответствовало содержанию Pt в образце. В данной работе был изучен модельный катализатор с СМСК ~17/1 (~ 6% вес. Pt/АУ). Носитель (чистый АУ) был также охарактеризован в качестве образца сравнения.

Образцы охарактеризованы на активность в реакции C+O₂ методом ТПО в токе смеси O₂-He, с CO₂ и O₂, измеряемыми с помощью МС. Доступность Pt центров и эффективный размер частиц Pt были охарактеризованы хемосорбционными методами.

Результаты. Для образца 6% Pt/АУ, представляющего предлагаемый авторами новый тип модельного катализатора окисления сажи с максимально тесным контактом между катализатором и сажей и реалистичным соотношением масс сажи и катализатора, измерены характеристики реакции сжигания сажи (ТПО в смеси O₂-He): T10%/50%/90% ~ 400°C/493°C/575°C. Относительно сравнительного образца, низкотемпературный сдвиг составил: ΔT10%/50%/90% ~210°C/193°C/217°C. С применением упрощенной кинетической модели определены основные кинетические параметры реакции.

Заключение. Новый тип модельного катализатора реакции окисления сажи с основным применением в области снижения эмиссий в автомобильной промышленности, позволяющий получить максимально тесный контакт между катализатором и сажей и реалистичные соотношения масс сажи и катализатора, даёт возможность измерения реального потенциала того или иного катализатора, корректного сопоставления активности катализаторов, а также прямого использования кинетических параметров в моделях регенерации DPF.

С4 СД-05

Благодарности. Авторы признательны НОЦ ЭЭК НГУ за предоставление оборудования.

Литература.

- [1] D. Fino, S. Bensaid, M. Piumetti, N. Russo, Applied Catalysis A: General 509 (2016) 75–96
- [2] A. Dubkov, J. Harmsen, B. Carberry, FISITA-2004, Paper #F2004V182, 9pp.
- [3] Симонов П.А., Романенко А.В., Холодович А.Н., и др. , Патент RU 2 374 172 С1

Модифицирование цеолита ZSM-5 различными катионами для повышения селективности образования олефинов C₃ и C₄ в условиях каталитического крекинга вакуумного газойля

Липин П.В.^{1,2}, Потапенко О.В.¹, Сорокина Т.П.¹, Доронин В.П.^{1,2}

1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск

2 - Омский государственный технический университет, Омск

lipin@ihcp.ru

Растущий мировой спрос на нефтехимическое сырье требует от нефтеперерабатывающей промышленности увеличения производства легких олефинов. Основными источниками их получения в настоящее время являются процессы пиролиза и каталитического крекинга. При этом пиролиз ориентирован главным образом на производство этилена, а крекинга позволяет добиваться высоких отборов олефинов пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций. Для повышенного выхода олефинов C₃ и C₄ в процессе крекинга необходимо разрабатывать новые виды катализаторов. Создание таких катализаторов основывается на ряде принципов:

- матрица должна обладать высокой активностью для обеспечения первичного крекинга тяжелой части сырья;
- катализатор должен содержать мезопористый цеолит для осуществления вторичного крекинга бензиновой фракции;
- катализатор должен обладать низкой активностью в реакциях переноса водорода для обеспечения высокого выхода олефинов.

Основной особенностью таких катализаторов является введение в состав в качестве активного компонента, помимо цеолита Y, цеолита ZSM-5. Данный цеолит осуществляет вторичный крекинг бензиновой фракции при низкой активности реакций переноса водорода. В связи с этим необходимо найти оптимальное содержание цеолита ZSM-5, для того чтобы обеспечить сохранение выхода бензина на относительно высоком уровне. Кроме того, присутствие цеолита ZSM-5 в составе катализатора позволяет увеличить октановые характеристики бензиновой фракции. Ужесточение экологических требований, предъявляемых к современным моторным топливам, ведет к необходимости существенного изменения состава бензинового фонда. Таким образом, октановые характеристики бензина крекинга приобретают особое значение, т.к. от этого во многом будут зависеть значения октановых чисел товарных бензинов.

Важное значение имеет предварительная подготовка цеолита ZSM-5 перед его включением в состав катализатора крекинга. Так увеличение силикатного модуля позволяет не только корректировать силу кислотных центров цеолита, но и повысить его гидротермальную стабильность. Модификация состава цеолита различными катионами также может не только изменять кислотные характеристики, но и дополнительно снизить активность реакций переноса водорода.

Модифицирование цеолита ZSM-5 фосфором с целью повышения образования легких олефинов является наиболее широко используемым приемом [1-3]. При введении фосфора снижается общая кислотность цеолита. Это обусловлено тем, что фосфор взаимодействует с кислородом гидроксильной группы путем замены протона, тем самым, разрушая связь Al-O. В результате происходит образование новых групп P-OH, кислотные свойства которых слабее чем групп Al-OH [2].

Помимо фосфора цеолит ZSM-5 возможно модифицировать катионами различных металлов, таких как лантан и церий [4], марганец [5], магний [6] и др. Введение таких

С4 СД-06

катионов в состав в основном позволяет регулировать кислотных свойств цеолита и тем самым способствует повышению селективности образования легких олефинов.

Целью данной работы является изучение влияния различных модифицирующих элементов на структуру и свойства цеолита ZSM-5, а также на выход олефинов C₃ и C₄ в условиях каталитического крекинга вакуумного газойля.

Литература:

- [1] Blasco T., Corma A., Martínez-Triguero J.// *Journal of Catalysis*. 2006. V. 237. № 2. P. 267
- [2] Rahimi N., Karimzadeh R.// *Applied Catalysis A: General*. 2011. V. 398. № 1-2. P. 1
- [3] Ding J., Wang M., Peng L., Xue N., Wang Y., He M.-Y.// *Applied Catalysis A: General*. 2015. V. 503. P. 147
- [4] Wang X., Zhao Z., Xu C., Duan A., Zhang L., Jiang G.// *Journal of Rare Earths*. 2007. V. 25. № 3. P. 321
- [5] Awayssa O., Al-Yassir N., Aitani A., Al-Khattaf S.// *Applied Catalysis A: General*. 2014. V. 477. P. 172
- [6] Lü Q., Lin X., Wang L., Gao J., Bao X.// *Catalysis Communications*. 2016. V. 83. P. 31

Исследование влияния природы носителей на состав и морфологию наноразмерной активной фазы NiWS катализаторов

Минаев П.П., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.

Самарский государственный технический университет, Самара
pavelpminaev@gmail.com

Традиционно в качестве катализаторов гидроочистки применяются нанесенные на оксид алюминия сульфиды Co(Ni)Mo(W). Носитель оказывает влияние на дисперсность и состав активной фазы и, как следствие, активность катализаторов гидроочистки. По этой причине современные разработки высокоактивных катализаторов гидроочистки связаны с улучшением свойств носителя.

В качестве носителя промышленных катализаторов гидроочистки наиболее широкое распространение получил γ -Al₂O₃, что обусловлено его умеренной кислотностью, гибкими текстурными характеристиками и высокой механической прочностью. В ряде работ, посвященных альтернативным носителям, таким как силикагель, TiO₂, ZrO₂, цеолиты, показаны преимущества катализаторов на основе таких носителей над аналогами на основе Al₂O₃. Перспективными носителями катализаторов гидроочистки являются мезоструктурированные оксиды алюминия. Мезоструктурированные материалы имеют различные преимущества, такие как относительно высокая удельная площадь поверхности и размеры пор в диапазоне мезопор.

Работа посвящена изучению влияния природы и текстурных характеристик носителя NiWS катализаторов на состав активной фазы и ее каталитические свойства в реакциях гидроочистки.

В качестве носителей катализаторов использовали коммерческие образцы γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ и ZrO₂. Также была синтезирована серия носителей Al₂O₃ различной структуры. Для синтеза использовались методы: пептизация промышленного порошка гидроксида алюминия; осаждение гидроксида алюминия из раствора нитрата алюминия аммиаком; гидролиз вторичного бутаоксида алюминия. Носители исследовались методами низкотемпературной адсорбции азота и ПЭМ ВР.

На основе полученных носителей были синтезированы образцы NiWS катализаторов. В качестве предшественников активной фазы использовались фосфорвольфрамовая гетерополикислота, гидрокарбонат никеля и лимонная кислота. Полученные катализаторы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ПЭМ ВР и РФЭС. Каталитические свойства исследовались в гидроочистке модельного сырья.

Было установлено что природа и текстурные характеристики носителя существенно влияют на все характеристики частиц активной фазы. Наименьшая средняя длина частиц NiWS фазы была у катализаторов, полученных на основе носителей с развитой поверхностью: SiO₂ и *m*-Al₂O₃ (3.7 и 3.0 нм). Максимальная концентрация NiWS достигалась при высоком содержании металлов в катализаторах (6.8 ат. W/нм² для Al₂O₃ (C_{NiWS} = 1.4 % мас.) и > 3 ат. W/нм² для ZrO₂ и TiO₂ (C_{NiWS} = 1.6 и 1.0 % мас. соответственно).

Для оценки каталитической активности рассчитывали удельную константу скорости ГДС, отнесенную к молю W в катализаторах, т.к. содержание металлов в образцах было различным. В зависимости от природы носителя, активность катализаторов при содержании W ~ 3-4 ат./нм² снижалась в следующем ряду: *m*-Al₂O₃ ≈ SiO₂ > *n*-Al₂O₃ ≈ TiO₂ > ZrO₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-33-00809 мол_а.

Оптимизация условий промышленной технологической схемы дегидрирования метилбутоленов в изопрен

Нехиджа Ю., Ламберов А.А.

1 - Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, Казань
nehidjayounes@gmail.com

При протекании обратимой эндотермической реакции дегидрирования метилбутоленов (тепловой эффект реакции 121,2-110,7 кДж/моль) [1] в адиабатическом реакторе происходит снижение температуры контактного газа по высоте катализаторного слоя, что приводит к снижению конверсии метилбутоленов. Использование адиабатического реактора емкостного контактного типа малоэффективно, поэтому был предложен вариант «псевдоизотермического» режима. В нем после снижения температуры в слое катализатора, обусловленного протеканием реакции, в контактный газ подается дополнительное количество тепловой энергии (рис.1).

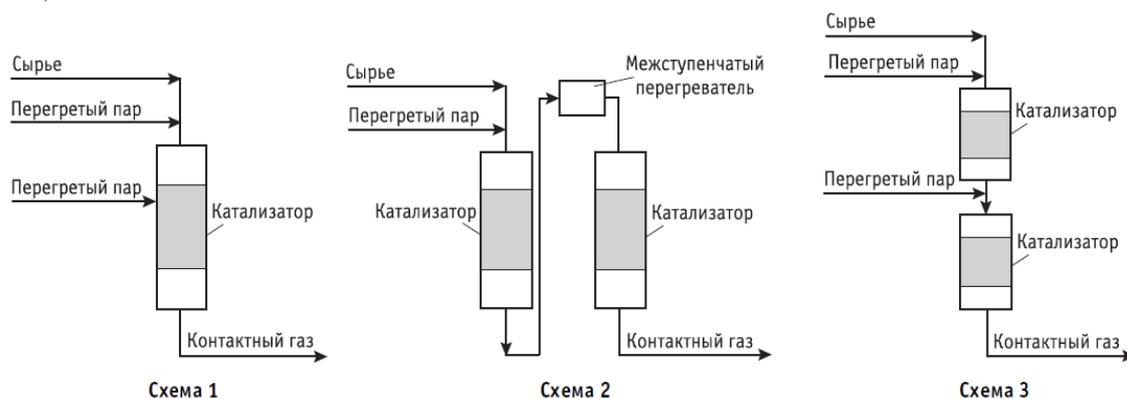


Рис. 1. Схемы реализации процесса дегидрирования с дополнительным подводом тепловой энергии

С целью выбора варианта модернизации, оптимального с точки зрения энергоэффективности, проведено математическое моделирование традиционной технологии дегидрирования метилбутоленов (процесс в адиабатическом реакторе) [2] и трех вариантов осуществления процесса в «псевдоизотермическом» режиме: 1) однореакторная схема с дробной подачей пара в верхнюю и среднюю часть катализаторного слоя; 2) последовательная двухреакторная схема с промежуточным подогревом контактного газа в межступенчатом перегревателе; 3) последовательная двухреакторная схема с добавлением перегретого пара в межреакторное пространство. Каждая из новых схем позволяет существенно повысить эффективность процесса по сравнению с традиционной технологией. На основании сравнительного анализа зависимостей выхода и селективности образования изопрена от количества тепловой энергии Q , подаваемой в экспериментальных схемах, сделан вывод, что самый высокий прирост выхода изопрена (5,5 %) и селективности (5,6 %) при больших временах контактирования достигается по схеме (2), особенно при $Q > 8,5 \cdot 10^6$ Дж/кг.

Литература:

- [1] Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. М.: Академкнига, 2004.
 [2] Егоров А.Г., Гильманов Х.Х., Ламберов А.А., Уртяков П.В. //Катализ в промышленности. 2014. № 4. С. 14.

Синтез катализаторов разложения озона с использованием железосодержащих отходов озонирования природной воды

Ткаченко С.Н., Егорова Г.В., Ткаченко И.С., Семашко А.Ю., Лунин В.В.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва*

timis@timis.ru

Цель работы - создание эффективных экологически безопасных катализаторов разложения озона на основе отходов станций водоподготовки питьевой воды.

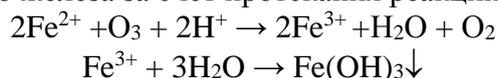
В настоящее время большое внимание уделяется высокоэффективным и экологически чистым технологиям, позволяющим защитить окружающую среду от выбросов токсичных веществ промышленных предприятий,

Озон является экологически чистым окислителем и широко применяется в современных технологиях. Основное практическое применение озона – использование его в технологических схемах очистки воды: на станциях водоснабжения крупных городов, компактных установках подготовки воды плавательных бассейнов, мобильных комплексах для решения задач местного водоснабжения.

Однако, в связи с высокой токсичностью озона (ПДК = 0,1 мг/м³) существует проблема разложения остаточного озона до экологически безопасных концентраций. Наиболее оптимальным способом деструкции остаточного озона является его каталитическое разложение. Одними из лучших катализаторов разложения озона в настоящее время являются механически прочные цементсодержащие катализаторы гопталюмы марки ГТТ, Катализаторы разложения озона марки ГТТ на основе цемента талюма и оксидов переходных металлов (Mn, Cu, Ni) зарекомендовали себя высокоэффективными, механически прочными катализаторами, работающими как в сухом, так и во влажном газовых потоках. Эти катализаторы нашли широкое применение в современных технологических процессах с участием озона. Однако они не лишены недостатков. В их состав входят оксиды никеля и меди, которые являются веществами II класса опасности. Поэтому создание новых, эффективных, экологически безопасных и низких по стоимости катализаторов остается актуальной задачей. Использование в качестве активного компонента для синтеза катализаторов, продуктов озонирования воды артезианских скважин позволяет решить эту задачу.

Действительно, при озонировании воды артезианских скважин ОАО «ВИММ БИЛЛЬ ДАНН», содержание ионов двухвалентного железа в которых составляет 1,2 мг/л, что превышает значение ПДК почти в 4 раза, образуется большое количество побочного продукта, который является отходом и требует дальнейшей утилизации. При расходе воды 160 м³/час каждый год образуется более 2 тонн железосодержащих отходов.

Как известно, при озонировании воды может происходить практически полное окисление двухвалентного железа за счет протекания реакций:



В результате озонирования воды артезианских скважин образуется аморфный гидрогель, который согласно схеме, переходит в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что также подтверждается, проведенными нами физико-химическими методами исследования: рентгенофазовым анализом, мессбауэровской спектроскопией и ЭПР. Полученный осадок имеет следующий химический состав, %: $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 60,2$; $\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,8$; $\text{CaO} = 9,3$; $\text{MgO} = 4,6$; $\text{SiO}_2 = 17,5$; прочее = 1,6. Следовательно, основным компонентом железосодержащего

отхода, образующегося на станции водоподготовки ОАО «ВИММ БИЛЛЬ ДАНН» является оксид железа – $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.



Нами синтезированы катализаторы различного химического состава на основе оксидов железа, полученных при озонировании воды артезианских скважин ОАО «ВИММ БИЛЛЬ ДАНН». Образцы готовились методом гидротермального синтеза; методика подробно описана в [1]. В качестве связующих использовались высокоглиноземистый цемент – талюм (смесь моно- и диалюминатов кальция) и глина.

В работе нами было показано, что наибольшую активность в реакции разложения озона, близкую к активности катализатора ГТТ, проявляет образец, состоящий из 65 мас.% оксида железа (III), 30 мас.% талюма и 5 мас.% глины.

В табл.1 приведены коэффициенты активности для лучшего по составу железосодержащего катализатора и катализаторов разложения озона, которые в настоящее время применяются в промышленности. Из представленных данных видно, что катализатор, содержащий в качестве активного компонента железосодержащие отходы станции водоочистки, является высокоэффективным в реакции разложения озона.

Табл.1. Сравнение активности катализаторов (γ) в реакции разложения озона

Название катализатора	состав	$\gamma \cdot 10^4$
Гопкалит	MnO ₂ , CuO, глина	1,9
ГТ	MnO ₂ , CuO, талюм	2,0
ГТТ	Mn ₃ O ₄ , CuO, NiO, талюм	2,4
Железосодержащий	Fe ₂ O ₃ , талюм, глина	2,0

γ – доля активных столкновений молекул озона с поверхностью, приводящих к его разложению

Таким образом, получение эффективных железосодержащих катализаторов из отходов очистки артезианской воды методом озонирования и последующее их использование для разложения остаточного озона до экологически безопасных концентраций полностью соответствует основным принципам «зеленой» химии.

Изменения состава приповерхностного слоя LNT при старении (статистическая обработка данных XPS с Ag^+ травлением)

Дубков А.А.¹, Шнайдер М.А.², Карберри Б.П.², Смирнов М.Ю.¹, Калинин А.В.¹,
Бухтияров В.И.¹

1 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 – *Ford Research and Innovation Center Aachen, Aachen, Germany*

adubkov@catalysis.ru

Автомобильные применения катализаторов-ловушек NO_x (LNT) сталкиваются с проблемой дезактивации катализатора. Главными признанными факторами дезактивации LNT являются сульфатация, спекание активного металла и носителя, блокировка и отравление активных центров, потеря активного компонента.

Настоящая работа предпринята для оценки, насколько изменения состава приповерхностного слоя LNT при старении могут быть важны для дезактивации LNT.

Экспериментальная часть.

Приготовление состаренных образцов. Для старения, использовались образцы в виде цилиндров 1”D x 6”L, вырезанные из полномасштабного дизельного блочного LNT катализатора 5.66”D x 6”L. Несколько образцов помещались в специальную кассету, устанавливаемую в выхлопную систему дизельного двигателя Форд, работающего с реалистичным LNT протоколом. Для старения, образцы LNT претерпевали до 100 циклов сульфатации/десульфатации (ДСЦ). Каждый ДСЦ, в свою очередь, состоял из большого количества циклов абсорбции/регенерации NO_x (ДНЦ).

Для последующего деструктивного анализа, цилиндрические образцы изымались из кассеты после 1, 10 и 100 ДСЦ в сульфатированном и десульфатированном состоянии. Цилиндры затем разрезались на три образца (вход, центр, выход) – длиной 2” каждый – для измерения изменения свойств катализатора в аксиальном направлении.

XPS. Спектры XPS регистрировались с использованием как немонахроматического ($\text{AlK}\alpha$ (1486.6 eV) и $\text{MgK}\alpha$ (1253.6 eV)), так и монахроматического ($\text{AgL}\alpha$ (2984.3 eV)) излучения, в спектрометре SPECS.

Образцы катализатора для XPS были приготовлены в виде (а) пластин размером $\sim 9 \times 7 \times 1.5$ мм³ аккуратно вырезанных вдоль каналов из монолитного катализатора, и (б) порошка, снятого с субстрата. В случае пластинчатого образца, в измеряемые результаты наиболее высок вклад слоя катализатора, находящегося в непосредственном соприкосновении с выхлопными газами.

Травление ионами Ag^+ . Профиль примесного состава катализатора по глубине измерялся с помощью метода травления ионами Ag^+ с использованием аргоновой пушки. Травление проводилось в камере подготовки XPS спектрометра при давлении $\text{Ag } 2 \times 10^{-4}$ mBar, ускоряющем напряжении 4.0 kV, фокусирующем напряжении 2.8 kV, ионном токе 10-15 μA . После каждой ступени травления, образец вакуумировался и перемещался в измерительную камеру для записи спектра. Перед изучением образцов катализаторов была проведена репрезентативная калибровка процесса травления, связывающая продолжительность ионной бомбардировки и глубину травления.

Другие методы, такие как элементный анализ (ICP, XRF), SEM, SEM-EDX, HRTEM-EDX, SI-XRD также применялись; детальное описание можно найти в [1].

Статистический анализ. Статистический анализ проведен с использованием пакета Ford Minitab™.

Результаты и обсуждение

Исходный массив данных из 10 переменных - концентраций Ba, Ce, Zr, Pt, Pd, Rh, Ca, P, Zn, S, расширен 2-мя переменными состояниями катализатора (Кол-во ДСЦ, и

С4 СД-10

Сульфатирован/Десульфатирован) и 2-мя пространственными переменными (Аксиальная позиция в блоке, и Расстояние от поверхности вглубь слоя катализатора).

Далее, для расширенного массива данных проведен факторный анализ (ФА). Найдено 5 основных факторов, которые объясняют 82% суммарной дисперсии. Факторы, по определению ФА, ведут себя как независимые переменные. Результаты расчета (факторы, нагрузки и дисперсии) приведены в таблице. Нагрузки соответствуют корреляции между переменными, входящими в фактор. Высокие нагрузки внутри каждого фактора свидетельствуют о значимой корреляции между соответствующими переменными.

Переменная	Фактор1	Фактор2	Фактор3	Фактор4	Фактор5	Communality
Число ДСЦ	0.633	-0.187	-0.456	-0.234	0.246	0.759
Сульфатирован	-0.05	0.058	-0.073	-0.933	-0.047	0.884
Акс. позиция	-0.319	0.063	-0.758	0.116	0.219	0.741
Глубина	0.097	0.841	0.078	-0.011	0.162	0.748
Va3d52	0.66	-0.047	-0.24	0.413	0.439	0.859
Ce3d	-0.451	0.766	0.025	0.003	-0.153	0.814
Zr3d	0.089	-0.03	-0.078	0.044	0.885	0.799
Pt3d52	-0.213	0.045	0.861	0.214	0.096	0.844
Pd3d	0.303	0.562	0.247	-0.368	0.334	0.717
Rh3d	0.2	-0.799	0.207	-0.132	0.287	0.821
S2p	0.44	-0.401	-0.26	-0.564	-0.023	0.741
P2p	0.949	-0.102	0.119	-0.004	0.002	0.926
Zn2p	0.923	-0.055	0.061	-0.152	-0.018	0.881
Ca2p	0.963	-0.013	0.002	0.016	0.145	0.948
Дисперсия	4.2118	2.4694	1.7892	1.6526	1.3609	11.4839
% от Σ Дисп.	0.301	0.176	0.128	0.118	0.097	0.82

Выводы

На основании статистического анализа данных XPS с Ag^+ -травлением, выделены изменения состава приповерхностного слоя LNT в процессе старения, предположительно играющие важную роль в дезактивации катализатора:

1. Накопление в приповерхностном слое примесей, входящих в моторное масло (P, Zn и Ca), которое может приводить к отравлению/блокировке активных центров, например, к образованию $CaPO_4$, найденного нами ранее [1] (см. фактор 1).

2. Перераспределение Va и Ce в приповерхностном слое, которое может быть вызвано особенностями взаимодействия Va и Ce с NO_x и SO_x («вытягивание» Va на поверхность, «уход» Ce в глубину, см. также [2]), и может приводить к дисбалансу функций «окисление NO » и «запасание/восстановление NO_x » (см. факторы 1 и 2).

3. Измеренный отрицательный аксиальный градиент Pt может свидетельствовать об укрупнении частиц Pt (спекании) в данном направлении под воздействием высокой температуры и положительного аксиального градиента температур, создаваемого в слое LNT при десульфатации (см. фактор 3).

4. Накопление серы свидетельствует о неполной десульфатации и, соответственно, о выводе части Va центров из процесса накопления NO_x (см. фактор 4).

Литература:

- [1] A. Dubkov, B. Carberry, M. Schneider et al.// Proc. EuropaCat-XII, Kazan. 2015. С. 1775
 [2] M.Yu. Smirnov, A.V. Kalinkin, A.A. Dubkov, et al.// Kinet. Catal., 2008. Т.49. №6. С. 831.

Прогнозирование работы катализатора RG-682 на установке большой единичной мощности методом математического моделирования

Чернякова Е.С.¹, Винидиктова М.В.¹, Кокшаров А.Г.^{1,2}, Серикова Н.П.¹, Иванчина Э.Д.¹

1 - Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

2 - ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез», Кириши

sharova@tpu.ru

Каталитический риформинг – один из важнейших процессов нефтепереработки, позволяющий преобразовывать низкооктановые бензиновые фракции, полученные прямой перегонкой нефти, в высокооктановые компоненты моторных топлив. Эффективность производства нефтепродуктов во многом определяется уровнем технологии процесса, его технологической и экономической продуктивности. Повышение уровня эффективности риформинга напрямую ведет к снижению издержек на производство продукции, что выгодно как для производителя, так и для конечного потребителя [1]. На современном производстве решение подобной задачи становится возможным за счет детального изучения процессов, протекающих в ректорах на катализаторе, без которого исследуемый химический процесс неосуществим. Разработка, изучение и внедрение на производстве новых катализаторов, усовершенствование производственного оборудования (реакторов, теплообменников), улучшение технологических схем – все это напрямую влияет на ресурсоэффективность каталитического риформинга [2].

Как известно, технологические условия на нефтеперерабатывающих заводах не четко определены и могут быть изменены по ряду причин [3]. Помимо того, сырье, поступающее на переработку, также не является смесью со строго фиксированным составом; групповой, фракционный и элементный составы сырья разнятся для разных этапов добычи, условий транспортировки и месторождений. Таким образом, объективную оценку показателей работы установки можно получить лишь благодаря системам непрерывного мониторинга, которые предоставляют возможность оперативного доступа к данным о технологическом режиме, составе сырья и показателях работы катализатора, а также позволяют оператору своевременно корректировать параметры работы системы. В настоящее время данные такого рода можно собирать, упорядочивать и обрабатывать исключительно с использованием программного обеспечения на основе метода математического моделирования. Выбор метода математического моделирования обуславливается также многофункциональностью проблемы, решаемой на производстве, заключающейся в сочетании численных расчетов на основе имеющихся практических данных с необходимостью прогнозирования направления процесса.

Целью данной работы является прогнозирование работы катализатора RG-682 для определения его межрегенерационного цикла посредством сравнения показателей работы катализатора в различных циклах. Объект исследования – технологическая установка риформинга бензинов ЛЧ-35-11/1000.

Для оценки эксплуатационных характеристик катализатора RG-682 в новом рабочем цикле (после регенерации), с помощью компьютерной программы «Активность» были проведены расчеты различных параметров двух сырьевых циклов работы установки на один и тот же объем переработанного сырья. На основе полученных результатов были сделан ряд наблюдений:

- Температура на входе в реакционный блок в новом цикле в среднем на 5 °С выше, чем в предыдущем;
- Расход сырья во втором цикле выше на 10-15 м³/час;
- Водород в циркулирующем ВСГ в цикле после регенерации на одинаковом уровне с предыдущим.

Влияние технологических параметров в свою очередь отражается на основных характеристиках катализатора (активность и закоксованность) и риформата (выход и октановое число).

- Активность катализатора в начальный период во втором сырьевом цикле незначительно (на 0,1-0,15 отн.ед.) ниже, чем в первом, а затем значения практически

С4 СД-11

совпадают друг с другом (Рис. 1). Это говорит об эффективной регенерации и высокой стабильности катализатора.

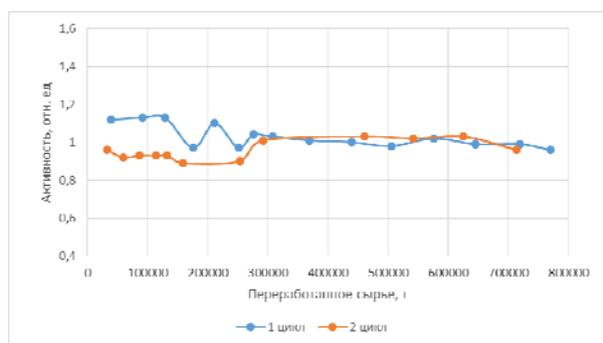


Рисунок 1. Сравнение активности катализатора в 1 и 2 сырьевом цикле

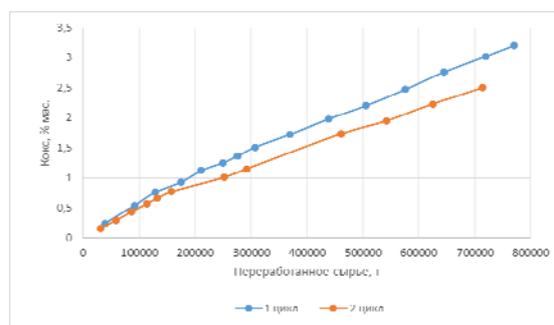


Рисунок 2. Сравнение темпа коксонакопления катализатора в 1 и 2 сырьевых циклах

- Коксонакопление равномерное (Рис. 2), значения близки друг к другу, на конец исследуемого периода во втором цикле количество кокса на катализаторе ниже на 0,5 % мас., чем в предыдущем.

- Выход риформата во втором сырьевом цикле выше на 1-2 % мас., чем в первом (Рис. 3).

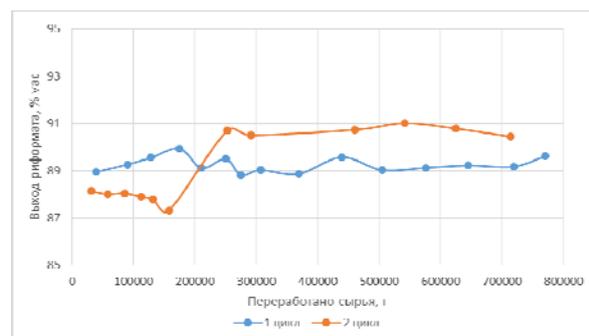


Рисунок 3. Сравнение выхода риформата в 1 и 2 сырьевом цикле

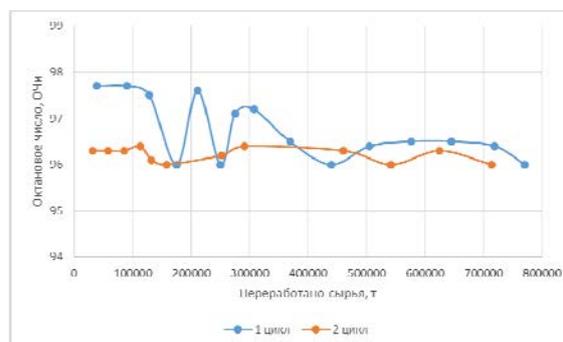


Рисунок 4. Сравнение октанового числа риформата в 1 и 2 сырьевом цикле

- Октановое число в новом цикле более стабильно, чем в предыдущем. Отклонение по октановому числу в 10 цикле составляет порядка 0,5-1,5 пункта (Рис. 4). Это может быть объяснено влиянием состава перерабатываемого сырья.

Использование компьютерной моделирующей системы позволило проанализировать данные о работе катализатора до и после регенерации. Исследование показало, что регенерация была эффективна, о чем можно судить по более низким значениям содержания кокса на поверхности катализатора и большим выходом риформата в новом цикле после регенерации по сравнению с предыдущим. Это позволяет спрогнозировать более долгий, по сравнению с предыдущим, срок службы катализатора.

Литература:

[1] Каракулов А. Г., Шарова Е. С., Иванчина Э. Д., Сваровский А. Я., Кульбов Д. А. // Известия ТПУ. 2013. №3 С.32-34.

[2] Мельник Д. И., Галушин С. А., Кравцов А. В., Иванчина Э. Д., Фетисова В. Н. // Известия ТПУ. 2006. №1 С.103-106.

[3] Кравцов А. В., Иванчина Э. Д. Интеллектуальные системы в химической технологии и инженерном образовании.— Новосибирск: Наука, 1996. — 200 с.

Анализ эффективности процесса каталитической гидроизомеризации бензолсодержащей фракции в реакторах риформинга методом математического моделирования

Чузлов В.А., Ильчубаева Р., Иванчина Э.Д.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
chuva@tpu.ru, ied@tpu.ru

В соответствии с современными экологическими требованиями, предъявляемыми к автомобильным бензинам, содержание бензола жестко ограничено, ввиду его высокой токсичности. Бензол попадает в состав товарных моторных топлив преимущественно с потоком бензина каталитического риформинга. Снижение доли бензола в составе реформата может быть обеспечено путем предварительного фракционирования сырья или извлечением бензолсодержащей фракции из реформата. Однако, такой подход приводит к снижению производительности установки, а также появляется дополнительный низкооктановый поток, требующий каталитической переработки [1-3].

В связи с вышеизложенным, актуальной проблемой является внедрение в схему нефтеперерабатывающих предприятий процесса извлечения бензолсодержащей фракции из реформата с последующей каталитической гидроконверсией на бифункциональном катализаторе.

В данной работе проведена оценка возможности внедрения процесса гидроизомеризации бензолсодержащей фракции на промышленной установке каталитического риформирования прямогонных бензиновых фракций с использованием метода математического моделирования [4]. Процесс каталитической гидроизомеризации бензолсодержащей фракции может быть осуществлен на сбалансированном Pr-Re катализаторе риформинга при следующих технологических условиях [2, 3]:

Температура процесса, °С.....	130
Давление, Мпа.....	3,0
Объемная скорость подачи сырья, ч ⁻¹	1,0
Соотношение водород / сырье, нм ³ /м ³	300

В данном случае, процесс каталитической гидроизомеризации бензолсодержащей фракции может быть проведен без каких-либо существенных изменений направления материальных потоков в реакторе Р-3, в соответствии со схемой, представленной на рис. 1.

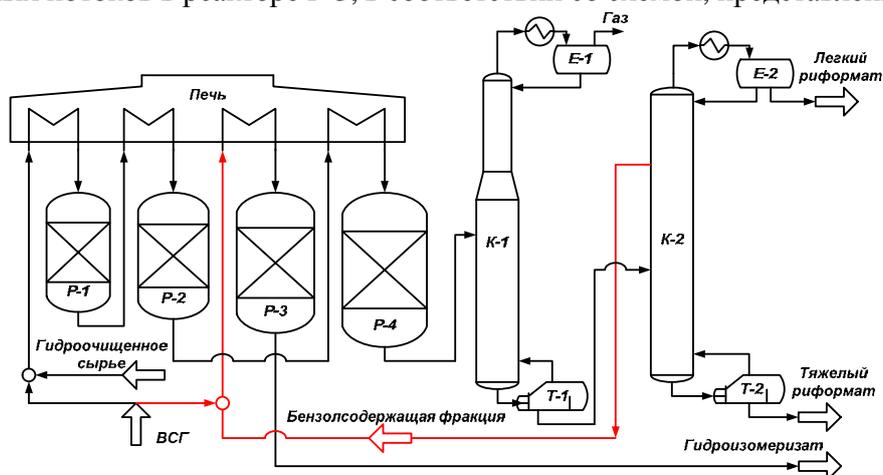


Рис. 1. Принципиальная схема процесса каталитического риформинга, совмещенного с блоком гидроизомеризации бензолсодержащей фракции

Состав сырья процесса гидроизомеризации и расчетный состав продукта представлены в таблице 1.

С4 СД-12

Таблица 1. Состав сырья и продукта (расчет на модели) процесса гидроизомеризации

Компонент	Сырье, % мас..	Продукт, % мас.
Пропан	0,0	0,0
Смесь бутанов	1,2	0,2
изо-Пентан	9,1	8,5
н-Пентан	7,3	6,6
изо-Гексаны	22,7	23,0
н-Гексан	9,9	8,9
изо-Гептаны	21,2	25,1
Нафтены (C ₇)	0,8	1,1
н-Гептан	2,0	2,3
Метилциклопентан	3,0	15,3
Циклогексан	1,8	9,7
Бензол	19,4	0,1

По результатам проведенных расчетов (таблица 1) выход гидроизомеризата лежит в пределах 97-98 %, а остаточное содержание бензола менее 0,2-0,5 % мас.

В данной работе была произведена оценка вовлечения потока с блока гидроизомеризации бензолсодержащей фракции в процесс компаундирования автомобильных бензинов. Расчетные рецептуры бензинов марок «Регуляр - 92» и «Премиум - 95» представлены в таблице 2.

Таблица 2. Расчетные рецептуры бензинов «Регуляр - 92» и «Премиум - 95».

Поток	«Регуляр - 92»	«Премиум - 95»
	% мас.	% мас.
Гидроизомеризат	18,0	16,0
Изомеризат	22,2	22,0
Риформат	40,0	41,0
Прямогонный бензин	7,3	4,0
МТВЭ	5,0	9,0
Смесь бутанов	3,5	4,0
изо-Пентан	4,0	4,0

Вовлечение потока гидроизомеризата бензолсодержащей фракции в процесс компаундирования автомобильных бензинов позволяет снизить капитальные затраты на производство бензинов марок «Регуляр - 92» и «Премиум - 95» на 3,62 % (таблица 3).

Таблица 3. Себестоимость производства бензинов марок «Регуляр-92» и «Премиум – 95»

Показатель	С вовлечением гидроизомеризата		Без вовлечения гидроизомеризата	
	«Регуляр - 92»	«Премиум - 95»	«Регуляр - 92»	«Премиум - 95»
Себестоимость, руб/т	21 541	23 077	21 833	23 431
Выработка, т/д	578,77	374,37	615,53	361,11
Себестоимость, руб/д	12 467 236,91	8 639 352,809	13 438 979,89	8 461 255,496

Данный эффект достигается за счет снижения степени вовлечения в процесс компаундирования автомобильных бензинов дорогостоящих высокооктановых потоков (МТВЭ), а также сокращения запаса по качеству товарных бензинов.

Литература:

- [1] Kuznetsova L.N., Kazbanova A.V., Kuznetsov P.N., Tarasova L.S.// Petroleum Chemistry. 2015. Vol. 55 (1). P. 57-62
- [2] Kazakov M.O., Lavrenov A.V., Duplyakin V.K.// Catalysis in Industry. 2015. Vol. 13 (3). P.209-215
- [3] Белопухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Гуляева Т.И.// Катализ в промышленности. 2012. №3. С. 37 – 43
- [4] Chekantsev, N.V.; Gyngazova, M.S.; Ivanchina, E.D.// Chemical Engineering Journal. 2014. Vol. 238. P. 120-128

Разработка технологии получения высокоплотного компонента реактивного топлива для сверхзвуковой авиации

Шайжанов Н.С. Ахметов А.В. Ахметов А.Ф.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», Уфа
nuriman.shaijhanov@mail.ru

Авиапромышленность занимает важную роль в национальной безопасности, поэтому одной из ключевых задач современной нефтепереработки является повышение выработки реактивного топлива для сверхзвуковой авиации. Особенностью данного вида топлива является высокая плотность, обеспечивающая увеличение скорости полёта и мощности двигателя летательного аппарата, низкая температура застывания, высокая теплотворная способность и т.д. Оптимальным компонентом, повышающим плотность реактивного топлива является концентрат полициклических нафтеновых углеводородов.

Основная цель работы подбор и анализ сырья и катализатора, определение оптимальных параметров процесса гидрирования фракции ароматических углеводородов. Для проведения исследования сырьё было разогнано на фракции с разностью 10 °С, каждая фракция была проанализирована на содержание ароматических углеводородов моно-, би- и трициклической структуры используя метод высокоэффективной жидкостной хроматографии, плотность пикнометрическим методом и на содержание серы методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии. В работе рассмотрено использование катализаторов: 1 - АП-64; 2 – Никель Ренея; 3 – Pd на активной окиси алюминия и углеродном носителе; 4 – Ni на углеродном носителе. Используемый в катализаторах углеродный носитель производился из остаточных нефтяных фракций и сажи, и прежде не использовался в процессе гидрирования.

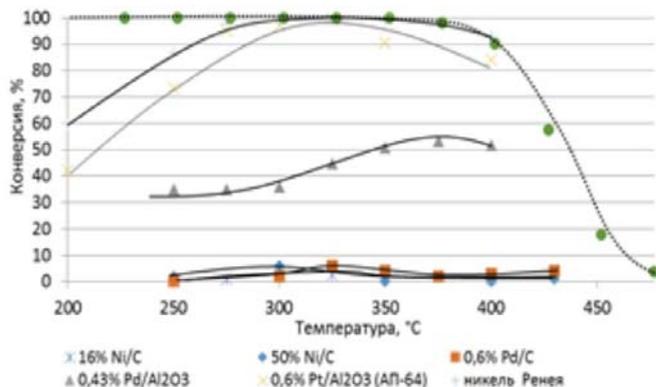


Рисунок 1 – Конверсия сырья на различных катализаторах в зависимости от температуры (давление 6,0 МПа, объемная скорость подачи сырья 0,5 ч⁻¹, Н₂:сырье = 1500 об.)

Проведенный сравнительный анализ сырья показал следующие результаты приведенные на рисунке 1.

Наибольшую конверсию, обеспечивает катализатор никель Ренея и АП-64. Катализаторы на основе углеродного носителя практически не показывают активность в данных реакциях гидрирования.

Проведенные исследования показали, что из концентрата ароматических углеводородов С10+ можно получать высокоплотные компоненты реактивных топлив для сверхзвуковой авиации марок Т-6.

Литература:

- [1] Радченко Е.Д., Хавкин В.А., Курганов В.М. и др. Гидрогенизационные процессы производства реактивных топлив // Химия и технология топлив и масел. 1993. №9. С. 30-32.
- [2] Нуруллаев В.Х., Султанов С.А., Велиева Ф.М. и др. Разработка процесса гидроочистки нефтяных фракций с использованием эффективных катализаторов // Нефтепереработка и нефтехимия, № 6, 2006 г., с. 27-30.
- [3] Каталог катализаторов, адсорбентов, носителей, осушителей, цеолитов. ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск, 2011. – 65 с.

Окислительное обессеривание углеводородного сырья на смешанных гетерополикислотах структуры Кеггина

Шелдаисов-Мещеряков А.А., Никульшин П.А.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», Самара
mesher1994@gmail.com

Согласно современным экологическим нормам на моторные топлива по содержанию серы, её количество в топливе ограничивается 10 ppm. Однако, в мире с каждым годом увеличивается доля добычи «тяжелой высокосернистой нефти», что заставляет нефтеперерабатывающую промышленность искать новые пути развития и совершенствовать имеющиеся технологии по удалению сернистых соединений. В данном направлении к одному из самых перспективных и многообещающих процессов можно отнести процесс окислительного обессеривания, в активе которого имеется ряд серьёзных преимуществ с технологической точки зрения: низкая температура протекания процесса (40-70°C), атмосферное давление, получение, помимо качественного моторного топлива, ценных продуктов - сульфонов. Низкая температура ведения процесса и атмосферное давление позволят значительно снизить капитальные затраты при строительстве промышленных установок. Ещё одной важной деталью технологии окислительного обессеривания является то, что в данном процессе наибольшему воздействию подвергаются трудноудаляемые, в традиционной гидроочистке, сернистые соединения (дибензотиофен (ДБТ) и его производные), данный фактор способствует получению дизельных топлив с ультранизким содержанием серы.

Целью работы является исследование каталитической активности катализаторов на основе массивных и нанесенных на Al_2O_3 гетерополикислот (ГПК) структуры Кеггина $SiMo_xW_{12-x}O_{40}$ в реакции окислительного обессеривания dibenzothiophene. Синтез ГПК представлял собой многостадийный процесс: получение солей искаженных Кеггиновских (лакунарных) гетерополианионов, затем следовало селективное введение Mo и выделение ГПК эфирной экстракцией. Для подтверждения структуры синтезированных ГПК были проведены анализы методом ИК- и КР-спектроскопии, а также РФА. Синтез катализаторов на носителе Al_2O_3 был осуществлен методом пропитки с последующей сушкой, либо прокаливанием. Каталитические свойства массивных и нанесенных на Al_2O_3 гетерополикислот (ГПК) структуры Кеггина $SiMo_xW_{12-x}O_{40}$ были изучены путём выполнения серии экспериментов в реакторе смешения периодического действия при температуре 60°C, атмосферном давлении с использованием в качестве сырья модельной смеси состава: n-октан, ДБТ, гексадекан. Для экстракции сульфонов, получаемых в ходе реакции, использовался ацетонитрил (Рис.1).

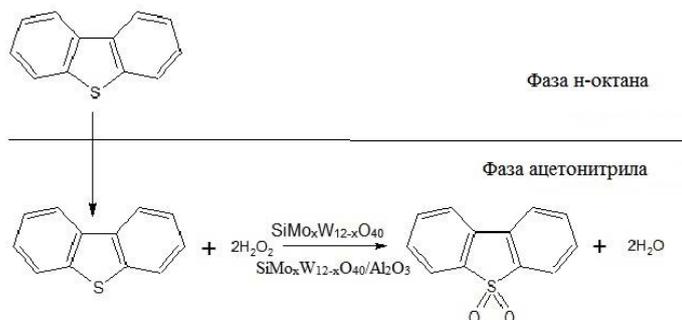


Рис.1

Процесс окислительного обессеривания ДБТ

С4 СД-14

Перемешивание смеси осуществлялось с помощью магнитной мешалки в диапазоне от 700 до 730 об/мин. Исследовалось влияние целого ряда параметров: мольное отношение катализатора к ДБТ, окислителя (в роли окислителя - пероксид водорода 30%) к ДБТ, содержание MoO_3 , конечная температура прокаливания катализатора. Продукты реакции – сульфоксид и сульфен – идентифицировали методом хроматомассспектрометрии.

По результатам обработки и оценки полученных экспериментальных данных, наиболее высокую активность в процессе окислительного обессеривания показали ГПК, в составе которых присутствовал молибден. Образцы катализаторов, нанесенные на оксид алюминия и также в своём составе молибден, проявили более высокую активность, чем массивные при $\text{Mo/S} = \text{const}$. Также следует отметить, что на активность катализатора, нанесенного на Al_2O_3 , влияла температура его прокаливания. Например, прокаливание $\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализатора при температуре 400°C дало прирост активности в 1,6 раза по сравнению с высушенным образцом. Тем не менее, дальнейшее увеличение температуры прокаливания до 550°C не привело к приросту активности. В докладе рассматриваются причины найденных эффектов и закономерности их проявления, а также предложены варианты по использованию сульфенов для реактивации отработанных катализаторов гидроочистки. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-01845.

Моделирование процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив с учетом дезактивации катализатора

Иванчина Э.Д., Францина Е.В., Белинская Н.С., Попова Н.В.

Томский политехнический университет, Томск

nvp5@tpu.ru

В настоящее время наиболее эффективными процессами получения высококачественных топлив являются гидрогенизационные процессы, включающие в себя гидроочистку, гидроизомеризацию, гидрокрекинг, гидродепарафинизацию. Подобные процессы представляют собой комплексные химико-технологические системы, в которых влияние на качество и количество продукта оказывает каждый сопряженный процесс. Важно отметить то, что все перечисленные технологии являются каталитическими процессами, что создает большие трудности при оптимизации работы промышленных установок.

Для того, чтобы спрогнозировать работу установки на долгосрочный период времени, необходимо одновременно учитывать такие факторы, как постоянно варьирующийся состав сырья, протекание химических превращений на поверхности катализатора с различными эффектами, и самое главное – потеря активности промышленным катализатором. Решить данную проблему может применение метода математического моделирования процесса с возможностью подбора оптимальной системы эксплуатации катализатора.

В процессе каталитической депарафинизации прямогонных дизельных фракций и атмосферного газойля происходит улучшение низкотемпературных свойств компонентов дизельного топлива за счет реакций селективного гидрокрекинга неразветвленных парафинов. В технологии используется бифункциональный катализатор HYDEX-G – никель, нанесенный на носитель, в качестве которого выступает цеолит семейства пентасилов марки ZSM-5, и сочетающий в себе кислотные и металлические активные центры, на которых соответственно проходят реакции крекирования-изомеризации и гидрирования-дегидрирования [1].

На базе кафедры химической технологии топлива и химической кибернетики была разработана математическая модель гидродепарафинизации с учетом взаимного влияния сопряженных аппаратов «реактор – колонна стабилизации» и дезактивации катализатора [2,3]. В качестве исходных данных для разработки модели были использованы экспериментальные данные с реальной промышленной установки процесса каталитической депарафинизации: технологические условия в широком интервале изменения расхода сырья, температуры, расхода ВСГ и его состава, а также состав сырья и продукта в широком интервале изменения концентраций групп компонентов. Модель была создана на основе фундаментальных закономерностей протекания реакций, с целью создания формализованной схемы превращений и модели с материальным и тепловым балансом реактора. Адекватность модели подтверждена путем сравнения расчетных и экспериментальных данных с промышленной установки.

Снижение активности катализатора в процессе происходит за счет изменения соотношения его кислотных и металлических центров. Более быстрая дезактивация металлических центров по сравнению с кислотными происходит вследствие отложения кокса, отравления серой и спекания частиц Ni-содержащего катализатора. Тогда как дезактивация кислотных центров происходит только в результате закоксовывания. Добавление в модель процесса функции дезактивации катализатора позволило провести сравнительный анализ температуры в реакторе и оценить степень дезактивации катализатора за период 2012-2016 гг. (рис.1).

С4-СД-15

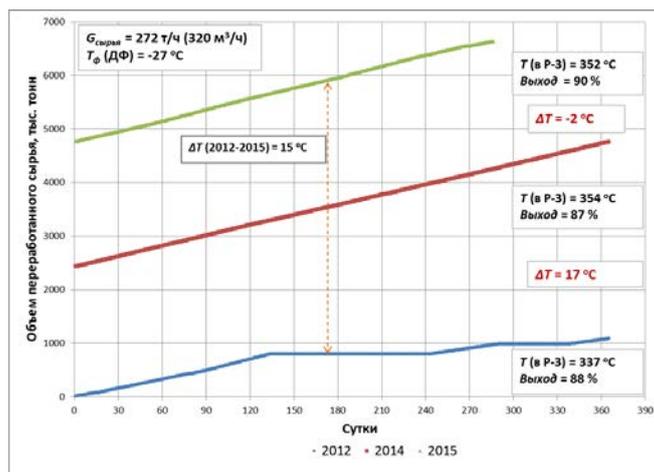


Рисунок 1. Оценка степени дезактивации катализатора депарафинизации HYDEX-G з а период с 2012 по 2015 г.

Также расчет на модели показал, что температура в реакторе депарафинизации без учета дезактивации катализатора в среднем ниже фактической на 19 °С при условии обеспечения определенного выхода продукта одинакового качества по предельной температуре фильтруемости (табл. 1).

Таблица 1 – Расчет температуры, компенсирующей дезактивацию

Дата	Выход фракции 240-340 (ДТ), %	ПТФ, °С	Т на входе в P-3 (факт), °С	Т на входе в P-3 (расчет), °С	ΔТ, °С
25.01.2016	41,4	-34	341	318	23
27.01.2016	41,8	-37	352	332	20
29.01.2016	41,5	-44	360	345	15
05.02.2016	43,0	-41	369	350	19

Уровень относительной активности катализатора на конец цикла в 2016 году составил 68%, таким образом, была подсчитана степень дезактивации катализатора, которая составила 32%.

Разработанная математическая модель процесса депарафинизации углеводородных фракций при высоких температурах, основанный на одновременном учете физико-химических закономерностей превращения углеводородов на катализаторе, факторов нестационарности и взаимного влияния каждого из сопряженных процессов, протекающих в единой химико-технологической системе, позволяет определять оптимальную технологию эксплуатации каталитических систем в промышленных условиях и прогнозировать их работу в условиях нестационарности.

Литература:

- [1] Катализатор для получения дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными характеристиками / Груданова А.И., Гуляева Л.А., Красильникова Л.А., Чернышева Е.А. // Катализ в промышленности. 2015. Т.15. №2. с.46-52.
- [2] Математическое моделирование и оптимизация процесса каталитической депарафинизации дизельных фракций и атмосферного газойля / Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Францина Е.В., Попова Н.В., Кошутин С.Н. // Мир нефтепродуктов. 2016. №6. с. 37-48.
- [3] Belinskaya N.S., Frantsina E.V., Ivanchina E.D., Popova N.V., Zyryanova I.V., Averyanova E.V. Intensification and forecasting of low-pour-point diesel fuel production via modelling reactor and stabilizer column at industrial unit // IOP Conf.Series: Earth and Environmental Science. – 2016. – №43.

Регенерация никель-молибденового катализатора гидроочистки DN-3531 с использованием сверхкритического диоксида углерода

Ameer Abed Jaddoa^{1,3}, Биалов Т.Р.¹, Гумеров Ф.М.¹, Габитов Ф.Р.¹, Яруллин Р.С.², Пимерзин А.А.⁴, Никульшин П.А.⁴

1 - ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань

2 - ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг», Казань

3 - University of Technology, Baghdad, Iraq

4 - ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», Самара
t.bilalov@mail.ru

Сверхкритические флюидные технологии (СКФТ), основанные на использовании рабочих сред в суб- и сверхкритическом флюидном состояниях, в настоящее время являются одним из перспективных инновационных научно-технологических направлений. Сверхкритические флюиды, одновременно сочетая в себе достоинства газообразного и жидкого состояний рабочих сред, существенным образом интенсифицируют процессы тепло- и массопереноса. В случае сверхкритических флюидных сред отсутствует граница раздела фаз, поверхностное натяжение, а, соответственно, и капиллярный эффект. Это в совокупности определяет их высокую проникающую способность в пористые структуры и значимые перспективы, в том числе, в рамках задач синтеза и регенерации гетерогенных катализаторов.

Традиционно в промышленности для регенерации гетерогенных катализаторов используется азотно-воздушная смесь, прокачиваемая через реактор под давлением 0.24-0.26 МПа при температуре до 870 К [1]. Процесс энергозатратен и ведет к постепенному «спеканию» частиц активной фазы катализатора, что в свою очередь ограничивает срок его службы, и восстановленную активность.

Альтернативой этому процессу может явиться исследуемый в настоящей работе СК-СО₂-экстракционный процесс, протекающий при температурах до 150 °С и давлениях до 30 МПа, позволяющий существенно сократить время регенерации, увеличив при этом максимальное количество возможных циклов регенерации более чем в два раза. В настоящей работе представлены результаты регенерации катализатора гидроочистки керосина DN-3531 (Criterion Catalyst and technology) [2], предоставленного нефтеперерабатывающим объединением «Таиф-НК». Регенерация катализатора проводилась на проточной экспериментальной СК-СО₂-экстракционной установке в соответствии с методикой, описанной в работе [3]. В качестве сравнения дезактивированный катализатор регенерировали традиционным окислительным методом путем медленного окисления со скоростью подъема температуры 1 °С/мин в муфеле в атмосфере воздуха при 450 °С (3 ч).

Для оценки эффективности процесса регенерации определяли активность регенерированных образцов катализатора. В трубчатый реактор внутренним диаметром 8 мм загружали 0.3 г катализатора (фракция 0.25 – 0.5 мм), разбавленного 1 см³ карбида кремния SiC (фракция 0.2 – 0.4 мм). В качестве сырья использовали раствор дибензотиофена (ДБТ) с содержанием серы 0.15 мас. % и нафталина (3% мас.) в толуоле. В качестве внутреннего стандарта в модельных смесях использовали *n*-гексадекан. Сульфидирование образцов катализаторов проводили по методике, широко используемой в промышленности, смесью диметилдисульфида (Arkema) в толуоле (содержание серы 2 % мас.) при объемной скорости подачи сырья (ОСПС) 2 ч⁻¹, давлении водорода 3.0 МПа, температуре 340 °С в течение 24 ч.

С4 СД-16

Результаты процесса CO_2 -регенерации в среде чистого и модифицированного сверхкритического диоксида углерода представлены на рисунках 1 и 2 соответственно. Из графика на рисунке 1 видно, что процесс регенерации в случае применения чистого СК CO_2 наиболее эффективен при $T=383 \text{ K}$ и $P=30 \text{ МПа}$. В этом случае наблюдается снижение изначальной массы катализатора на 6.9 %, из чего следует принципиальная возможность регенерации катализатора данным методом. Добавление полярного соразтворителя улучшает растворяющую способность СК- CO_2 и делает экстракционный процесс более эффективным, что наглядно видно из графика на рис. 2.

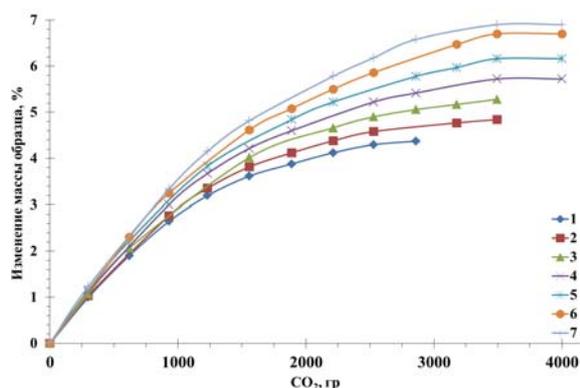


Рис. 1. Экстракционная регенерация Ni-Mo катализатора с использованием чистого СК- CO_2 при следующих термодинамических параметрах:
 1 – $T=323,15 \text{ K}$, $P=20 \text{ МПа}$; 2 – $T=323,15 \text{ K}$, $P=30 \text{ МПа}$; 3 – $T=343,15 \text{ K}$, $P=20 \text{ МПа}$;
 4 – $T=343,15 \text{ K}$, $P=30 \text{ МПа}$; 5 – $T=363,15 \text{ K}$, $P=20 \text{ МПа}$;
 6 – $T=363,15 \text{ K}$, $P=30 \text{ МПа}$;
 7 – $T=383,15 \text{ K}$, $P=30 \text{ МПа}$

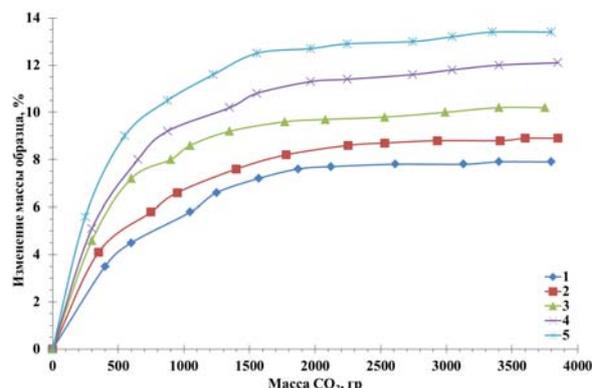


Рис. 2. Экстракционная регенерация ($T=383 \text{ K}$, $P=30 \text{ МПа}$) Ni-Mo катализатора с использованием СК- CO_2 , модифицированного: 1 – хлороформом, 2 – метанолом, 3 – этанолом, 4 – ацетоном, 5 – ДМСО. Концентрация соразтворителя 5 % масс.

Заключительным этапом работы явилась оценка активности регенерированных образцов катализатора. Исследование проведено для трех образцов: 1 – дезактивированном, 2 – регенерированном с использованием чистого СК- CO_2 ($T=383 \text{ K}$, $P=30.0 \text{ МПа}$), 3 – регенерированном с использованием СК- CO_2 +ДМСО ($T=383 \text{ K}$, $P=30.0 \text{ МПа}$). В качестве сравнения использовали 4 образец, полученный традиционным методом окислительной регенерации катализатора. В качестве сырья использован раствор ДБТ и нафталина [3]. Результаты каталитических испытаний приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты каталитических испытаний исходного отработанного Ni-Mo катализатора и регенерированных образцов

№	Название образца	Конверсия, %		Константа скорости, $\times 10^4 \text{ моль г}^{-1} \text{ г}^{-1}$	
		ДБТ	Нафталин	k_{HDS}	k_{HYD}
1	Образец 1	52	27	9	19
2	Образец 2	89	81	27	101
3	Образец 3	55	37	15	44
4	Образец 4	60	48	11	40

С4 СД-16

Установлено, что образец, регенерированный с использованием чистого СК-СО₂, проявляет более высокую каталитическую активность в ГДС ДБТ и ГИД нафталина (константы скорости возрастают в 2-3 раза) по сравнению с дезактивированным образцом и аналоге, регенерированным традиционным способом. Катализатор, регенерированный с использованием СК-СО₂+ДМСО, показал меньшую активность по сравнению с образцом, обработанным чистым СК-СО₂ вследствие установленного факта экстракционного уноса активных металлов. Последнее является перспективным при утилизации катализаторов этого типа.

Литература:

- [1] Курганов В.М. Кушнер Б.Э., Агафонов А.В. Паровоздушная регенерация катализаторов гидроочистки. М.: ЦНИИТ Энефтехим. 1973. 71 С.
- [2] Каталог продукции CRI Catalyst company Inc.
- [3] Ameer Abed Jaddoa, Т.Р.Билалов, Ф.М.Гумеров, Ф.Р.Габитов, З.И.Зарипов, Р.С.Яруллин, А.А. Пимерзин, П.А. Никульшин. Сверхкритическая флюидная СО₂-экстракционная регенерация никель-молибденового катализатора гидроочистки. // Катализ в промышленности, 2016. Т. 16, №5, в печати

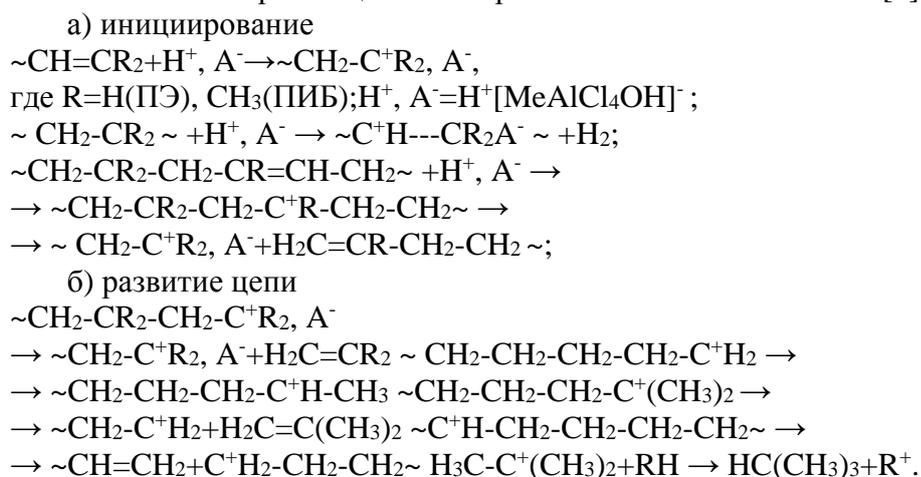
Деструктивно-каталитическая переработка углеводородного сырья в присутствии хлоридов металлов

Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Хафизов Р.Р., Докшин И.Ю., Катаманов В.Л.

Бакирский государственный университет, Уфа
badikova_albina@mail.ru

Комплексы хлоридов металлов с протонодонорными соединениями проявляют исключительную активность в процессах деструкции углеводородов: высоко- и низкомолекулярных полимеров, углеводородных фракций нефтегазопереработки, а также в дегидросульфуризации сероорганических соединений, в том числе серусодержащих нефтяных фракций. В качестве катализаторов этих процессов описаны электрофильные аквакомплексы ряда двойных солей, а также некоторых индивидуальных хлоридов и алкилхлоридов металлов (Mg, In, Bi, Al) [1].

Электрофильная каталитическая деструкция некоторых полимеров (полиэтилен, полиизобутилен, бутил-каучук) протекает в интервале температур 473-653 К с высокими выходами газообразных продуктов (до 90% масс.) и с преобладанием в их составе насыщенных и ненасыщенных C₄-углеводородов (47-99% масс.) [2-5]. Умеренное снижение кислотности катализаторов типа H[MeAlCl₄OH] и H[MeAlCl₅OH] по сравнению с AlCl₃ благоприятно сказывается на селективности процесса в отношении выхода C₄, особенно i- C₄-углеводородов. Закономерности процесса описаны с точки зрения цепного карбоний-ионного механизма [1]:



Существенным преимуществом рассматриваемой группы катализаторов является их способность к дегидросульфуризации сероорганических соединений различных классов (меркаптанов, сульфидов, дисульфидов, тиофенов, тиофанов). Процесс также идёт в мягких условиях (450-625 К, атмосферное давление, без молекулярного водорода) [6]. Конверсия в пересчёте на серу для некоторых видов соединений достигает 80-90% мас. Для этого процесса также принят карбоний-ионный механизм.

Сходным образом, процессам термкаталитической деструкции и дегидросульфуризации подвергаются низкомолекулярные углеводороды и серусодержащие компоненты в составе продуктов нефтепереработки [4-6]. При этом дополнительно отмечается способность электрофильных катализаторов на основе хлоридов металлов проявлять активность в процессах дегидрирования и гидрирования углеводородов. Об этом, в частности, свидетельствует наличие в газовых продуктах реакций водорода (напр. До 9.7% об. в случае деструкции додекана при 523 К на

С4 СД-17

$\text{H}[\text{NaAlCl}_4\text{OH}]$) и аномально высокие количества изобутана и других насыщенных углеводородов (до 52% об. предельных C_3 - C_4 в том же эксперименте).

Приведённые данные позволяют высоко оценивать перспективу применения катализаторов на основе хлоридов металлов в нефтегазопереработке и нефтехимии в катионных процессах деполимеризации и крекинга олиго- и полиолефинов, алкилировании, гидрогенолизе сероорганических соединений. Вместе с тем в качестве катализаторов пиролиза рассмотрена группа хлоридов имеет определённые недостатки в области низких и средних температур. Хлориды Bi , In , тетрахлорвисмутаты ряда щелочных металлов при температурах пиролиза находятся в виде расплава, и, это, безусловно, создаёт определённые технологические особенности их применения. Наиболее существенно то, что в их присутствии термическое разложение углеводородов направлено преимущественно на образование C_4 -олефинов.

Интересно, что переход от аквакомплексов хлоридов металлов к безводным соединениям резко изменяет характер их влияния на процесс термического разложения углеводородного сырья. В составе газов при этом увеличивается содержание олефинов C_2 - C_3 до 49%, а на сумму C_4 приходится не более 16%. Высокую активность проявляют безводные хлориды остальных щелочно-земельных металлов – кальция, стронция, бария. Различия в температурных областях проявления каталитической активности в составе продуктов термодеструкции указывают на различие в механизме каталитического действия этих групп соединений [4-6]. При этом, состав газообразных продуктов термокаталитической деструкции практически идентичен составу пирогаза процесса термического пиролиза и каталитического пиролиза в присутствии в некоторых солевых катализаторов, в частности ванадата калия, для которых в литературе принят радикально цепной механизм.

Литература:

- [1] Минскер К.С., Иванова С.Р., Биглова Р.З. // Успехи химии. 1995. т.64.№5. С. 462-478.
- [2] Минскер К.С., Сангалов Ю.А. // В кн. Вторичное использование полимерных материалов. /Под ред. Любешкиной Б.Г. М.: Химия. 1985.
- [3] Гумерова Э.Ф., Иванова С.Р., Минскер К.С. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1988. №1. С. 24-26.
- [4] Иванова С.Р., Гумерова Э.Ф., Ал.Ал. Берлин, Минскер К.С., Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1991. Т.60. №2. С. 430-447.
- [5] Цадкин М.А., Колесов С.В., Гумерова Э.Ф., Хабибуллин Р.Р. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. №5. С. 11-28.
- [6] Цадкин М.А., Бадикова А.Д. // Вестник Башкирского университета. 2015. Т. 20. № 4. С. 1198-1200.

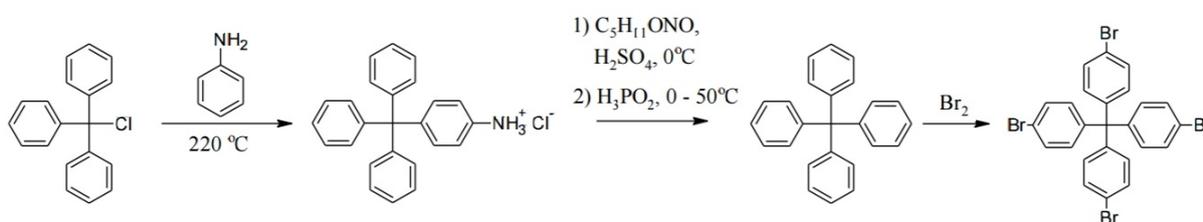
Новые гетерогенные катализаторы гидроформилирования на основе мезопористых ароматических каркасов

Кряжева И.Ю., Горбунов Д.Н., Теренина М.В., Караханов Э.А.

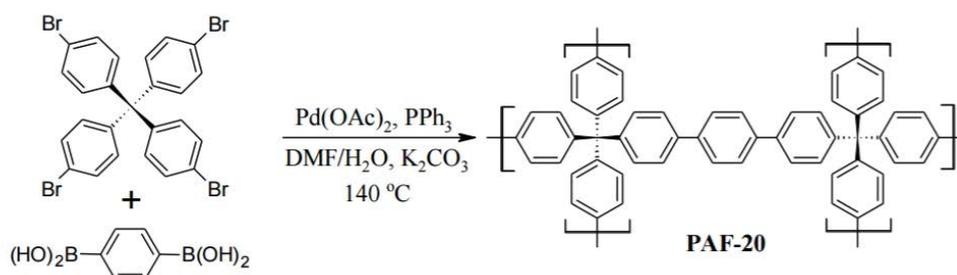
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва
kryazheva12@gmail.com

Пористые ароматические каркасы – новый класс материалов, характеризующийся высокой удельной площадью поверхности, регулярным строением, химической и физической стойкостью. Целью данной работы является создание гетерогенных катализаторов гидроформилирования на основе наночастиц родия, инкапсулированных в поры мезопористых ароматических каркасов, и исследование их активности в соответствующей реакции непредельных соединений.

В качестве мономера для синтеза пористых ароматических каркасов с алмазоподобной структурой использовался тетраakis-(4-бромфенил)метан, который был получен по схеме, представленной ниже:



Пористый ароматический каркас (PAF-20) с тремя бензольными кольцами между узловыми атомами углерода был синтезирован кросс-сочетанием по Судзуки из тетраakis-(4-бромфенил)метана и бензол-1,4-диборной кислоты:



Инкапсулирование наночастиц родия в поры ароматических каркасов выполнено путем пропитки материала трихлоридом родия с дальнейшим восстановлением боргидридом натрия в присутствии 1,5-циклооктадиена. Полученный катализатор был охарактеризован методами атомно-абсорбционной спектроскопии и просвечивающей электронной микроскопии.

Каталитическая активность была исследована на примере гидроформилирования октена-1 при температурах 50-120⁰С и давлении 3.0 МПа. Конверсия октена-1 за 6 часов при температуре 80⁰С составила 97%, при этом выход альдегидов был равным 55%. В продуктах реакции октена-1 с синтез-газом зафиксированы соответствующие альдегиды, как с нормальной, так и разветвленной углеродной цепью, а также изомерные октены и октан.

Опыт эксплуатации катализатора парового риформинга АКН-М

Овсиенко О.Л.¹, Томин В.П.¹, Караванов А.Н.², Лапин А.Н.³, Целютина М.И.¹,
Спиридонов А.С.³

1 - АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск

2 - ПАО «НК «РОСНЕФТЬ», Москва

3 - АО «Сызранский нефтеперерабатывающий завод», Сызрань

OvsienkoOL@anhk.rosneft.ru

Катализатор парового риформинга углеводородов производства АО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза» марки АКН-М (ТУ 2171-025-46693103-2006 с изм. 1-3) в июле 2015 г. был загружен в трубчатую печь установки производства водорода (КУПВ) АО «СНПЗ». Загрузка катализатора – комбинированная: в нижней части труб катализатор АКН-М Ц (цилиндрические гранулы), в верхней части – АКН-М РК (рифленые кольца). Разница сопротивления труб после загрузки не превысила требуемого заказчиком значения - не более 5 мбар от средней величины (не более 5% отн.).

С целью сравнения эксплуатационных характеристик отечественного катализатора с хорошо зарекомендовавшим себя импортным аналогом дважды проведены фиксированные пробеги (после 1 и 4 месяцев работы). Сырье – рефлюкс с установок каталитического риформинга. Режим работы установки во время пробега соответствовал нормам технологического регламента. По итогам пробега зафиксировано, что катализатор АКН-М не уступает импортному аналогу.

Дальнейшая эксплуатация катализатора АКН-М также подтверждает, что его эксплуатационные свойства находятся на уровне мировых стандартов.

Технологические показатели после 1 года работы КУПВ:

	<i>факт</i>	<i>нормы ТР</i>
Температура входа печи	510°C	490-560°C
Температура выхода печи	839-840°C	820-860°C
Максимальная температура	984-988°C	не выше 1050°C
Перепад давления по печи	1,7-1,8 атм	не более 2,5 атм
Содержание водорода (в газе)	80-82 % об.	не менее 70 % об.
Содержание метана (в газе)	0,6-0,8 % об.	не более 3,2 % об.
Продуктовый водород	99,99 % об.	99,99 % об.

Установка каталитического окисления паров аммиака

Островский Ю.В.¹, Заборцев Г.М.¹, Хмелев Н.Б.², Варфоломеев Н.В.²

1 - НФ АО «ГСПИ», Новосибирск

2 - ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ», Красноярск, Россия

ost@vnipt-nsk.ru

На аффинажном производстве ОАО «КРАСЦВЕТМЕТ» при обработке аммиачных растворов воздухом в пульсационных колоннах образуются аммиачно-воздушные смеси ~ 1500 м³/час с высоким содержанием паров аммиака, который было предложено обезвреживать методом селективного каталитического окисления (СКО) кислородом воздуха до азота и паров воды.

Для СКО паров аммиака общепринятым считается механизм i-SCR [1]. Катализаторы, работающие в соответствии с этим механизмом, должны содержать компоненты каталитически активные как при окислении аммиака в NOx (SCO), так и при восстановлении NOx до N₂ с использованием NH₃ (SCR). Механизм i-SCR может быть реализован в двухслойном каталитическом контакте (dual-layer catalyst) [2].

Была разработана и изготовлена опытно-промышленная установка каталитического обезвреживания паров аммиака, которая включает два установленных параллельно каталитических реактора «КРОТ-1500» [3], каждый из которых содержал двухходовой спиральный теплообменник, внутри которого размещены ТЭНы и двухслойная каталитическая секция.

Каталитическая зона реакторов разделена на две части: верхняя корзина, содержащая железнооксидный катализатор SK-201-2 (производитель - датская фирмы «HALDOR TOPSOE»), предназначена для окисления аммиака (SCO), а нижняя корзина, содержащая алюмованадиевый катализатор АОК-78-55 (производитель СКТБ «Катализатор», г. Новосибирск) предназначена для проведения процесса SCR.

Между корзинами расположен водяной холодильник, предназначенный для стабилизации температуры нижней корзины катализатора АОК-78-55.

Результаты работы каталитических реакторов представлены в таблице.

Таблица – Результаты работы каталитических реакторов по окислению паров аммиака

№	Реактор	Температура катализатора, °С		Концентрация NH ₃ , мг/м ³		α NH ₃ , %	NOx, мг/м ³
		SK-201-2	АОК-78-55	вход	выход		
1	КРОТ-1	259	264	5600	25	99,55	<0,05
2	КРОТ-2	241	230	6300	51	99,19	<0,05
3	КРОТ-1	358	267	15450	1280	91,72	4,5
4	КРОТ-2	325	272	18870	1000	94,70	5,0

Имея высокую степень рекуперации тепла, каталитические реакторы «КРОТ» чувствительны к залповым выбросам паров аммиака, которые возникают при переходе от разбавленных аммиачных растворов к высококонцентрированным. Для сглаживания колебаний концентраций и исключения перегревов катализаторов была использована подача воды в абсорбер [4] и возвратом уловленного аммиака в пульсационные колонны, что позволило устойчиво работать в диапазоне концентраций аммиака до 30-40 г/м³.

Литература:

[1] Chmielarz, M. Jabłonska, //RSC Adv. 5, (2015) 43408.

[2] Shrestha S., Harold M. //Catalysis Today. 231, (2014) 105.

[3] Островский, Г.М. Заборцев. Патент РФ № 2306172 от 29.07.2005г.

[4] Островский Ю.В., Заборцев Г.М. //Химическая промышленность сегодня. 2014. № 5. С. 50.

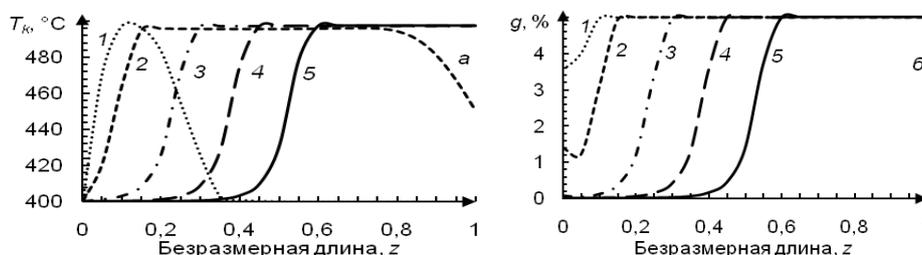
Математическое моделирование динамики выжига кокса на Cr-Mg катализаторе синтеза пентафторэтана

Петров Р.В., Решетников С.И.

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск
petrov@catalysis.ru

Деактивации в результате образования косовых отложений подвержены практически все катализаторы. В литературе [1, 2] подробно изложены механизмы образования и дезактивирующего воздействия кокса на различные катализаторы. Выжиг кокса (регенерация) с целью восстановления активности катализаторов является важнейшей частью технологии многих каталитических процессов. Обычно регенерация осуществляется кислородом воздуха, разбавленным азотом или отходящими газами. Горение кокса является высоко экзотермическим процессом. Для многих катализаторов важно не допустить их перегрева в процессе регенерации, поскольку это может приводить к уносу активного компонента или спеканию, и как следствие необратимой потере каталитической активности. Целью настоящей работы являлось исследование режимов регенерации хроммагниевого катализатора газофазного гидрофторирования перхлорэтилена в пентафторэтан (озонобезопасный хладон 125).

Поскольку процесс регенерации является нестационарным, для его моделирования использовалась модель адиабатического реактора идеального вытеснения, учитывающей влияние скорости диффузии кислорода внутрь зерна катализатора, где непосредственно и происходит процесс горения кокса [3]. Численные значения параметров модели горения кокса (константа скорости и тепловой эффект, порядок реакции, коэффициент диффузии реагентов в зерне катализатора, энергия активации) были рассчитаны на основании экспериментальных данных, полученных в результате исследований регенерации в лабораторном реакторе [4].



Профили температуры катализатора T_k (а) и концентрации кокса g (б) по длине реактора при $T_{k0} = 400^\circ\text{C}$ и $T_{g0} = 400^\circ\text{C}$ в различное время (1 – 5 часа, 2 – 20 часов, 3 – 60 часов, 4 – 100 час, 5 – 140 часов).

На основе математического моделирования проведено исследование влияния скорость подачи и концентрация кислорода в газовой смеси на изменение концентрации кокса и температуры по слою катализатора (рис.) при условии ограничения на максимально допустимую температуру в слое $T_{\text{MAX}} \leq 500^\circ\text{C}$. Показано, что повышение концентрации кислорода по мере выгорания кокса позволяет уменьшить время регенерации почти в два раза.

Литература:

- [1] Froment G.F. // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 212. Issue 1. P. 117
- [2] Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. М.: Наука. 2001. С. 334
- [3] Reshetnikov S.I., Ostrovsky N.M., Litvak G.S., Sobyenin V.A. et al. // IV International Conference on Chemical Reactors, Helsinki. June 5-8, 2001. Abstracts. P. 259
- [4] Петров Р.В., Зирка А.А., Решетников С.И. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 5. С 683

Каталитический синтез иминодиуксусной кислоты в микропотоке

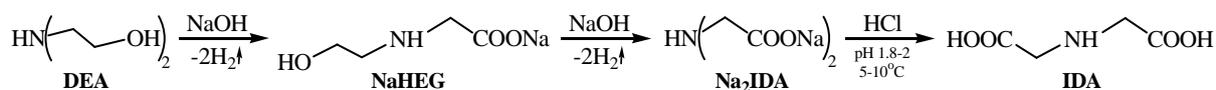
Сергеев Е.Е., Андреев Д.В., Грибовский А.Г., Макашкин Л.Л., Пай З.П., Пармон В.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

evges@catalysis.ru

Иминодиуксусная кислота (**IDA**) является ключевым соединением в производстве фармацевтических препаратов, полупродуктов органического синтеза красителей и ценного гербицида – «глифосат».

IDA получают аммонизацией хлоруксусной кислоты (аммиаком, гидразином, глицином), цианометилированием аммиака (моноэтаноламина) и окислительным дегидрированием диэтаноламина (**DEA**). Последний метод является более технологичным и экологичным, позволяя получать продукт высокой чистоты.



Выделение **IDA** проводят её осаждением (кристаллизацией) при доведении рН раствора **Na₂IDA** до 1.8-2.0 соляной кислотой.

Непрерывный процесс каталитического синтеза **IDA** осуществляли жидкофазным окислительным дегидрированием щелочного раствора **DEA** в проточном микроканальном реакторе на Cu/ZrO₂ катализаторе, рис. 1 [1].

Водные растворы состава: а) 3.1 М **DEA** 6.5 М NaOH и б) 2.3 М **DEA** 9.1 М NaOH, подавали в реактор с заданным временем контакта 2.2 мин при температурах 160-190°C и давлении 1.5 МПа. Продукты реакции анализировали методом ВЭЖХ, результаты представлены на рис. 2.

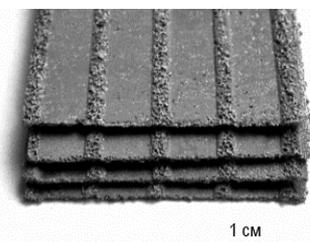
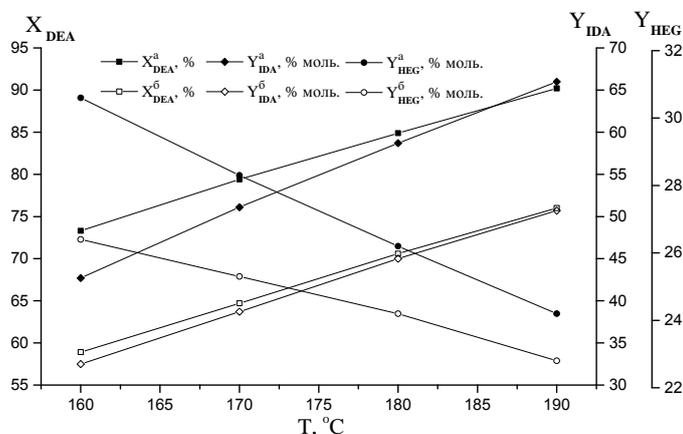


Рис. 1. Микроканальные пластины с закреплённым Cu/ZrO₂ катализатором.

Рис. 2. Зависимости конверсии X_{DEA}, выхода Y_{IDA} и Y_{HEG} от состава смеси при температурах реакции.



Установлено, что независимо от состава реакционной смеси с повышением температуры реакции конверсия **DEA** и выход **IDA** увеличиваются, а выход промежуточного N-(гидроксиэтил)глицина (**HEG**) уменьшается, причём в большей степени для исходного раствора составом (а) в виду кинетических особенностей процесса.

В настоящее время потребность РФ в **IDA** удовлетворяется за счёт зарубежных поставок из КНР. Разработанный способ получения **IDA** может являться базой для создания отечественного производства импортозамещающего продукта [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России (проект V.44.2.8) и РФФИ (проект № 16-29-10691офи_м).

Литература:

- [1] Андреев Д.В., Грибовский А.Г., Макашкин Л.Л., и др. // Кат. в пром. 2012. Т. 12. № 5. С. 23.
 [2] Патент РФ № 2452565 / Андреев Д.А. и др., опублик. 10.06.2012, Бюл. №16. - 10 с.

Перспективы совершенствования процесса получения эпихлоргидрина

Сулимов А.В.¹, Овчарова А.В.¹, Трушечкина М.А.², Флид М.Р.²

*1 - Дзержинский политехнический институт (филиал) НГТУ им. Р.Е. Алексеева,
Дзержинск*

*2 - Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва
epoxide@mail.ru*

Эпихлоргидрин является важным продуктом основного органического синтеза. В настоящее время в промышленности для получения эпихлоргидрина используется хлоргидринная технология. Данный метод имеет ряд существенных недостатков, к числу которых можно отнести низкий коэффициент использования хлора, образование больших количеств загрязненных сточных вод, очистка от которых трудоемка и требует больших затрат.

Особого внимания заслуживают разработки компаний Solvay и Dow, которые независимо друг от друга предложили способ получения эпихлоргидрина на основе глицерина, являющегося основным сопутствующим продуктом при производстве биодизеля из растительных и животных жиров. Этот метод характеризуется относительно низкой селективностью образования дихлорпропанолов глицерина, а также невысокой степенью превращения хлористого водорода и глицерина в целевой продукт. Кроме того, вторая стадия процесса – щелочное дегидрохлорирование дихлорпропанолов, аналогична завершающему этапу хлоргидринного процесса со всеми присущими ему недостатками.

В последние 10 лет наметилась тенденция замещения традиционных способов гетерогенно-каталитическими, которые более приемлемы как с точки зрения экологии, так и экономики. Наибольший интерес в этом направлении представляют способы получения эпихлоргидрина, основанные на использовании в качестве окислителя пероксида водорода, поскольку единственным образующимся из него побочным продуктом является вода. Кроме того, пероксид водорода является экологически чистыми и недорогими окислителем. На сегодняшний день лучшими гетерогенными катализаторами для жидкофазного окисления аллилхлорида пероксидом водорода являются микропористые титансодержащие силикалиты.

На начальном этапе был разработан метод синтеза порошкообразного титансодержащего цеолита и определены условия его получения, которые обеспечивают высокий выход эпихлоргидрина. Однако, полученный катализатор имеет малый размер частиц (200-300 нм), что существенно осложняет организацию крупнотоннажного непрерывного процесса. Для устранения указанного недостатка были рассмотрены различные способы формования порошкообразного титансодержащего цеолита. Было показано, что использование метода экструзионного гранулирования титансодержащего цеолита со связующим (5,6-оксинитрата алюминия) является наиболее предпочтительным.

На полученном катализаторе было изучено влияние технологических параметров процесса эпоксицирования. В рекомендуемых условиях достигается не менее чем 95 % выход эпихлоргидрина при количественном превращении пероксида водорода. На

С4 СД-23

основе проведенных исследований разработана опытно-промышленная установка получения эпихлоргидрина и разработана эффективная схема разделения реакционной массы с получением эпихлоргидрина требуемой чистоты. Отличительной особенностью процесса является то, что он проводится при умеренных температурах (30-60 °С) и невысоких давлениях (1-2 атм.), и выгодно отличается от хлоргидринных технологий низкими энергозатратами и отсутствием значительных количеств сточных вод.

Таким образом, метод прямого эпоксидирования аллилхлорида водным раствором пероксида водорода в среде органического растворителя на гетерогенном катализаторе является перспективным способом получения эпихлоргидрина и может быть рекомендован для промышленного применения.

Моделирование дезактивации катализатора гидроочистки дизельного топлива HR-538

Татаурщикова А.А., Иванчина Э.Д., Кривцова Н.И.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
tataurshikov@yandex.ru

Гидроочистка дизельного топлива – один из наиболее распространённых процессов вторичной нефтепереработки. Его широкое применение, главным образом, обусловлено увеличением содержания серы в добываемой нефти. Гидроочистка используется для удаления серы, азота и кислорода из нефтяного сырья.

Цель данной работы – моделирование кинетики гетерогенных химических реакций, происходящих на поверхности промышленного катализатора, а также прогнозирование срока его службы в заданных условиях.

Экспериментальные данные, послужившие основой для разработки математической модели, были собраны как с использованием лабораторной установки, так и посредством анализа мониторинга технологических параметров промышленной установки ЛГ-24/7. Основным катализатором в процессе является HR-538 фирмы Axens.

Разработанная математическая модель была использована для расчётов активности катализатора HR-538 на установке гидроочистки и гидродепарафинизации Л-24-10/2000. В модели использована система дифференциальных уравнений для расчёта материального (1) и теплового (2) баланса, учитывающих активность катализатора, следующего вида:

$$\frac{\partial C_i}{\partial Z} + \frac{\partial C_i}{\partial V} = \sum_j A_j * W_j \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial Z} + \frac{\partial T}{\partial V} = \frac{1}{\rho * C_p^{см}} * \sum_j Q_j * A_j * W_j \quad (2)$$

Начальные условия:

$$Z = 0 \rightarrow C_i = C_{i,0i}$$

$$V = 0 \rightarrow C_i = C_{i,0i}$$

$$T = T_0$$

Где Z – объём переработанного сырья за весь период работы установки; V – объём катализатора; C_i – концентрация серосодержащего компонента; W_j – скорость индивидуальной химической реакции "j" превращения серосодержащего компонента; C_0 – начальная концентрация; A_j – относительная активность катализатора по отношению к реакции "j".

Активность катализатора (рис. 1) с начала доступного периода наблюдений упала приблизительно на 30% с 0,71 до 0,41. Это может быть обусловлено как отклонениями в параметрах состава используемого сырья от проектных, так и в технологических параметрах функционирования реактора. Разработанная математическая модель может быть использована при выявлении причин дезактивации катализатора и формировании решений по оптимизации процесса.

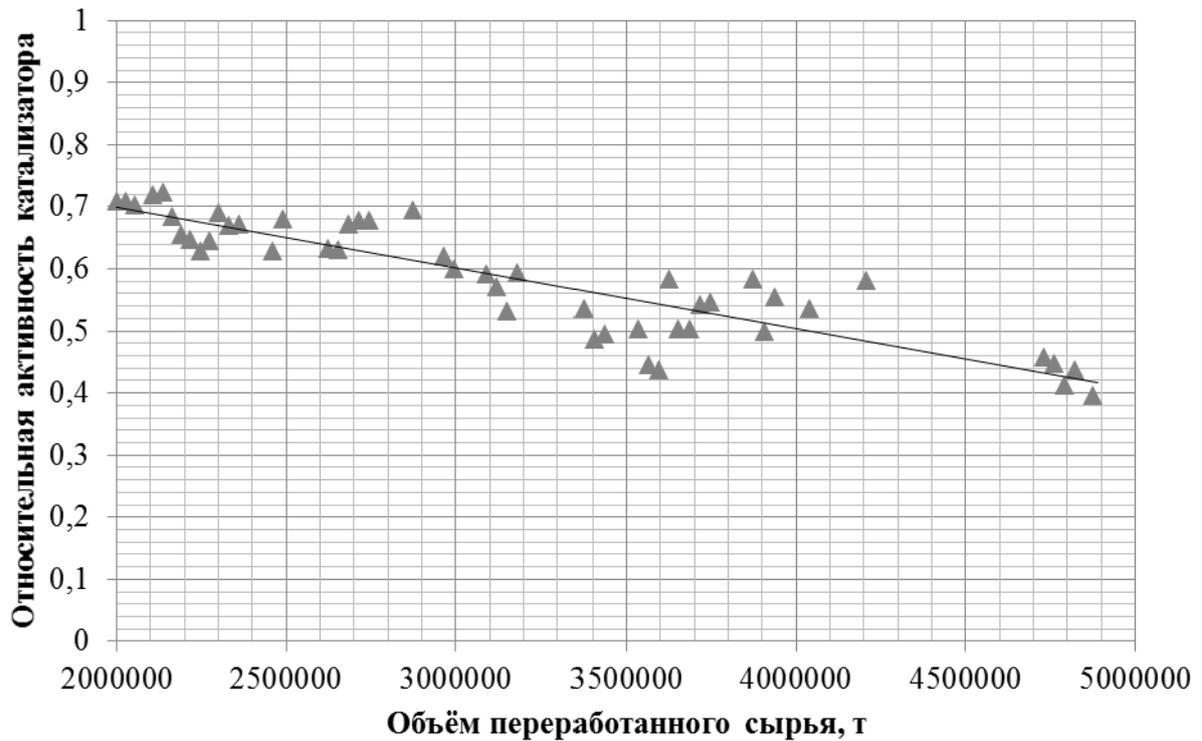


Рисунок 1 – относительная активность катализатора на установке в течение периода работы установки

Литература:

- [1] Mathematical modelling of the catalytic hydrodesulfurization of diesel fuels / Krivtsova N.I., Ivanchina E.D. , Tataurshchikov A.A. // XXI International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR 21). Novosibirsk: Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, **2014** – p. 392–393
- [2] Calculation of the Kinetic Parameters of the Hydrofining Process of Diesel Fraction Using Mathematical Modeling / N.I. Krivtsova, A.A. Tataurshikov, I.D. Ivanchina, E.B. Krivtsov, A.K. Golovko Procedia Engineering / Volume 113, **2015** – p. 73–78

Влияние сверхкритических условий на выход углеводородов изостроения в синтезе Фишера-Тропша

Мурзабекова А.Б.¹, Каримова А.Р.^{1,2}, Махмутова О.Н.^{1,2}, Якупов Н.В.^{1,2},
Хамзин Ю.А.^{1,2}, Теляшев Э.Г.^{1,2}

1 - ФГБОУ ВПО Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа

2 - ГУП «Институт нефтехимпереработки РБ», Уфа

aisulu-murz@mail.ru

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) – процесс, позволяющий получать моторное топливо из любого углеродсодержащего сырья (природного и попутного нефтяного газа, угля и биомассы), через промежуточную стадию генерации синтез-газа. Продукты, получаемые в процессе СФТ, различаются в зависимости от типа используемого катализатора, так на катализаторах, содержащих железо, образуются преимущественно олефиновые углеводороды и кислородсодержащие соединения. На кобальтсодержащих катализаторах, образуются смеси с преобладанием *n*-парафинов. И в связи с этим необходимо включение в процесс, стадии гидрооблагораживания (гидрокрекинг-гидроизомеризация) [1].

СФТ – это экзотермический процесс, поэтому обеспечение хорошего отвода тепла необходимо для предупреждения локальных перегревов поверхности катализатора. Проведение процесса в газовой фазе позволяет протекать реакции на более высоких скоростях и снижает диффузионные ограничения, но неполный отвод тепла приводит к чрезмерному метанированию, а также к образованию высокомолекулярных продуктов (восков), которые конденсируются в порах катализатора [2]. Жидкая фаза процесса обеспечивает хороший отвод тепла и снижение образования высокомолекулярных восков, но жидкофазная реакция имеет ограничения по массопереносу для транспортировки газообразных реагентов на поверхность катализатора.

Таким образом, проведение процесса СФТ в сверхкритических условиях представляет собой интерес для улучшения тепло- и массопереноса, а также возможности растворения высокомолекулярных продуктов в сверхкритических условиях.

Особый интерес представляет возможность прямого получения изоалканов из синтез-газа. Прямой синтез углеводородов изостроения возможен на бифункциональных катализаторах.

В связи с чем был исследован СФТ в сверхкритических условиях на бифункциональных катализаторах, на основе кислотно-активированного монтмориллонита и цеолита Y нанесенным нанопорошком кобальта методом механоактивации.

Синтез-газ состоит из водорода и оксида углерода, критические параметры (температура и давление) которых: -239,9 °С и -139 °С, 1,3 МПа и 3,5 МПа для H₂ и СО соответственно. Процесс проводили при фиксированной температуре 220 °С и в интервале давлений 1,5 – 9,0 МПа, соотношение H₂/СО ~ 2,1.

Результаты исследований показали, что можно выделить три характерные области:

- первая, в интервале давлений 1,5-3,0 МПа – максимальный выход составляет порядка 70 г/нм³, а селективность по изоалканам C₅₊ устанавливается в районе 75 %;
- вторая, в интервале давлений 3,0-4,5 МПа, характеризуется выходом изоалканов 98 г/нм³ и селективностью порядка 90 % соответственно;
- третья область, в интервале 4,5 МПа и выше, характеризуется увеличением выхода жидких углеводородов с преобладанием неразветвленных алканов, а выход изоалканов C₅₊ снижается ниже 10 г/нм³ при 9,0 МПа.

С4 СД-25

Можно предположить, что увеличение выхода жидких углеводородов происходит благодаря снижению диффузионных ограничений, увеличению доступности пор катализатора и экстракции углеводородных продуктов (прекурсоров кокса) с повышением давления, а снижение селективности по изоалканам в результате, более быстрой десорбции углеводородов с поверхности и подавления тем самым вторичных реакции изомеризации на кислотных центрах.

Литература:

[1] Лapidус А.Л., Голубева И.А., Жагфаров Ф.Г. Газохимия. М.: ЦентрЛитНефтеГаз. - 2008. С.450

[2] Yokota K., Fujimoto K. Supercritical phase Fischer–Tropsch synthesis reaction // Fuel. – 1989. № 68. С. 255–256.



Молодёжная школа по катализу **“Физико-химические методы** **исследования - ключ к пониманию** **principов каталитического действия”**

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

Плш-1 ÷ Плш-4

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Удш-01 ÷ Удш-16

СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Сдш-01 ÷ Сдш-24

Применение ЯМР и ЭПР спектроскопии в гомогенном катализе

Зима А.М.^{1,2}, Лякин О.Ю.^{1,2}, Брыляков К.П.^{1,2}, Талзи Е.П.^{1,2}

1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 – *Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
talsi@catalysis.ru

Развитие современного общества тесно связано с прогрессом в различных областях химии и химической технологии, что в свою очередь требует постоянного улучшения катализаторов, которые используются в большинстве промышленных процессов. Одним из основных методов поиска новых катализаторов по-прежнему остаётся метод проб и ошибок. Можно ожидать, что детальное представление о механизме каталитического процесса сделает более рациональным подбор катализаторов с улучшенными свойствами. Такую детальную информацию о механизмах гомогенных каталитических реакций могут давать методы ЯМР и ЭПР спектроскопии. Эти методы позволяют при помощи электромагнитного излучения тестировать уровни энергии, возникающие в молекуле при помещении её в постоянное магнитное поле B_0 . Новые уровни энергии возникают за счёт взаимодействия магнитного момента ядра или электрона с B_0 . Для количественных измерений важно, что интегральные интенсивности сигналов в методах ЯМР и ЭПР пропорциональны числу соответствующих магнитных моментов. Круг объектов, которые можно изучать методом ЭПР, ограничен парамагнитными частицами (органическими радикалами, некоторыми комплексами переходных металлов). Метод ЯМР более универсален. Практически все химические соединения содержат магнитные ядра и в принципе могут исследоваться методом ЯМР. Чувствительность метода ЭПР выше, чем метода ЯМР. Это преимущество особенно велико при исследовании парамагнитных частиц, которым в спектрах ЯМР соответствуют широкие, трудно наблюдаемые сигналы. В результате спектроскопия ЭПР – основной метод исследования нестабильных парамагнитных интермедиатов каталитических реакций. Ещё одним преимуществом ЭПР-спектроскопии в таких исследованиях является возможность записи спектров ЭПР замороженных растворов. В определённый момент реакции реакционный раствор быстро замораживается погружением ампулы в жидкий азот, и затем при температуре жидкого азота записывается спектр ЭПР неустойчивых частиц, возникших в реакционном растворе, без опасения, что эти частицы могут исчезнуть в процессе записи спектра. Подобный подход неприменим в ЯМР спектроскопии, поскольку сигналы ЯМР замороженных растворов имеют очень большую ширину и потому малоинформативны. С другой стороны, при исследовании диамагнитных соединений, в том числе интермедиатов каталитических реакций, ЯМР спектроскопия – безусловно самый информативный метод. Для иллюстрации в первой части лекции демонстрируются возможности ЭПР спектроскопии для исследования оксокомплексов железа(V), ответственных за регио- и стереоселективное алкенов и алканов каталитическими системами **катализатор/ H_2O_2 /RCOOH** (катализатор – аминопиридиновый комплекс железа). Во второй части лекции рассматривается несколько примеров применения ЯМР спектроскопии для исследования активных частиц гомогенного каталитического окисления и полимеризации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 17-03-00991.

Применение метода функционала плотности для моделирования катализаторов и механизмов каталитических реакций

Иванова-Шор Е.А., Лалетина С.С., Шор А.М., Наслузов В.А.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск

shor-elena@rambler.ru

В настоящее время благодаря развитию вычислительных ресурсов и методик расчета квантово-химические методы моделирования стали информативным инструментом для решения различных химических задач, в том числе выяснения структуры реакционного центра катализатора и механизмов каталитических реакций. Особый фундаментальный и практический интерес представляет моделирование гетерогенных катализаторов, включающих соединения металлов (атомы, комплексы, кластеры, наночастицы), закрепленные на твердом носителе.

Наиболее широко используемым и универсальным методом для моделирования соединений, содержащих переходные металлы, является метод функционала плотности. Этот метод стал популярным благодаря относительно невысокой вычислительной сложности и быстродействию, а также адекватности учета эффектов электронной корреляции. Основы метода ФП будут представлены слушателям.

Автором доклада будет продемонстрировано развитие квантово-химических моделей активных центров поверхностей твердых тел: от простейших моделей изолированного кластера до моделей внедренного кластера, учитывающих электростатические и пространственные эффекты кристаллической решетки носителя [2]. Отдельное внимание будет уделено моделям с учетом периодических граничных условий.

В докладе будут представлены результаты расчетов, выполненные в группе квантовой химии Института химии и химической технологии СО РАН за последние 15 лет [3,4]. Основное внимание будет уделено моделированию субнаноразмерных частиц переходных металлов (Rh, Ir, Ag, Au, Pd) в полостях цеолитов, на поверхности силикатов, а также наноструктурированного оксида церия. Адсорбционные свойства нанесенных на оксидные подложки металлических частиц будут рассмотрены на примере взаимодействия с молекулами CO, O₂, NO, CH₃OH. Применение квантово-химических методов для изучения механизмов каталитических процессов будет продемонстрировано на примере моделирования реакции дегидрирования метанола на наночастицах платины.

Полученные данные теоретических расчетов будут сопоставлены с экспериментальными данными методов EXAFS, XANES, ИК-спектроскопии.

Данная работа финансово поддержана Комплексной программой фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН II.2 «Интеграция и развитие», грант № II.2П/V.44-12.

Литература:

- [1] Nasluzov V.A., Ivanova E.A., Shor A.M., Vayssilov G.N., Birkenheuer U., Rösch N.// J. Phys. Chem. B. 2003. V. 107. P. 2228.
- [2] Наслузов В.А., Иванова-Шор Е.А., Шор А.М., Юданов И.В., Рёш Н.// Кинет. Катал. 2010. Т. 51. № 6. С. 859.
- [3] Иванова-Шор Е.А., Шор А.М., Лалетина С.С., Дека Р.Ч., Наслузов В.А.// Известия Академии наук. Серия химическая. 2017. в печати.

Возможности применения просвечивающей электронной микроскопии в исследовании состава и структуры функциональных материалов

Герасимов Е.Ю.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

gerasimov@catalysis.ru

Для разработки новых функциональных материалов, применяемых в современных технологиях XXI века, существенным является подробное знание структуры этих материалов. Понимание их строения на наноуровне, а также анализ различных параметров, включая границы раздела, влияние легирования, дефектности во многом определяет набор необходимых свойств и, следовательно, технологии создания получаемых материалов.

В наши дни аналитическая просвечивающая электронная микроскопия, как один из лучших экспериментальных методов, привлекает к себе большое внимание благодаря высокому пространственному разрешению (порядка 0.1 нм) и возможности анализа с помощью нанозонда (диаметр порядка 1 нм). Использование просвечивающих электронных микроскопов в различных областях науки и техники таких как материаловедение, биология, химия, геология и пр. обуславливает различные подходы к конструированию приборов и количеству их экспериментальных возможностей. Так, современные электронные микроскопы позволяют производить эксперименты в широком диапазоне температур, исследовать различные типы материалов (от биологических образцов до металлических сплавов и керамик) и даже работают в режиме химических реакторов. Для достижения различных параметров необходимых для исследования используются различные ускоряющие напряжения и применяются специальные держатели образцов.

Набор экспериментальных техник, которыми обладает современная просвечивающая микроскопия не ограничивается только дифракцией и наблюдением прямого изображения, а позволяет получать актуальную информацию о количественном содержании элементов (EDX), электронном строении (EELS), взаимном расположении атомарных рядов (HAADF - STEM). Использование комбинации данных методик позволяет получать информацию, зачастую не доступную для анализа другими химико-физическими методами.

Стоит отметить, что просвечивающая электронная микроскопия имеет ряд ограничений на исследуемые образцы. В частности, исследуемый материал должен иметь характерные размеры (порядка или менее микрона хотя бы в одном направлении), иметь определенную стабильность при воздействии электронным пучком и др. Кроме того еще одним недостатком метода является его локальность.

В докладе будет показана область применения просвечивающей электронной микроскопии в исследовании структуры различных каталитических систем. В частности, будут рассмотрены керамические, композитные, углеродные материалы, нанесенные системы и др.

Применение *in situ* рентгеновской дифракции для исследования оксидных и металл-оксидных катализаторов

Булавченко О.А.

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

isizy@catalysis.ru

С развитием современных технологий *in situ* рентгеновская дифракция нашла широкое применение для исследования катализаторов. Для разработки нового поколения катализаторов требуется развитие научно-практических основ их приготовления и понимания процессов, происходящих на всех стадиях синтеза и эксплуатации. Современные *in situ* методы диагностики материалов позволяют следить за состоянием катализатора непосредственно в ходе реакции или в условиях, максимально приближенных к реальным. В частности, с помощью рентгеновской дифракции *in situ* можно наблюдать за химическими и фазовыми превращениями, образованием как стабильных фаз, так и интермедиатных соединений, характеризующихся наличием точечных и планарных дефектов, формированием наноструктурированных состояний или образованием «сверхструктурного» порядка, следить за быстрыми процессами и кинетикой химических реакций. Для изучения природы катализаторов, с использованием *in situ* рентгеновской дифракции можно определить характеристики активного компонента катализатора, поведение системы при активации/деактивации катализатора, провести исследование предшественников катализаторов, изучение некоторых стадий синтеза катализаторов (например, прокаливания), исследование из состава катализатора в реакционной среде (окисления, восстановления, реакции разложения), что необходимо для понимания природы активного компонента.

Таким образом, рентгенографические исследования методами *in situ* позволяют изучать состояние веществ в различных внешних условиях. Благодаря различным методическим возможностям современной рентгенографии можно детально охарактеризовать происходящие под воздействием среды и температуры структурные изменения на атомном уровне.

В качестве примера, можно рассмотреть процесс активации необходимый для целого ряда катализаторов, который заключается в том или ином воздействии (режим нагрева, обработка газами). Условия активации оказывают значительное влияние на структуру катализатора и его дальнейшую работу. В ряде случаев активированные состояния катализаторов являются неустойчивыми при нормальных условиях в атмосфере воздуха, например, наноразмерные частицы металлов реокисляются на воздухе. Поэтому решающую роль в исследовании таких систем играют методы *in situ*: с их помощью можно выявить истинное состояние катализатора в реальных условиях их приготовления и работы. В работе рассмотрено применение *in situ* рентгеновской дифракции к изучению различных аспектов формирования катализаторов, таких как Mn-Al-содержащих катализаторов глубокого окисления, Co- катализаторов синтеза Фишера-Тропша, CoVx-катализаторов для систем хранения водорода, Ni-катализаторов гидрооблагораживания бионефти.

Исследование дефектности и моделирование структуры углеродных нанотрубок, допированных азотом

Субоч А.Н.^{1,2}, Черепанова С.В.^{1,2}, Кибис Л.С.^{1,2}, Стонкус О.А.^{1,2}, Свиницкий Д.А.^{1,2,4}, Аюшеев А.Б.¹, Романенко А.И.³, Исмагилов З.Р.^{1,4}, Подъячева О.Ю.^{1,2,4}

1 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2- *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск*

3 – *Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск*

4- *Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Кемерово*
arina@catalysis.ru

Углеродные наноматериалы, допированные азотом (N-УНМ), в последнее время представляют большой интерес благодаря своим особым физико-химическим и функциональным свойствам [1]. Ранее было показано, что N-УНМ при их использовании в качестве носителей катализаторов способны контролировать размер нанесенных частиц металла, а также его электронное состояние, изменяя при этом каталитические свойства металлических частиц [2,3].

Среди известных на сегодняшний день различных N-УНМ (N-УНВ, N-УНТ, N-нанопроволоки, N-наностержни, N-активированный углерод, N-графен) углеродные нанотрубки, допированные азотом (N-УНТ), наиболее активно исследуются, поскольку в N-УНТ, благодаря их структуре, все формы азота равнодоступны для взаимодействия с нанесенными компонентами.

Целью данной работы является исследование дефектности и моделирование структуры N-УНТ, синтезированных разложением этилен-аммиачной смеси на Fe-содержащем катализаторе.

N-УНТ были получены разложением смеси этилена и аммиака на Fe-Ni катализаторе при температурах 600 – 700°C. Концентрация аммиака в C₂H₄/NH₃ смеси варьировалась от 0 до 75 об. %. Полученные материалы были исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), EELS, а также Рамановской спектроскопии (КР).

Снимки ПЭМ показали, что N-УНТ обладают типичной бамбукоподобной структурой. Повышение температуры синтеза сопровождается увеличением длины трубок с 5 до 10 мкм, диаметра – с 13 до 16 нм и сегментов в трубке – с 10 до 25 нм. Увеличение доли аммиака в реакционной смеси также приводит к изменению морфологии трубок: наблюдается более выраженная бамбукоподобная структура и уменьшается длина сегментов ~ в 3 раза. Согласно данным EELS о содержании азота в стенках и перемычках трубок сделан вывод о равномерном распределении азота в N-УНТ.

По данным РФЭС количество азота в N-УНТ варьируется от 1.7 до 9.8 ат. %. Азот в N-УНТ находится в пиридиноподобном (~ 398.5 эВ), пиррольном (~ 399.5 эВ), графитоподобном (~ 401.0 эВ), окисленном (~ 402.5 эВ) и молекулярном (~ 405 эВ) состояниях. Изменение условий реакции в значительной степени влияет на относительное количество азота в пиридиноподобном, пиррольном и молекулярном состояниях и практически не влияет на долю азота в графитоподобном и окисленном состояниях.

В спектрах КР N-УНТ регистрируются пики при ~ 1350 см⁻¹ (D линия), ~ 1580 см⁻¹ (G линия), 1620 см⁻¹ (D' линия) и 2700 см⁻¹ (G' линия). Допирование УНТ азотом сопровождается сдвигом максимумов в область больших частот и монотонным

увеличением соотношения I_D/I_G с увеличением содержания азота, что свидетельствует об увеличении дефектности структуры N-УНТ по сравнению с УНТ.

Исследовано влияние дефектности N-УНТ на электрофизические свойства материалов. Найдено, что с увеличением содержания азота проводимость трубок уменьшается \sim в 3-4 раза, рис. 1а. На основании литературных данных и данных РФЭС о типах азота в N-УНТ сделан вывод о том, что наблюдаемое уменьшение проводимости связано с образованием дефектов на основе пиридиноподобного азота в структуре N-УНТ.

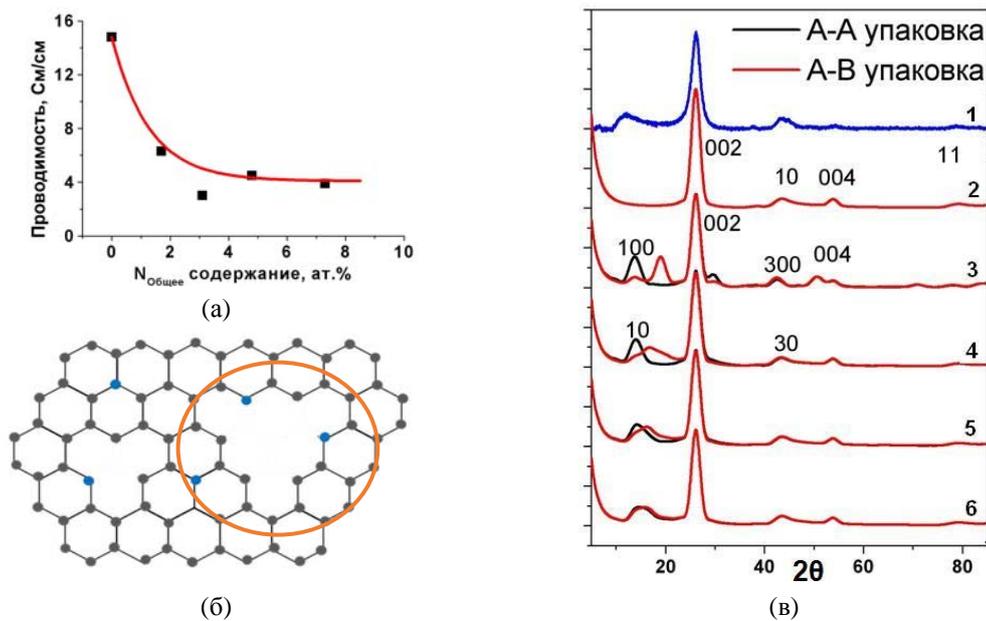


Рис. 1. (а) Зависимость проводимости N-УНТ от содержания азота; (б) модель дефектов в N-УНТ (N - синий цвет, C - серый цвет); (в) Экспериментальные картины РФА 4.8 ат.% N-УНТ, (1) и расчетные модели для (2) турбостратно разупорядоченного графита, (3) $g-C_3N_4$ (AA и AB - упаковка) без турбостратного разупорядочения, (4,5,6) различная степень разупорядочения $g-C_3N_4$ с вектором среднеквадратичных отклонений равному: 4) 0,1, 5) 0,2, 6) 0,3.

В спектрах РФА N-УНТ обнаружен сверхструктурный для графита рефлекс при малых углах $\sim 12^\circ$, который является структурным для фазы нитрида углерода $g-C_3N_4$. Проведено математическое моделирование структуры N-УНТ с использованием структуры $g-C_3N_4$. Использование фазы нитрида углерода и турбостратного разупорядочения графитовых слоев позволило получить расчетную рентгенограмму, идентичную экспериментальной для N-УНТ, рис.1в. На основании полученных результатов предложена модель упорядоченных дефектов синтезированных N-УНТ, представляющая собой кластеры из четырех углеродных вакансий и пиридиноподобного азота, рис. 1б. Исследована термическая устойчивость обнаруженных упорядоченных дефектов N-УНТ и найдена корреляция между наличием такого типа дефектов и электрической проводимостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №16-33-00631.

Литература:

- [1] G. Ćirić-Marjanović, I. Pašti, S. Mentus // Progress in Material Science. 2015. 69. P. 61.
- [2] Jia L., D. A. Bulushev, O. Yu. Podyacheva, A. I. Boronin, L. S. Kibis, E. Yu. Gerasimov, S. Beloshapkin, I. A. Seryak, Z. R. Ismagilov, J. R. H. Ross // J. Catal. 2013. 307. P. 94.
- [3] O. A. Stonkus, L. S. Kibis, O. Yu. Podyacheva., E. M. Slavinskaya, V. I. Zaikovskii, A. H. Hassan, S. Hampel, A. Leonhardt, Z. R. Ismagilov, A. S. Noskov, A. I. Boronin// ChemCatChem. 2014. P. 2115.

Фотокаталитические свойства нанотубулярной пленки диоксида титана, полученной методом анодного окисления

Дорошева И.Б.^{1,2}, Валеева А.А.^{1,2}, Козлова Е.А.³, Вайнштейн И.А.², Ремпель А.А.^{1,2}

1 - Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

2 - Уральский федеральный университет имени первого Президента России

Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

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

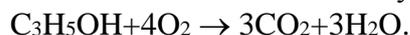
i.b.dorosheva@urfu.ru

В последнее время диоксид титана TiO_2 активно исследуется учеными всего мира в связи с разработкой на его основе эффективных фотоэлектрических преобразователей [1]. Основным недостатком TiO_2 является его активность под действием только УФ-излучения [2]. Для устранения данного недостатка необходимо уменьшить ширину запрещенной зоны за счет создания структурных вакансий в кислородной подрешетке диоксида титана. Такое изменение структуры материала может существенно повысить его каталитическую активность. В связи с этим целью работы является синтез активного под видимым светом фотокатализатора на основе нанотубулярной пленки диоксида титана с нестехиометрией вблизи контакта с титановой фольгой.

Процесс анодного окисления осуществлялся на установке Digma, состоящей из электрохимической ячейки, термостата и источника питания. Для анодирования использовалась титановая фольга марки ВТ1-0 толщиной 100 мкм, предварительно обработанная уксусом и водным раствором смеси кислот с объемным соотношением $\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 6:1:18$, с последующим промыванием дистиллированной водой. Первичное анодирование осуществлялось при потенциостатическом режиме ($U = 20 \text{ В}$) во фторсодержащем растворе этиленгликоля (NH_4F +этиленгликоль, 1 мас. %) в течение $t_a = 10$ мин при температуре $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Затем выполнено травление образца в смеси кислот ($\text{HNO}_3:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 1:1:20$) в течение 3 мин для удаления оксидного слоя и выравнивания поверхности титана. Вторичное анодирование проводилось при тех же условиях с варьированием времени процесса окисления от 15 до 360 мин. Все используемые в работе химические реактивы имели квалификацию ЧДА.

Исследования поверхности и сколов синтезированных образцов выполнялись на растровом электронном микроскопе SIGMA VP (CarlZeiss). Обработка полученных РЭМ-изображений проводилась в программной среде Клинкер С7 компании SIAMS. Съемка рентгеновских дифракционных спектров была проведена на автодифрактометре Shimadzu XRD-7000 с геометрией съемки по Брэггу-Брентано ($\text{CuK}\alpha_{1,2}$ -излучение) в режиме пошагового сканирования с $\Delta(2\theta) = 0.02^\circ$ в интервале углов 2θ от 10° до 100° с длительным временем экспозиции в каждой точке. Измерения спектров диффузного отражения (СДО) выполнялись на спектрофотометре Lambda 35 (PerkinElmer) с интегрирующей сферой RSA-PE-20 (Labsphere).

Фотокаталитическая активность образцов была измерена в проточном реакторе, с обнаружением реагентов реакции с помощью ИК Фурье-спектрометра. Освещение производилось светодиодом с максимальной длиной волны испускания света 450 нм, а подача питания током 1,0 А / 30 В. Прочие реакционные условия были следующими: $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, относительная влажность 20 %, концентрация ацетона 800 ppm, скорость потока 60 мл/мин. Концентрация ацетона в диапазоне $1160\text{-}1265 \text{ см}^{-1}$, концентрация углекислого газа – $2200\text{-}2450 \text{ см}^{-1}$. Скорость процесса фотокаталитического окисления рассчитывалась по накоплению углекислого газа, единственного продукта реакции



УДш-02

Анализ синтезированных нанотубулярных (НТ) слоев диоксида титана показал, что при увеличении времени анодирования от 15 до 360 мин длина нанотрубок сначала увеличивается до 2000 нм, а потом начинает уменьшаться, их внутренний диаметр увеличивается до 39 нм, а эффективная площадь сечения нанотрубок перпендикулярно оси увеличивается до 415 см² при диаметре пленки 2 см² (Табл. 1).

Рентгенограмма НТ слоя диоксида титана имеет интенсивное диффузное гало от 20 до 32° 2θ и отсутствие дифракционных пиков, поэтому можно утверждать, что атомная структура нанотрубок является аморфной. На спектрах диффузного отражения (СДО) в видимой области, около 490 нм, наблюдается широкий провал, который свидетельствует о повышенном поглощении видимого света в связи с образованием примесных уровней в запрещенной зоне диоксида титана и указывает на кислородную нестехиометрию. С другой стороны, анализ СДО с использованием формулы Кубелки-Мунка для непрямого разрешенного перехода подтвердил ширину запрещенной зоны $E_g = 3,35$ эВ нанотубулярного диоксида титана.

Каталитическая активность трех различных нанотубулярных пленок TiO₂, полученных анодированием в одинаковых условиях в течение 120 мин при длине нанотрубок 1000, 1500 и 2000 нм варьируется в широких пределах от 2,9 до 5,2 нмоль/(мин·мг), что указывает на существенную роль морфологии и нестехиометрии полученных пленок.

Таким образом, максимальная фотокаталитическая эффективность (5,2 нмоль/(мин·мг)) проявляется в образце с длиной нанотрубок 2 мкм, синтезированном в течение 120 мин. Полученные результаты превышают значения каталитической активности имеющегося на рынке наноструктурного диоксида титана TiO₂ – Degussa P25 (2,0 нмоль/(мин·мг)), что говорит о перспективности использования нанотубулярного диоксида титана и установленных в данной работе параметров для его синтеза.

Таблица 1. Геометрические параметры и каталитическая активность синтезированных образцов с нанотубулярными пленками TiO₂

Геометрические параметры	Время анодирования, мин						Образец, анодированный в течение 120 мин		
	15	30	60	120	180	360			
Длина, нм	700	750	550	1000-2000	1300	1200	1000	1500	2000
Внутренний диаметр, нм	27	33	33	38	38	39			
Внешний диаметр, нм	42	46,2	49,6	53,4	50,6	49,6			
Толщина стенок, нм	7,5	6,6	8,3	7,7	6,3	5,3			
Расстояние между НТ, нм	7	9	9	8	8	9			
Эффективная площадь см ²	229	223	151	415	383	352			
Скорость окисления ацетона, нмоль/(мин·мг)							5,1	2,9	5,2

Работа поддержана проектом РФФИ 17-03-00702.

Литература:

- [1] Mor G.K., Varghese O.K., Paulose M., Grimes C.A. // *Advanced Functional Materials*, 2005, V. 15 (8), P. 1291
 [2] Carp O., Huisman C.L., Reller A. // *Progress in Solid State Chemistry*, 2004, V. 32, P. 33

Структурные особенности стабилизации ионной формы Pd, Pt и Rh в структуре диоксида церия

Деревянникова Е.А.^{1,2}, Кардаш Т.Ю.^{1,2}, Кибис Л.С.^{1,2}, Стадниченко А.И.^{1,2},
Муравьев В.В.^{1,2}, Иванова А.С.^{1,2}, Стонкус О.А.^{1,2}, Боронин А.И.^{1,2}

1 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 - *Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

lizaderevyannikova@gmail.com

На сегодняшний день современные трехмаршрутные катализаторы для автомобильных выхлопов представляют собой мелкодисперсные благородные металлы Pd, Pt, Rh нанесенный на носитель Al_2O_3 или SiO_2 с использованием промотора CeO_2 [1]. Оксид церия важен из-за своей способности накапливать кислород, который высвобождается в восстановительной среде [2]. Помимо этого, в литературе говорится о сильных взаимодействиях между металлом и оксидом церия, которые приводят к увеличению каталитической активности. Недостатком данных катализаторов является высокая стоимость благородных металлов, а также не эффективное использование благородного металла, у которого только поверхностные атомы вступают в реакцию. В последнее время в литературе существует много примеров по созданию M/CeO_2 ($M=Pd, Pt, Rh$) катализаторов, в которых металл находится в ионной форме и встраивается в решетку оксида церия [2, 3]. Предполагается образование твердого раствора $M_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ ($M=Pd, Pt, Rh$), но их кристаллические структуры до сих пор точно не охарактеризованы. Из литературных данных известно, что для Pd образует стабильный оксид PdO [4], в котором ионы палладия имеют плоскоквадратную координацию. Для оксидов родия Rh_2O_3 характерна октаэдрическая координация ионов родия [5]. Для платины могут встречаться как плоскоквадратная и октаэдрическая координация, так и кубическая в оксидах PtO [6], PtO₂ [7] и Pt₃O₄ [8], соответственно.

В работе были получены катализаторы на основе благородного металла и оксида церия с разным количеством вводимого металла (до 13% для Pd, до 17% для Rh и до 30 % для Pt) методом соосаждения. Этот метод позволяет получить образцы с широким содержанием металла в твердом растворе. Образцы были получены из растворов нитратов церия и металла с последующей прокалкой при разных температурах (450-1000°C). Все образцы исследовались следующими методами: РФА, РФС, ПЭМ, КР-спектроскопия и метод радиального распределения. Особенно для данных систем важен метод радиального распределения, который особенно чувствителен к локальной структуре вещества. На кривых радиального распределения показывается распределение межатомных расстояний, что делает этот метод мощным инструментом для исследования неупорядоченных материалов, жидкостей и наносистем.

По данным РФА все образцы являлись однофазными соединениями с флюоритной структурой ниже температуры прокаливания 800°C для Pd, Pt и 1000°C для Rh. При увеличении вводимого металла происходило увеличение параметра решетки флюоритной фазы для Pd и Pt и уменьшение параметра решетки в случае Rh. Таким образом, происходит образование твердых растворов $M_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$ ($M= Pd, Pt, Rh$). Выше данной температуры появляются дополнительные фазы: для Pd-CeO₂ системы наблюдается появление фазы PdO и Pd; для Pt-CeO₂ системы – металлическая Pt; для Rh-CeO₂ системы формируются фазы оксидов родия Rh₂O₃ и смешанного оксида Ce_{0,56}Rh₂O₄. По данным микроскопии также не наблюдается образование металлических или оксидных фаз у образцов с низкими температурами прокаливания.

По данным РФС в образцах Pd-CeO₂ наблюдается ионное состояние Pd²⁺. В системе Pt-CeO₂ наблюдается состояния платины 2+ и 4+, соотношение которых меняется от

количества вводимой платины. В Rh-CeO₂ образцах родий находится в степени окисления 3+. На кривой радиального распределения для Pd и Pt твердых растворов появляются дополнительные расстояния, которые соответствуют плоскоквадратной координации. Таким образом, в образующихся твердых растворах Pd²⁺ и Pt²⁺ замещают позиции церия и смещаются в плоскоквадратную координацию. В Pt-CeO₂ твердых растворах Pt⁴⁺ встает в позиции церия с октаэдрической координацией. В Rh-CeO₂ образцах на кривых радиального распределения дополнительных расстояний замечено не было. Таким образом, можно сделать вывод, что Rh³⁺ замещает позиции церия с октаэдрической координацией, при этом формируя дополнительные кислородные вакансии.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0002) и частично поддержана грантом РФФИ (17-03-00754-а).

Литература:

- [1] Gandhi, H.S., Graham, G.W., McCabe, R.W. Automotive exhaust catalysis // J. Catal. – 2003. – V. 216. – P. 433–442.
- [2] Trovarelli, A. Structural and oxygen storage/release properties of CeO₂-based solid solution // Comm. Inor. Chem.- 2006.- N.20.- V. 4-6.- P. 263-284.
- [3] Bera, P., Patil, K.C., Jayaram, V., Subbanna, G.N., Hegde, M.S. Ionic dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by combustion method: effect of metal-ceria interaction on catalytic activities for NO reduction and CO and hydrocarbon oxidation // J. Catal.- 2000.- V. 196.- P. 293-301.
- [4] Waser, J., Levy, H.A., Peterson, S.W. The structure of PdO // Acta Cryst.-1953.- V.6.– P. 661-663.
- [5] Coey, J.M.D. The crystal structure of Rh₂O₃// Acta Cryst. – 1970. - V. 26. – P. 1876-1877.
- [6] Moore, W.J., Pauling, L.The Crystal Structures of the Tetragonal Monoxides of Lead, Tin, Palladium, and Platinum. // J. Am. Chem. Soc. – 1941. – V. 63. –N. 5. – P. 1392–1394.
- [7] Muller, O.;Roy, R. Formation and stability the platinum and rhodium oxides at high oxygen pressures and the structures of Pt₃O₄, beta-PtO₂ and RhO₂. // J. Less-Com. Met. – 1968. – V. 16. P. 129-146.
- [8] Galloni, E.E., Roffo Jr., A.E. The crystalline structure of Pt₃O₄. // J. of Chem. Phys. - 1941. – V. 9. – P. 875.

Особенности формирования фосфидов никеля на SiO_2 для процесса гидродеоксигенации метилпальмитата

Шаманаев И.В.¹, Антонов И.М.^{1,2}, Делий И.В.^{1,2}, Герасимов Е.Ю.^{1,2}, Пахарукова В.П.¹,
Коденев Е.Г.¹, Аюпов А.Б.¹, Андреев А.С.¹, Яковлев И.В.^{1,2}, Лапина О.Б.¹,
Бухтиярова Г.А.¹

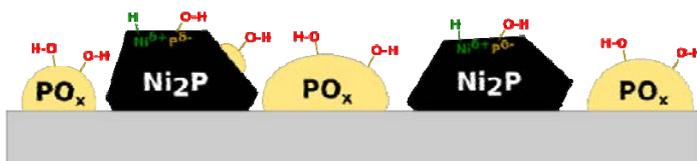
1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

i.v.shamanaev@catalysis.ru

Процессы каталитической гидродеоксигенации (ГДО) сырья растительного происхождения для получения биотоплива привлекают к себе большое внимание в связи с истощением запасов ископаемого сырья и экологическими проблемами. Непищевые растительные масла, животные и фритюрные жиры, а также талловые масла могут использоваться в качестве сырья для получения нормальных алканов посредством ГДО [1]. ГДО проводят при 270–350 °С, давлении водорода 3–7 МПа, при этом кислород удаляется в виде CO , CO_2 или H_2O . Активными катализаторами ГДО являются системы на основе благородных металлов ($\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Pd/C , Rh/ZrO_2), а также сульфидные катализаторы гидроочистки ($\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Тем не менее, благородные металлы обладают высокой стоимостью, а для поддержания сульфидных катализаторов в активной форме необходимы добавки серосодержащих соединений, которые нежелательны в продуктах реакции. Катализаторы на основе фосфидов переходных металлов зарекомендовали себя в качестве альтернативных систем для процессов ГДО, они активны, стабильны и не содержат серы [2].

Процесс ГДО алифатических эфиров включает в себя реакции, которые могут протекать на металлических (гидрирование,



гидрогенолиз) и кислотных (гидролиз, дегидратация) центрах

Рисунок 1. Модель активных центров $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторов [3]

катализатора. При этом показано, что скорость-лимитирующей стадией ГДО алифатических эфиров является превращение эфира в кислоту [4], которую могут ускорять как металлические, так и кислотные центры. Таким образом, для эффективного проведения процессов ГДО эфиров жирных кислот требуется наличие как металлических активных центров, так и кислотных центров. Фосфиды Ni являются примером бифункциональных систем, имеющих металлические ($\text{Ni}^{\delta+}$) и кислотные (P-OH) активные центры (см. Рисунок 1). Ключом к пониманию влияния кислотных центров на активность Ni фосфидных катализаторов могут стать методы твердотельного ЯМР на ядрах ^1H и ^{31}P а также NH_3 -ТПД.

Целью данной работы является исследование влияния условий приготовления на природу и число кислотных центров Ni фосфидных катализаторов, нанесённых на SiO_2 , и на их каталитические свойства в реакции ГДО модельного соединения растительных масел – метилпальмитата ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}_3$).

Катализаторы готовили методом пропитки SiO_2 по влагоёмкости водными растворами, содержащими предшественники Ni и P (~2.5 масс.% Ni , мольное соотношение $\text{Ni}:\text{P} = 1:2$): $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (фосфатный метод – (А)) или $\text{Ni}(\text{OH})_2$ и H_3PO_3 (фосфитный метод – (I)). Предшественники катализаторов восстанавливали в токе водорода при $T_{\text{восст.}} = 400\text{--}650$ °С. Полученные образцы катализаторов исследовали методами химического анализа, низкотемпературной адсорбции N_2 , H_2 -ТПВ, NH_3 -ТПД, ПЭМ, РФА, ВМУ ^1H и ^{31}P ЯМР.

Для каталитических испытаний предшественники катализаторов восстанавливали *in situ* в каталитическом реакторе непосредственно до проведения ГДО метилпальмитата [4]. Реакцию проводили в проточном трубчатом реакторе при 290 °С, 3 МПа, $WHSV = 22\text{--}100 \text{ ч}^{-1}$ (время контакта 0.83–3.75 мин). Исходная реакционная смесь содержала 10 масс.% метилпальмитата в н-додекане.

Метод H_2 -ТПВ показывает, что предшественники катализаторов, приготовленных из фосфатов (А) начинают восстанавливаться в фосфиды при температурах близких к 600 °С. Процесс образования фосфидов из фосфитных предшественников (I) начинается с разложения фосфитов и H_3PO_3 при ~320 °С. Химический состав и площадь поверхности по БЭТ для (А) и (I) образцов, восстановленных при одинаковых температурах, существенно не отличаются. Однако предшественник (I) позволяет получить более мелкие частицы фосфида ($D_{ПЭМ} = 1.8 \text{ нм}$, при $T_{восст.} = 600 \text{ °С}$), чем предшественник (А) ($D_{ПЭМ} = 3.6 \text{ нм}$, при $T_{восст.} = 600 \text{ °С}$). По данным РФА в образцах (А) восстановленных при 550–650 °С наблюдается фаза Ni_2P . В связи с мелким размером фосфидных частиц на рентгенограммах (I) образцов не детектируются пики фосфидных фаз. Однако показано, что при повышении содержания Ni с ~2.5% до ~7 % наблюдается формирование фазы Ni_2P после восстановления при $T_{восст.} = 550\text{--}600 \text{ °С}$.

Оптимальными температурами восстановления (А) и (I) предшественников для получения наиболее активных катализаторов оказались 600 °С и 450 °С соответственно (Рисунок 2). Методом NH_3 -ТПД показано, что (I) образцы обладают большим числом кислотных центров, чем (А) образцы. Количество PO_x групп по данным ЯМР максимально для образца (I), восстановленного при 450 °С (~30 ат.%) и снижается с увеличением $T_{восст.}$. Содержание PO_x групп в образцах (А) существенно меньше ~7–13 ат.%. Активность образца (I), восстановленного при 400 °С ниже, чем у образца, восстановленного при 450 °С. 400 °С может быть недостаточно для формирования фазы фосфида никеля, что подтверждается молярным соотношением C_{16}/C_{15} углеводов = 0.12, совпадающим с соотношением C_{16}/C_{15} углеводов для металлического Ni/SiO_2 , в то время как для остальных образцов, содержащих фосфидную фазу $C_{16}/C_{15} \sim 0.4$.

Таким образом, на активность в реакции ГДО алифатических эфиров существенное влияние оказывает число кислотных центров на поверхности катализатора, которые могут ускорять скорость-лимитирующую стадию – гидролиз эфира в кислоту [4]. Но также важно наличие и природа металлических центров катализатора, что может повлиять на активность и селективность в ГДО алифатических эфиров (Ni_2P более активен, чем металлический Ni).

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.45.3.2)

Литература:

- [1] Berenblyum A.S. et al. // *Pet. Chem.* 2016. Vol. 56, № 8. P. 663.
- [2] Prins R., Bussell M.E. // *Catal. Letters.* 2012. Vol. 142, № 12. P. 1413.
- [3] Chen J. et al. // *Catal. Sci. Technol.* Royal Society of Chemistry, 2015. Vol. 5, № 5. P. 2670.
- [4] Shamanaev I.V. et al. // *RSC Adv.* The Royal Society of Chemistry, 2016. Vol. 6, № 36. P. 30372.

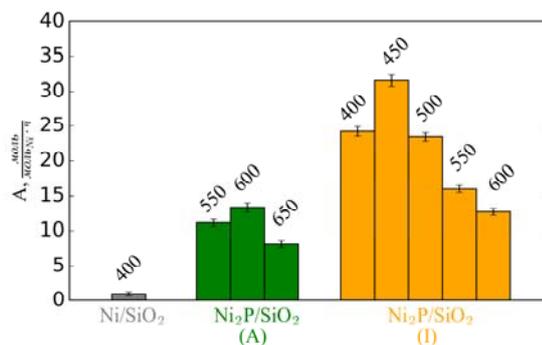


Рисунок 2. Влияние предшественника и температуры восстановления на активность катализаторов в ГДО метилпальмитата. $T=290 \text{ °С}$, $P=3 \text{ МПа}$, $WHSV=67 \text{ ч}^{-1}$. (А) – фосфатный предшественник, (I) – фосфитный предшественник

Исследование природы каталитически активной фазы в реакции кросс-сочетания Сузуки с использованием безлигандных катализаторов на основе сверхсшитого полистирола

Немыгина Н.А.^{1,2}, Семенова Е.В.¹, Никошвили Л.Ж.¹, Быков А.В.¹, Матвеева В.Г.¹, Сульман М.Г.¹, Сульман Э.М.¹, Kiwi-Minsker L.²

1 - Тверской государственный технический университет, Тверь

2 - Тверской государственный университет, Тверь

nlinda@science.tver.ru

Реакция кросс-сочетания Сузуки между арил-галидами и арил-бороновыми кислотами – один из наиболее распространенных и эффективных методов синтеза биариллов, которые являются важными полупродуктами в синтезе фармацевтических препаратов, лигандов и полимеров [1, 2]. Традиционно реакция Сузуки проводится с использованием палладиевых комплексов, содержащих лиганды на основе соединений фосфора и азота [2]. Основным недостатком гомогенных палладиевых катализаторов является трудность их отделения от продуктов реакции для повторного использования [3]. Указанные недостатки можно устранить с помощью безлигандных или квазигомогенных палладиевых катализаторов [4].

В случае безлигандных каталитических систем ведутся споры о том, какой тип Pd (растворимые комплексы, кластеры, наночастицы) отвечает за каталитическую активность, так как было обнаружено, что имеет место вымывание Pd в раствор в виде гомогенных комплексов с исходными веществами и его рекристаллизация на массивный Pd или на носитель.

Было предложено два механизма [5]: гетерогенный (когда атомы палладия с низким координационным числом в составе наночастиц отвечают за каталитическую активность, а адсорбция арил-галида на поверхности наночастиц является необходимой стадией); гомогенный (когда растворенный палладий является наиболее активным). В зависимости от типа соединения палладия, входящего в состав катализатора (Pd(II) или наночастицы Pd(0)), может преобладать тот или иной механизм. Однако наиболее активной формой палладия считаются малые кластеры, формирующиеся *in situ*, источником которых, в свою очередь служат наночастицы [4].

Несмотря на все многообразие методов синтеза безлигандных катализаторов, наиболее перспективными носителями считаются азот-содержащие полимеры [6-8]. Целью настоящего исследования является изучение возможности получения активных и стабильных палладиевых катализаторов реакции кросс-сочетания Сузуки на основе пористой полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС), содержащего аминогруппы. Был синтезирован ряд катализаторов при варьировании содержания металла (0.5-2% (масс.)) и природы прекурсора (PdCl_2 , $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$). Катализаторы были охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии, низкотемпературной сорбции азота, а также термогравиметрического анализа. Реакция кросс-сочетания Сузуки проводилась в термостатируемом стеклянном реакторе периодического действия. Кинетические исследования были выполнены при варьировании природы основания, состава растворителя, соотношения субстрата и катализатора, температуры реакции, а также состава газовой фазы.

Было обнаружено, что использование катализатора, содержащего $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ в качестве активной фазы, в реакции кросс-сочетания 4-броманизола и фенилбороновой кислоты в оптимальных условиях позволяет достичь конверсии 4-броманизола 98% за время реакции менее 60 минут (выход 4-метоксибифенила 93%) [9-11]. Исследование

стабильности данного катализатора показало, что катализатор может быть повторно использован до четырех раз без заметной потери активности.

Кроме того, в ходе исследования влияния природы прекурсора Pd с привлечением таких методов анализа, как ПЭМ и РФЭС, было показано, что в ходе синтеза катализаторов прекурсоры Pd претерпевают ряд изменений. В частности, происходит отщепление лигандов (в случае $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ и $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$), а также частичное осаждение и стабилизация палладия в виде малых кластеров и наночастиц. Однако, независимо от природы прекурсора, было обнаружено, что в случае невосстановленных катализаторов активность коррелирует с содержанием Pd(II) на поверхности (рисунок 1 (а)). Для образцов, предварительно восстановленных в токе водорода, использование СПС в качестве носителя привело к формированию большого количества наночастиц (рисунок 1 (б)) и кластеров Pd, которые были ответственны за наблюдаемую активность. Однако и в этом случае был предположен гомогенный механизм, так как было обнаружено, что в ходе повторного использования восстановленных катализаторов имеет место Оствальдовское созревание наночастиц.

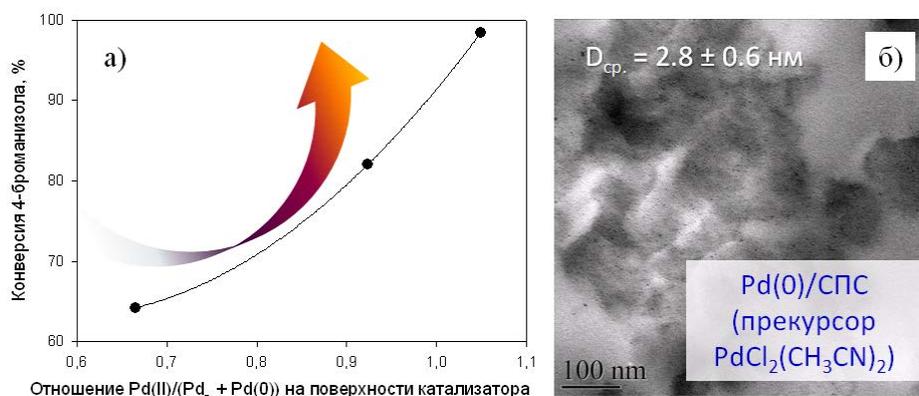


Рисунок 1. Зависимость конверсии 4-броманизола от соотношения различных форм Pd на поверхности невосстановленных катализаторов (а) и пример микрофотографии восстановленного катализатора (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 15-19-20023) и Министерства образования и науки Российской Федерации (Проект: RFMEFI57414X0121).

Литература:

- [1] Jung J.-Y., Taher A., Hossain S., Jin M.-J. // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 2010. Vol. 31. P. 3010
- [2] Pan C., Liu M., Zhang L., Wu H., Ding J., Cheng J. // *Catal. Commun.* 2008. Vol. 9. P. 321
- [3] Sołoducho J., Olech K., Świst A., Zajac D., Cabaj J. // *Adv. Chem. Eng. Sci.* 2013. Vol. 3. P. 19
- [4] Pagliaro M., Pandarus V., Ciriminna R., Béland F., Carà P.D. // *ChemCatChem*. 2012. Vol. 4. P. 432
- [5] Astruc D., Lu F., Aranzaes J.R. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. Vol. 44. P. 7852
- [6] Hou Y. [et al.] // *Microp. Mesopor. Mat.* 2015. Vol. 214. P. 108
- [7] Baran T., Açıksöz E., Mentеш A. // *J. Mol. Catal., A: Chemical*. 2015. Vol. 407. P. 47
- [8] Proch S. [et al.] // *Adv. Synth. Catal.* 2008. Vol. 350. P. 493
- [9] Nikoshvili L. [et al.] // *BCREC*. 2015. Vol. 10. P. 256
- [10] Nemygina N.A., Nikoshvili L.Zh., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M., Kiwi-Minsker L. // *Top. Catal.* 2016. Vol. 59. P. 1185
- [11] Nemygina N. [et al.] // *Org. Process Res. Dev.* 2016. Vol. 20. P. 1453.

Наночастицы диоксида рутения, стабилизированные сверхсшитым полистиролом, как катализаторы селективного гидрирования левоулиновой кислоты до гамма-валеролактона

Проценко И.И., Абусуек Д.А., Никошвили Л.Ж., Быков А.В.,
Матвеева В.Г., Сульман Э.М.

Тверской государственный технический университет, Тверь
nlinda@science.tver.ru

Селективное каталитическое гидрирование левоулиновой кислоты (ЛК) с получением гамма-валеролактона (ГВЛ) является одной из перспективных реакций, применяемых с целью трансформации лигноцеллюлозной биомассы в продукты тонкого органического синтеза и компоненты жидких топлив [1]. Наиболее перспективными в гидрировании ЛК являются катализаторы на основе Ru. Было показано, что при использовании рутениевых катализаторов достигается высокий выход ГВЛ при почти полной конверсии ЛК [2-4]. Следует отметить, что размер и дисперсность наночастиц Ru является одним из ключевых факторов, влияющих на поведение Ru-содержащих катализаторов гидрирования ЛК [5, 6].

В рамках данной работы исследована возможность применения Ru-содержащих катализаторов на основе сверхсшитого полистирола марок MN100 (содержащий аминогруппы) и MN270 (нефункционализированный) в реакции гидрирования ЛК до ГВЛ. Катализаторы с расчетным содержанием рутения 3 (масс.%) и 5 (масс.%) были получены методом импрегнации СПС прекурсором (Ru(OH)Cl₃). Все катализаторы Ru/СПС подвергались восстановлению в токе водорода при 300°C в течение 2 ч.

Реакция гидрирования ЛК проводилась в реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа при температуре 100°C, давлении водорода 2 МПа, скорости перемешивания 1500 об/мин и соотношении субстрат(ЛК)/катализатор 100 г/г. В качестве растворителя использовалась вода. Пробы катализата периодически отбирались и анализировались методом ВЭЖХ.

В ходе исследования было обнаружено, что наилучшие результаты достигаются с использованием катализатора 5%-Ru/MN100: конверсия ЛК за время реакции 120 мин превышала 99% при 100% селективности по ГВЛ (при этом катализатор 3%-Ru/MN100 позволил достичь 83% конверсии ЛК). В случае Ru/MN270, увеличение содержания Ru с 3 (масс.%) до 5 (масс.%) позволило повысить скорость реакции более чем в 1.5 раза, но при этом конверсия ЛК была существенно ниже (38% и 91%, соответственно), чем в случае катализаторов на основе MN100.

Чтобы объяснить наблюдаемое различие в поведении катализаторов Ru/СПС, синтезированные каталитические системы были охарактеризованы с использованием следующих методов: просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Методом ПЭМ было показано, что средний диаметр Ru-содержащих наночастиц для 3%-Ru/MN270 почти в 4 раза выше по сравнению с 3%-Ru/MN100. Таким образом, данные ПЭМ согласуются с данными тестирования катализаторов. Следует отметить, что в обоих образцах Ru-содержащие наночастицы формировали агрегаты («дорожки») и располагались ближе к наружной поверхности полимера (рисунок 1 (а)). Также было проведено РЭМ исследование образца катализатора 5%-Ru/MN100. На РЭМ микрофотографии 5%-Ru/MN100 (рисунок 1 (б)) заметны светлые области, которые соответствуют RuO₂.

Кроме того, методом РФЭС было проведено исследование влияния восстановления в токе водорода на состав поверхности катализатора 5%-Ru/MN100. Было установлено,

УДш-06

что рутений на поверхности 5%-Ru/MN100 (и исходного, и восстановленного) присутствует в форме оксида рутения (IV). Однако после восстановления повышается степень кристалличности (снижается гидратированность) RuO_2 : содержание $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ падает с 29.6 ат.% до 19.4 ат.%.

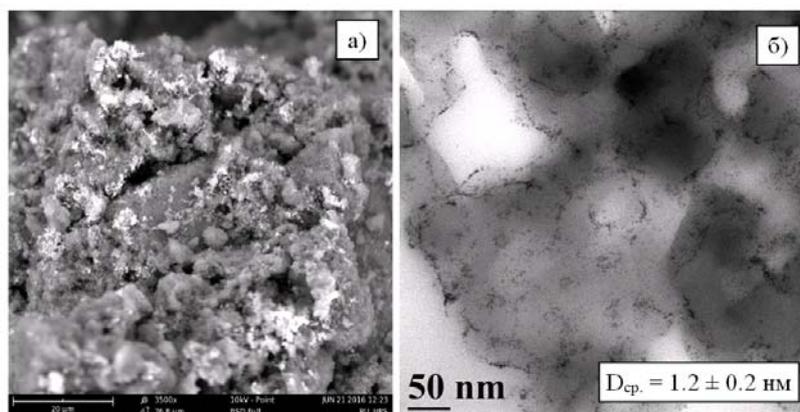


Рисунок 1. РЭМ микрофотография образца 5%-Ru/MN100 (а), ПЭМ микрофотография образца 3%-Ru/MN100

Активность синтезированных катализаторов на основе СПС сравнивалась с активностью коммерческого образца 5%-Ru/C (Acros Organics, Бельгия), который также подвергался восстановлению в токе водорода (300°C, 2 ч). Было показано, что значения конверсии ЛК сопоставимы для 5%-Ru/C (98%) и 5%-Ru/MN100 (>99%). Методом РФЭС было показано, что после обработки катализатора 5%-Ru/C в токе водорода резко снижается степень гидратированности RuO_2 , который переходит в активную кристаллическую форму, а также увеличивается содержание Ru(0) от 7 ат.% до 12.5 ат.%. Однако, несмотря на то, что восстановленный Ru/C содержит в составе Ru(0), проявляющий более высокую активность в гидрировании ЛК, чем RuO_2 [1], катализатор 5%-Ru/C сравним по активности с 5%-Ru/MN100. Таким образом, можно прийти к заключению, что ключевую роль, оказывающую влияние на поведение рутениевых катализаторов гидрирования ЛК, играет именно размер наночастиц RuO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 15-08-01469).

Литература:

- [1] Al-Naji M. [et al.] // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. Vol. 417. P. 145
- [2] Piskun A.S. [et al.] // Appl. Catal. A: Gen. 2016. Vol. 525. P. 158
- [3] Jiang K. [et al.] // Catal. Today. 2016. Vol. 274. P. 55
- [4] Sudhakar M. [et al.] // Catal. Commun. 2014. Vol. 50. P. 101
- [6] Cao S., Monnier J.R., Williams Ch.T., Diao W., Regalbuto J.R. // J. Catal. 2015. Vol. 326. P. 69
- [7] Ortiz-Cervantes C., García J.J. // Inorg. Chim. Acta. 2013. Vol. 397. P. 124

Исследование активных центров лигандированного кластера Au₄ в окислении СО на основе квантово-химических данных

Голосная М.Н., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва
mashagolosnaya@gmail.com

Синтез и изучение свойств кластеров [Au_n(PR₃)_mX_k], в том числе каталитических, представляет современное научное направление исследований [1]. Стоит отметить, что именно кластер Шмида с предполагаемой формулой Au₅₅(PPH₃)₁₂Cl₆ является основным компонентом коммерческого реактива Nanogold®, широко применяемого для получения катализаторов на основе наночастиц золота [2]. В настоящий момент известен широкий спектр гомогенных и гетерогенных каталитических реакций с участием [Au_n(PR₃)_mX_k] [3]. Однако механизм этих процессов и природа активных центров точно не установлены. Среди имеющихся в литературе гипотез можно выделить следующее: формирование особых центров в результате донорного влияния фосфиновых групп на ядро кластера [4], активация кластера посредством полного или частичного удаления лигандной оболочки [5], образование специфических центров [6]. Еще одной особенностью данных кластеров является наличие электроноакцепторных групп, влияющих на стабильность, электронные и химические свойства. Замена группы X позволяет получать кластеры с новыми свойствами, и такой «лиганд-инжиниринг» открывает перспективы направленного синтеза функциональных материалов с заданными свойствами, в том числе и катализаторов.

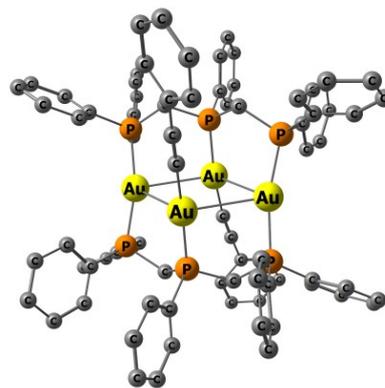
Цель представленной работы заключалась в моделировании каталитических свойств кластеров, стабилизированных фосфиновыми лигандами и дополнительной группой X. Решение поставленной задачи проводилось на кластерах состава [Au₄(dmp)₂X₂]²⁺ (dmp – бис(дифенилфосфинометил)фенилфосфин), (X = –Cl, –CPh, –SCH₃) с помощью квантово-химического метода. Вычисления были выполнены методом функционала плотности РВЕ в скалярно-релятивистском подходе с релятивистским гамильтонианом Дирака-Кулона-Брейта в квантово-химической программе Pritroda [7].

На первом этапе работы была изучена стабильность кластеров на основе энергии связи (E_b) и разницы энергий высшей заполненной орбитали (ВЗМО) и низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) и их реакционная способность в реакциях лигандного обмена. Показано, что тип лиганда X слабо влияет на стабильность, но определяет реакционную способность данных кластеров. Найдено, что [Au₄(dmp)₂(CPh)₂]²⁺ является хорошим прекурсором для синтеза кластеров с –Cl и –SCH₃ группами [8].

Далее, мы изучили способность кластера к связыванию молекулярного кислорода на примере [Au₄(dmp)₂(CPh)₂]²⁺ и [Au₄(dmp)₂CPh]²⁺, активированного посредством удаления одного CPh лиганда. Показано, что активация кислорода возможна и на кластере с сохранением лигандной оболочки.

Проведено моделирование окисления СО на кластере [Au₄(dmp)₂(CPh)₂]²⁺, протекающего по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда или Или-Райдела. Показано, что удаления одного из фосфиновых лигандов приводит к снижению энергетических барьеров на ключевых этапах реакции окисления СО.

Работа выполнена при поддержке гранта Правительства РФ (НС-8845.2016.3).



Литература:

- [1] Ivanov S.A., Arachchige I., Aikens C.M.// J. Phys. Chem. 2011.V. 115 P. 8017.
- [2] Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D.J., Whyman R.// J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994.P.801
- [3] Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф.// Успехи химии. 2015. Т. 11 С. 1114
- [4] Pei Y., Shao N., Gao Y., Zeng X. C.// ACS Nano. 2010. V.4. P. 2009–2020
- [5] Lopez-Acevedo O., Kasprzak K., Akola J., Häkkinen H.// Nature Chemistry. 2010. V.4 P. 329-334
- [6] Suhre M. H., Reif M., Kirsch S.F.// Org. Lett. 2005.V. 7. P. 3925–3927.
- [7] Laikov D.N.// Chem. Phys. Lett. 2005. V. 116. P.416
- [8] Голосная М.Н., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.// Журнал Физической Химии. 2017. Т. 2

Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов на основе двойных карбидов

Губин С.А., Кислов В.Р., Скудин В.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
vas-kislov@yandex.ru

Одна из современных тенденций развития химической технологии в области гетерогенного катализа заключается в поиске новых каталитических систем и создании новых устройств (каталитических реакторов) [1]. Мембранные каталитические реакторы, использующие мембранные катализаторы (МК), в полной мере соответствуют этой тенденции. МК – это устройства, объединяющие возможности мембран в воздействии на массообменные стадии каталитического акта, с преимуществами гетерогенных катализаторов [2].

Для реакций, испытывающих значительное внутридиффузионное торможение (в зарубежной терминологии – имеющих кинетические ограничения), необходимо создавать каталитический слой, структура которого будет обеспечивать возникновение свободномолекулярного транспорта вещества (режима Кнудсена) в его поровой структуре. Такой режим массопереноса может способствовать увеличению степени использования внутренней поверхности каталитического слоя даже при наличии в нем тупиковых пор [3].

Углекислотная конверсия метана является реакцией, обладающей большим эндотермическим эффектом и, к тому же, она протекает при высокой температуре и испытывает значительное внутридиффузионное торможение, но с другой стороны эксплуатационные затраты на ее проведение на 20% меньше по сравнению с другими типами конверсии метана [4]. Поэтому нам представляется перспективным использование проточных мембранных реакторов в режиме контактора с МК для осуществления углекислотной конверсии метана.

Цель настоящей работы состояла в получении биметаллических мембранных катализаторов на основе бинарных смесей $\text{Mo}_2\text{C}-\text{WC}$, а также сравнении их структурных характеристик и каталитических свойств в реакции углекислотной конверсии метана с монокарбидными мембранными катализаторами.

В данной работе использовались два подхода: а) создание новой каталитической системы, обладающей устойчивостью к основным отрицательным факторам, проявляющимся в процессе углекислотной конверсии метана (УКМ), – высокой температуры и углеродных отложений на активной поверхности катализаторов; б) установление механизма или/и оценка режима транспорта реагентов в порах МК в условиях углекислотной конверсии в мембранном реакторе в режиме контактора. В качестве активного вещества катализатора применяли двойные карбиды $\text{Mo}_2\text{C}-\text{WC}$ в различном соотношении. При получении мембранных катализаторов был использован CVD-метод, с помощью которого осуществлено совместное осаждение из смеси паров карбониллов соединений (MoO_2-WO_2) в инертной атмосфере при 350 °С на поверхности пористой керамической микрофильтрационной мембраны ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) с последующей стадией конверсии их в соответствующие двойные карбиды при 870 °С. Синтезированные образцы с различным массовым соотношением активных фаз охарактеризованы с точки зрения морфологии (с помощью сканирующей электронной микроскопии), фазового состава (рентгенофазовым анализом), удельной поверхности (методом низкотемпературной адсорбции азота) и других характеристик (исследования выполнены в ЦКП им. Д.И. Менделеева) [5].

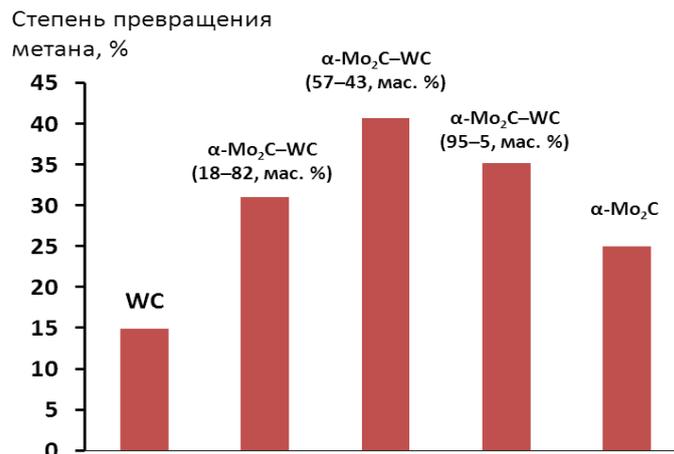


Рис. 1. Зависимость степени превращения метана от состава катализаторов при времени контакта 0,44 с, $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$.

Использование двойных карбидов позволило повысить стабильность и увеличить активность более чем на 20% (рис. 1) по сравнению с монометаллическими катализаторами (Mo_2C и WC). Максимальные степени превращения исходных веществ наблюдались при, примерно, равном массовом соотношении карбидов молибдена и вольфрама. Активность после 40 ч испытаний практически не изменилась (начальная степень превращения по CO_2 – 73,6% при времени контакта 0,9 с, конечная – 72,0%). Степени превращения исходных веществ на полученном катализаторе наблюдаются при больших значениях объемной скорости подачи смеси и находятся на уровне разработок ($\text{Mo}_2\text{C-Ni}$, WC-Ni, $\text{Mo}_2\text{C-Ce}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) других авторов [6,7]. Как следствие достигалась более высокая удельная производительность разработанного катализатора (78000 мл/ч·Г_{кат.}).

О возникновении кнудсеновского режима судили по совпадению соотношения проницаемостей CO_2 и CH_4 с корнем квадратным из отношения мольных масс этих газов. Оценочные значения числа Кнудсена ($\text{Kn}>10$) говорят об очень высокой вероятности возникновения кнудсеновского механизма переноса в порах мембранного катализатора. Благодаря этому «исчезает» диффузионное торможение, препятствующее перемещению исходных веществ и продуктов реакции в поровой среде катализатора, и увеличивается доступность к активной поверхности. Каталитическая система на основе карбидов молибдена и вольфрама в примерно равном массовом соотношении проявляла более высокую степень превращения по сравнению с индивидуальными карбидами. Ее поровая структура соответствовала возникновению кнудсеновского режима в условиях углекислотной конверсии метана.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-08183а.

Литература:

- [1] Westermann Th., Melin Th. // Chem. Eng. Process. Process Intensif. 2009. V. 48. № 1. P. 17.
- [2] Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В. // Катализ в промышленности. 2015. Т. 15. № 4. С. 14.
- [3] Kajama M., Ngou N., Gobina E. Propylene oxidation using Pt-alumina impregnated catalytic membrane reactor // Proceedings of the World Congress on Engineering, 2015, Vol. II.
- [4] Pakhare D., Spivey J. // Chem. Soc. Rev., 2014, № 43, P. 7813.
- [5] Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Скудин В.В. // Кинетика и катализ. 2015. Т. 56. № 5. с. 679–689.
- [6] Darujati A.R.S. URL: <https://research.wsulibs.wsu.edu:8443/xmlui/handle/2376/342>.
- [7] Zhang Shaohua, Zhang Anjie, Zhang Yali, Au Chaktong, Shi Chuan // 8th Int. Conf. on Environmental Catalysis. 2014. Asheville, USA. URL: <http://iccc2014.us/pdf/GC-O-22.pdf>.

Исследование и характеристика нагара в процессе парового риформинга метана

Мерчински П.¹, Чешельски Р.¹, Закшевски М.¹, Давид Б.¹, Мосиньска М.¹, Кедзьора А.¹, Дубков С.², Манецки Т.¹

1 - Лодзинский технический университет, Институт Общей и Экологической Химии,
Лодзь, Польша

2 - Национальный исследовательский университет Московский институт
электронной техники, Москва
tmanieck@p.lodz.pl

Известно, что нагар образуется на поверхности катализатора в ходе химической реакции, в которой реагенты это органические соединения. Образование нагара происходит в результате побочных реакций, связанных со многими промышленными процессами, при этом особое внимание должно быть уделено на процессы конверсии углеводородов, используемых в нефтехимической промышленности, таких как крекинг, риформинг, гидроочистка, дегидрирование, изомеризация, или синтеза Фишера-Тропша.

Основной целью данной работы является характеристика нагара, который формируется в ходе парового риформинга биогаза, полученных полученного из отходов на сахарном заводе.

Для парового риформинга метана использовались моно и биметаллические катализаторы: Ni и Ni-Ru, нанесенные на γ -оксид алюминия допированного MgO и CaO.

Катализаторы были получены методом влажной пропитки. Катализаторы проходили сушку при температуре 100°C и прокалку при температуре 500°C. Данные катализаторы исследовались с использованием следующих техник: TOC, TPR, TPO, TD-DTA, XRD, SEM-EDS.

Нагар изучали на поверхности катализаторов после 24, 48, 72 ч хода реакции риформинга при температуре 800-900 °C.

Процесс риформинга исследовался в проточном кварцевом реакторе, где продукты процесса анализировались с помощью газового хроматографа. Количество нагара было изучено методом TOC с аксессуаром SSA. Отложение углерода на поверхности катализаторов сильно зависит от состава катализатора. Количество отложенного углерода находилось в диапазоне 1-30% в зависимости от состава катализатора, самое низкое количество углеродного нагара было отмечено для катализатора Ru-Ni/Al₂O₃-MgO, в этом случае его содержание составляло менее 1%. Для катализатора Ni/Al₂O₃ наблюдалось высокое содержание углеродного депозита 30 мас.%. Термическую стабильность изучали в атмосфере воздуха методом ТГ-ДТА были обнаружены две формы нагара: полимерная и графитная, к тому же было подтверждено, что введение Ru значительно уменьшает количество графитовой формы углерода. Химическая реакционная способность нагара к водороду была изучена методом ТПВ-H₂. Стоит отметить, что добавка MgO либо CaO снижает температуру метанизирования нагара до 200°C. Морфология углеродного депозита было изучена сканирующим микроскопом.

В работе показано, что основной причиной дезактивации катализаторов является образование нагара. Добавление благородных металлов увеличивает конверсию CO₂ и CH₄ от 80 до 95% и одновременно снижает количество осаждаемого углерода.

Работа была выполнена за счет гранта: BIOSTRATEG2/297310/13/NCBR/2016

Влияние типа кристаллической модификации Al_2O_3 на устойчивость к необратимой дезактивации алюмохромовых катализаторов дегидрирования

Назимов Д.А., Климов О.В., Трухан С.Н., Черепанова С.В., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
nazimov@catalysis.ru

Одним из основных требований, предъявляемых к алюмохромовым катализаторам дегидрирования, является высокая стабильность в жестких гидротермальных условиях, имеющих место в процессе промышленной эксплуатации. С целью получения более стабильных алюмохромовых катализаторов технология их изготовления постепенно менялась, вследствие чего изменялся не только химический состав катализаторов (за счет ввода промоторов), но и фазовый состав алюмооксидного носителя. Не ясно, однако, как та или иная модификация оксида алюминия влияет на стабильность катализатора к необратимой дезактивации.

В работе изучено влияние типа кристаллической модификации оксида алюминия (η -, γ -, χ - Al_2O_3) на устойчивость к необратимой дезактивации алюмохромовых катализаторов с 4 масс.% Cr. В качестве искусственных условий старения выбрано прокаливание «свежих» катализаторов при повышенных температурах (≥ 1073 K) на воздухе. Установлено, что при повышении температуры прокаливании происходит монотонное уменьшение дегидрирующей активности, причем степень уменьшения зависит от типа носителя (рис. 1).

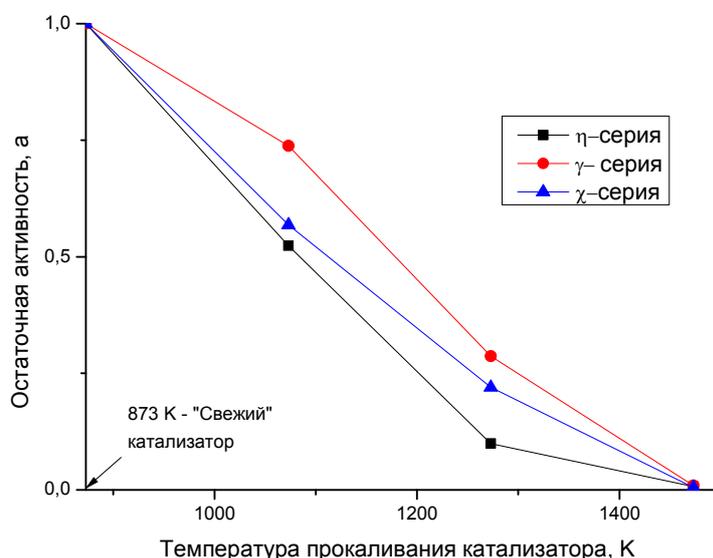


Рисунок 1 – Изменение остаточной активности алюмохромовых катализаторов в реакции дегидрирования изобутана в изобутилен, $a = \frac{k(843\text{K})T}{k(843\text{K})|873\text{K}}$

где $k(843\text{K})T$ - константа скорости реакции дегидрирования изобутана при 843 K, вычисленная для катализатора, прокаленного при T, $\frac{\text{моль}}{\text{г}\cdot\text{сек}}/\text{г}\cdot\text{сек}$

Для пропиточных алюмохромовых катализаторов теоретически уменьшение активности при старении может быть связано: а) с уменьшением средней величины TOF, б) с уменьшением дисперсности активного компонента, в) со спеканием

УДш-10

поверхности катализатора, г) с внедрением активного компонента в носитель посредством химического взаимодействия. С помощью ряда физико-химических методов (N_2 – порометрии, электронной спектроскопии диффузного рассеивания, КР – спектроскопии, РФА, РФЭС, ЭПР) выявлены основные пути необратимой дезактивации трех серий катализаторов, определена относительная интенсивность уменьшения активности по тому или иному пути. Помимо общепризнанных путей дезактивации – спекания и твердофазного взаимодействия активного компонента с носителем, обнаружено увеличение энергии активации дегидрирования для катализаторов χ -серии вследствие сегрегации натрия.

Процесс Фишера-Тропша на катализаторах Со/УНТ: особенности протекания, эволюция структуры катализатора и носителя

Черняк С.А., Сулова Е.В., Иванов А.С., Маслаков К.И., Егоров А.В., Савилов С.В.,
Лунин В.В.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва
chernyak.msu@gmail.com*

Конверсия природного газа, угля и биомассы в углеводороды, спирты и эфиры, является одним из первостепенных направлений работы любой промышленной организации, в сферу деятельности которой входит добыча или переработка энергетических ресурсов. Важность развития этого направления обусловлена постепенным затруднением нефтедобычи и отработкой скважин, необходимостью расширять возможности для получения углеводородного сырья, выгодностью перевода природного газа, угля и биомассы в более ценные химические продукты. Ядром всей технологической схемы выступает каталитическая конверсия синтез-газа в углеводороды, спирты и эфиры – процесс Фишера-Тропша (ФТ), – который реализуется на железо- или кобальтсодержащих катализаторах. Преимуществом систем на основе кобальта по сравнению с железными является их повышенная стабильность во времени и возможность вести процесс при атмосферном давлении и более низких температурах. Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают характеристиками, позволяющими использовать их в качестве носителей катализаторов: химической инертностью, жёсткостью структуры, высокой теплопроводностью, возможностью варьировать свойства поверхности и локализацию металла-катализатора [1].

В настоящей работе исследованы особенности протекания процесса ФТ на кобальтовых катализаторах, нанесённых на УНТ, и трансформации, происходящие с металлом и носителем на разных стадиях процесса: изготовления, восстановления и непосредственно синтеза. Для этого исходные УНТ были функционализированы разным количеством кислородсодержащих групп и испытаны в качестве носителя процесса ФТ. Методами ПЭМ, РФЭС и низкотемпературной адсорбции азота установлено, что устойчивость катализаторов к спеканию определяется геометрией поверхности носителя, в то время как однородность распределения и дисперсия Со зависит от степени функционализации подложки [2].

Активность систем Со/УНТ линейно зависела от дисперсии металла, что подтверждает отсутствие взаимодействия катализатора с носителем даже в случае УНТ, содержащих большое количество кислородсодержащих групп (рис.1). Несмотря на то, что селективность по отношению к фракции C_{5+} на образцах с малым размером частиц Со (~4 нм) оказалась ниже, чем в катализаторах с частицами >5 нм, наибольший выход этой фракции зафиксирован в случае Со/УНТ с самым высокодисперсным металлом. Таким образом, общее количество поверхностного Со играет более существенную роль в образовании конденсированной фракции углеводородов, чем качество активных центров.

УДш-11

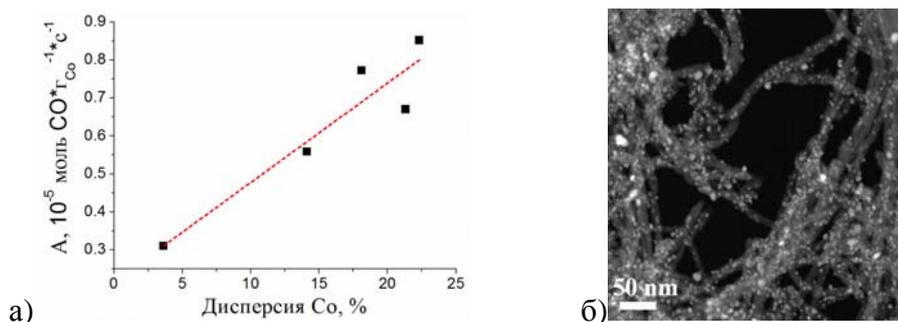


Рис.1. а) Зависимость активности катализаторов Co/УНТ от дисперсии нанесённого Co; б) микрофотография ПЭМ отработанного катализатора (носитель – функционализированные УНТ).

Эволюцию носителя исследовали путём отмывания катализаторов от Co после проведения отжига, восстановления и испытания катализаторов. Образцы носителя изучали методами РФЭС, КР-спектроскопии, адсорбции азота и ПЭМ. Обнаружено, что отжиг и восстановление существенно изменяют структуру УНТ, увеличивая $S_{уд}$ и объём пор (рис.2) [2]. Подробно исследовано изменение состава и количества функциональных групп: около 70% кислорода удаляется уже к началу процесса ФТ. Наглядно продемонстрировано явление метанирования УНТ на стадии восстановления, на базе полученных результатов предложена схема трансформации структуры катализатора.

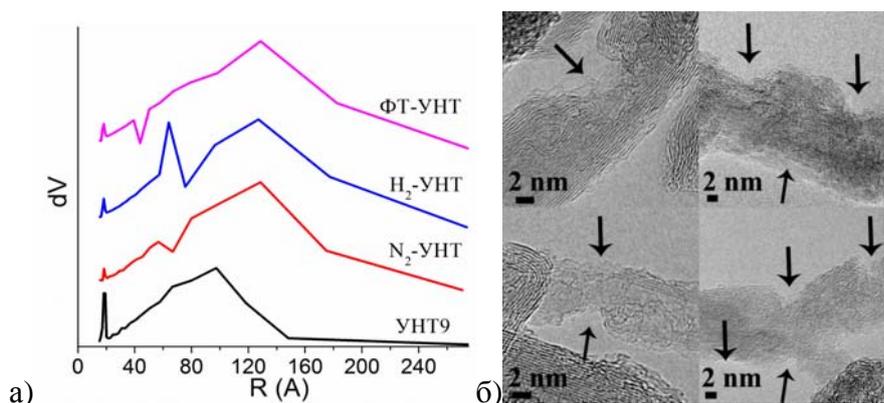


Рис.2 а) Распределение объёма пор УНТ по размерам в до нанесения Co (УНТ9), после отжига катализатора (N₂-УНТ), восстановления (H₂-УНТ) и 70 ч процесса ФТ (ФТ-УНТ); б) микрофотографии ПЭМ последствий травления поверхности УНТ водородом на стадии восстановления катализатора

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-29-06439 офи_м) с использованием оборудования, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета.

Литература:

- [1] S. A. Chernyak, E. V. Suslova, A. V. Egorov, Lu Li, S. V. Savilov, V. V. Lunin.// Fuel Proc.Technol. 2015. V. 140. P. 267–275.
 [2] 1. S. A. Chernyak, E. V. Suslova, A. S. Ivanov, A. V. Egorov, K. I. Maslakov, S. V. Savilov, V. V. Lunin.// Appl. Catal. A. 2016. V. 523. P. 221–229.

Особенности применения методов *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии для исследования концентрационного гистерезиса в окислении метана на алюмоплатиновых катализаторах

Четырин И.А.^{1,2,3}, Просвирин И.П.^{1,2}, Пахаруков И.Ю.^{1,2}, Бухтияров В.И.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

3 - Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа Новосибирск

chia@catalysis.ru

Явления гистерезисов, т.е. зависимости свойств функционирующей системы не только от внешних воздействующих на систему параметров, но и от предыстории данного состояния системы, распространены в гетерогенном катализе и обычно связаны с нелинейностью механизма каталитического процесса. Выявление причин появления таких гистерезисов является активным инструментом в исследовании механизма протекания процесса. Сравнительно недавно было обнаружено новое явление - концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на алюмоплатиновых катализаторах [1-3]. Так при одинаковых внешних условиях (температура и парциальное давление реагентов) существует два устойчивых стационарных состояния системы с низкой и высокой каталитической активностью, которые могут быть реализованы при одинаковых внешних условиях в зависимости от направления изменения соотношения реагентов (O_2 и CH_4). Изменяя параметры протекания концентрационного гистерезиса, возможно в значительной степени увеличить конверсию метана от 10 до 90 %.

Таким образом, изучение явления концентрационного (кинетического) гистерезиса, в зависимости от таких факторов, как размер частиц активного компонента, тип используемого носителя, способ приготовления образца и т.д. в перспективе позволит управлять активностью и селективностью катализаторов в реакции окисления метана.

Для этого необходимо получить детальную информацию о составе адсорбционного слоя, состоянии активного компонента, изменении морфологии наночастиц непосредственно в ходе протекания каталитической реакции с одновременным тестированием каталитических свойств изучаемого катализатора.

Практическая реализация такого подхода имеет ряд методологических трудностей, одна из которых заключается в проблеме "разрыва давлений" или "pressure gap", хорошо известной в области "науки о поверхности". Действительно, большинство физико-химических методов исследования поверхности работают в условиях высокого и сверхвысокого вакуума, когда скорость протекания большинства каталитических реакций крайне низка. Кроме того, воздействие реакционной среды может приводить к изменению зарядового состояния активного компонента [4,5]. Это может привести к образованию на поверхности новых (не регистрируемых в условиях сверхвысокого вакуума) активных центров, которые могут существенно отличаться от исходных и быть ответственными за каталитические свойства изучаемой системы. Другой проблемой, возникающей при использовании предложенного подхода, является "размерный эффект", заключающийся в изменении электронных, адсорбционных и каталитических свойств образцов в зависимости от размера частиц активного компонента.

Перспективным решением данных проблем является совместное использование физико-химических методов, с возможностью проведения экспериментов в режиме *in situ* при давлениях реакционной смеси над образцом на несколько порядков более

высоких (10^{-1} - 10 мбар), чем в стандартных экспериментах, используемых в области "науки о поверхности" (10^{-6} - 10^{-9} мбар), и нанесенных катализаторов с узким распределением частиц активного компонента по размерам - в качестве объектов исследования.

Именно такой подход был использован в данной работе при изучении природы концентрационного гистерезиса в реакции окисления метана на алюмоплатиновых катализаторах. Для решения этой задачи, были использованы методы *in situ* РФЭС (установление зарядового состояния активного компонента) и масс-спектрометрия (анализ изменения состава газовой фазы над поверхностью образца) непосредственно в ходе протекания каталитической реакции окисления метана.

Все эксперименты, представленные в данной работе, были проведены при постоянной концентрации метана в реакционной смеси ($P(\text{CH}_4) \sim 0.008$ мбар) и температуре $T = 450^\circ\text{C}$, концентрация кислорода варьировалась в диапазоне давлений от 0.002 до 0.02 мбар.

Данные *in situ* РФЭС показали, что активация и обратная деактивация алюмоплатиновых катализаторов, в ходе протекания концентрационного гистерезиса, обусловлена частичным восстановлением и окислением активного компонента. Соотношение металлической и оксидной форм платины существенно отличается для высокоактивного и низкоактивного состояния, в том числе и при одном и том же соотношении кислород/метан.

Обнаружено влияние размера нанесенных частиц активного компонента на ширину петли концентрационного гистерезиса. Увеличение размера частиц платины, приводит к сужению петли гистерезиса, что может быть связано с изменением площади активного компонента доступного для реакции.

Варьирование соотношения реагентов и размера частиц активного компонента, дает возможность управления активностью и селективностью образца в реакции окисления метана в зависимости от условий протекания концентрационного гистерезиса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант 14-23-00146П.

Литература:

- [1] Пахаруков И.Ю., Бекк И.Э., Матросова М.М., Бухтияров В.И., Пармон В.Н. Концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на наноразмерных частицах платины // Доклады Академии Наук Физическая Химия, 2011, 439, 211-214.
- [2] Pakharukov I., Stakheev A., Beck I., Zubavichus Y., Murzin V., Parmon V., Bukhtiyarov V. Concentration hysteresis in the oxidation of methane over Pt/ γ -Al₂O₃: X-ray absorption spectroscopy and kinetic study // ACS Catalysis, 2015, 5, 2795–2804.
- [3] Pakharukov I.Yu., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N. In situ XPS studies of kinetic hysteresis in methane oxidation over Pt/ γ -Al₂O₃ catalysts // Catalysis Today, 2016, 278, 135-139;
- [4] Knop-Gericke A., Kleimenov E., Havecker M., Blume R., Teschner D, Zafeiratos S., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Nizovskii A.I., Bluhm H., Barinov A., Dudin P., Kiskinova M. X-Ray photoelectron spectroscopy for investigation of heterogeneous catalytic processes // Advance in Catalysis, 2009, 52, 213-272.
- [5] Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Prosvirin I.P. X-ray Photoelectron Spectroscopy as a Tool for In situ Study of the Mechanisms of Heterogeneous Catalytic Reactions // Topics in Catalysis, 2005, 32, 3-15.

Исследование методом высокотемпературной ИК спектроскопии *in situ* гетерогенно-каталитической конверсии лигнина

Арапова О.В., Бондаренко Г.Н., Чистяков А.В., Цодиков М.В.

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
arapova@ips.ac.ru

Методами колебательной спектроскопии изучено превращение лигнина под влиянием СВЧ - излучения. Показано, что при микроволновом нагреве лигнина в токе CO_2 основным продуктом превращения является синтез-газ с соотношением $\text{CO}/\text{H}_2 \sim 1$, причем в присутствии никеля превращение лигнина происходит в 2-3 раза эффективнее, чем для образцов лигнина, не содержащих Ni. Никель на поверхность лигнина наносили пропиткой 1) из водного раствора ацетата никеля; 2) металлического никеля из коллоидного органического раствора.

Для изучения твердых продуктов превращения лигнина использовали метод ИК - спектроскопии в режиме поглощения, метод КР спектроскопии, а также метод высокотемпературной ИК спектроскопии диффузного отражения *in situ* (ИКДО). Для количественной оценки относительного содержания различных функциональных групп применялась методика введения внутреннего стандарта. Спектры твердых остатков, полученных как в присутствии никеля, так и без металла, значительно отличаются от спектра исходного лигнина (рис.1). Показано, что для образцов с содержанием 1,5 масс.% Ni в лигнине после СВЧ – обработки сохраняется не более 10% алкильных групп и не более 20% ароматических колец относительно исходного лигнина. Простых эфирных связей C-O-C в превращенном остатке лигнина сохраняется около 30-40%. Полученные данные хорошо сопоставимы с результатами углекислотного риформинга лигнина по выходу целевых продуктов H_2/CO . По данным КР спектроскопии в продуктах превращения лигнина образуются конденсированные ароматические кольца в виде графитоподобных частиц.

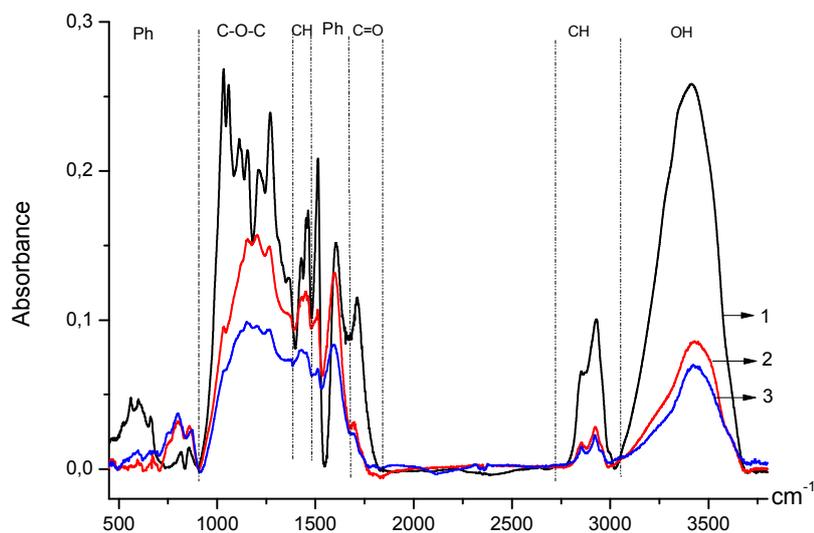


Рис.1. ИК спектры лигнина: 1- исходный , 2- после эксперимента в CO_2 , 3 – пропитан солью Ni(II) после эксперимента в CO_2 .

УДш-13

Исследование спектров ИКДО проводили в ходе нагрева образца в диапазоне температур 25-450°C в токе аргона или CO₂ в присутствии и в отсутствии никеля. На рис.2 представлены спектры лигнина, пропитанного 1,5% раствором ацетата никеля при повышении температуры от 25 до 450°C в токе аргона, из которых видно, что после повышения температуры выше 300°C в спектрах резко повышается интенсивность практически всех полос, а полосы от связей C-O-C, C-OH, скелетных колебаний (1500, 1600 см⁻¹) и деформационных колебаний C-CH (800-900 см⁻¹) ароматических колец сдвигаются по максимуму и увеличивают свою интенсивность в 2-3 раза.

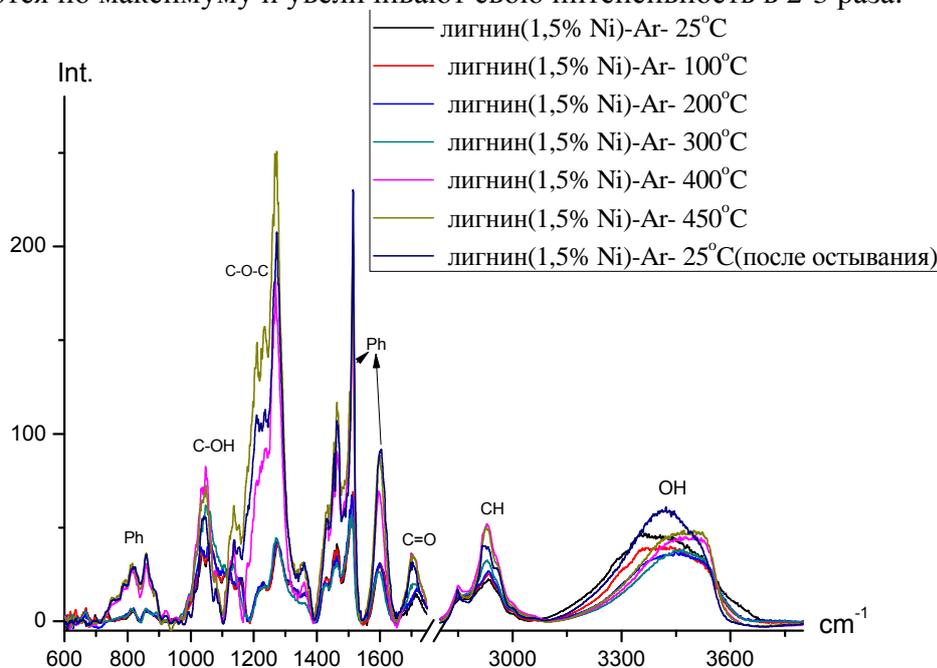


Рис.2. Изменения в спектрах ИКДО лигнина, пропитанного 1,5% раствором ацетата никеля при повышении температуры от 25 до 450°C в токе аргона.

В токе CO₂ в спектрах лигнина происходят значительные изменения в соотношении интенсивностей полос уже при 100°C, причем в спектре лигнина, пропитанного ацетатом никеля интенсивность полос возрастает в 2,5 раза больше, чем в спектре чистого лигнина. Следует отметить, что в спектрах лигнина после деструкции в результате СВЧ - обработки, никогда не наблюдалось увеличения интенсивности полос ИК спектра, напротив происходило резкое уменьшение интенсивности практически всех полос спектра (рис.1).

Резкое увеличение интенсивностей указанных полос вместе с формированием новых карбоксилатных групп является прямым указанием к тому, что на поверхности лигнина в этих условиях образуется новое низкомолекулярное вещество, содержащее функциональные группы близкие к структурным единицам лигнина, т.е. содержащее связи -OH, Ph-OCH₃ и связи C=O. После остывания образца в токе аргона спектр лигнина меняется мало, что подчеркивает прочную сорбцию образующегося ароматического вещества на поверхности лигнина. Анализ спектра полученного низкомолекулярного соединения, показал, что на поверхности лигнина образуется смесь ванилиновой кислоты и ванилинового спирта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-106-63, №16-33-01015)

Исследование каталитического гидротермолиза амминборана

Кайль Н.Л.^{1,2}, Горлова А.М.^{1,2}, Дербиллина А.В.^{1,2}, Филиппов Т.Н.^{1,2}, Нецкина О.В.^{1,2},
Колинко П.А.^{1,2}, Комова О.В.¹, Симагина В.И.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

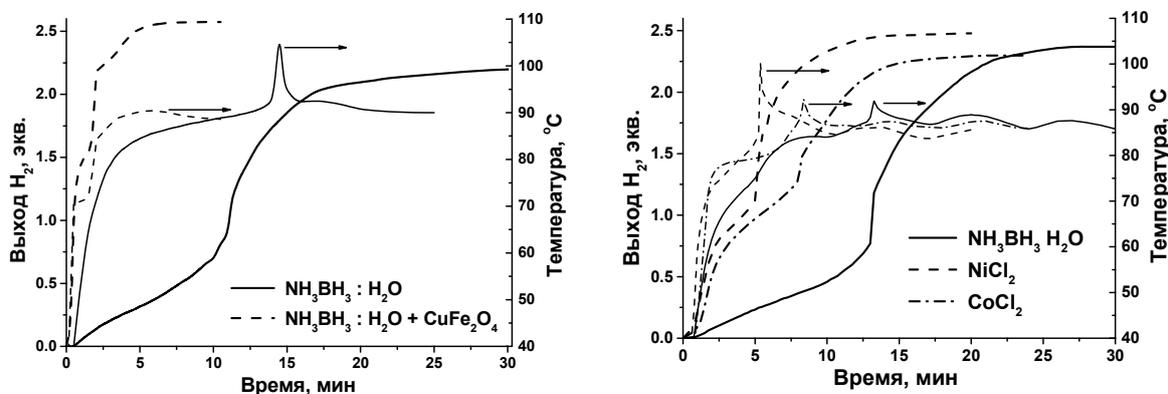
kayl@catalysis.ru

Современные мировые тенденции демонстрируют необходимость создания энергоэффективных энергосберегающих технологий и уход от ископаемых видов топлива. Решить эту проблему можно при использовании альтернативной возобновляемой энергетики. Водородная энергетика весьма перспективна ввиду высокой энергоемкости водорода. Важно отметить, что использование H_2 позволяет также решить задачи «зеленой» химии, поскольку при его окислении образуется только вода. Водород можно получать различными способами, в том числе при помощи ветряной, солнечной и других видов энергии, и область его применения не имеет границ. Тем не менее, для повсеместного использования водорода необходимо создание безопасной и эффективной системы его хранения.

Выходом из сложившейся ситуации является использование неорганических гидридов, среди которых амминборан (NH_3BH_3 , АБ) - лидер по массовому (19,6 мас.%) и объемному (145 кг/м^3) содержанию водорода.

Получить H_2 из NH_3BH_3 можно различными способами: метанолизом, термолизом, гидролизом, гидротермолизом и др. Среди этих способов гидротермолиз АБ имеет ряд преимуществ – он является энергоэффективным ввиду сопряжения процессов экзотермического гидролиза АБ с процессом его термолиза, требующего длительного нагревания для начала выделения H_2 . К тому же, действие полярных молекул воды на диводородную связь в структуре амминборана приводит к дестабилизации гидрида и увеличению подвижности водорода.

На данный момент изучен процесс некаталитического гидротермолиза амминборана. Он протекает при 90°C и обеспечивает гравиметрическую емкость системы в 7,7 мас.% H_2 [2]. Полагаем, что использование катализаторов на основе переходных металлов позволит повысить выход и скорость генерации водорода, снизить температуру процесса. Однако каталитический гидротермолиз амминборана практически не представлен в литературе. В данной работе продемонстрированы новые данные по каталитическому гидротермолизу NH_3BH_3 при использовании катализаторов различной природы – сложных оксидов и хлоридов переходных металлов.



а

б

Рис. 1. а) Влияние $CuFe_2O_4$ на гидротермолиз NH_3BH_3 (АБ : катализатор = 1 : 70), б) Влияние $CoCl_2$ и $NiCl_2$ на гидротермолиз NH_3BH_3 (АБ : катализатор – 1 : 500). $T = 90^\circ\text{C}$, АБ: $H_2O = 1:2$.

УДш-14

Результаты исследований показали, что введение катализатора в систему гидротермолиза позволяет существенно увеличить скорость выделения водорода и его выход (Рис. 1). Установлено, что природа катализатора имеет первостепенное значение. Показано, что каталитический эффект солей и оксидов переходных металлов связан с их восстановлением в среде гидрида с образованием каталитически-активной дисперсной фазы. Значимым результатом работы также является то, что использование катализатора позволяет снизить температуру процесса до 80°C.

Впервые проведено исследование фотокаталитического гидротермолиза амминборана – процесса, при котором наблюдается более интенсивное выделение водорода при освещении композиции светом с длиной волны 365 нм и использовании в качестве фотокатализатора диоксида титана. Установлено, что модифицирование поверхности TiO_2 коллоидным серебром позволяет повысить показатели выхода и скорости генерации водорода (Рис. 2). Эффективность этого процесса зависит от природы диоксида титана, содержания Ag в составе катализатора, а также длины волны падающего излучения.

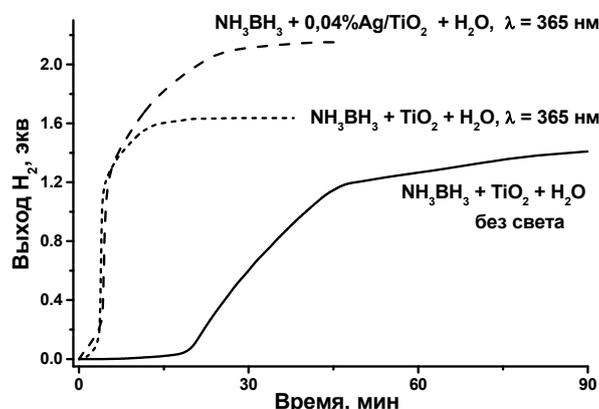


Рис. 2. Фотогидротермолиз NH_3BH_3 с соотношением АБ : H_2O = 1 : 1,24. Содержание АБ - 51,5 мас.%, катализатора - 11,2 мас.%, воды – 37,3 мас.%. $T = 90^\circ\text{C}$.

Таким образом, в работе получены новые данные, демонстрирующие преимущество каталитического маршрута гидротермолиза АБ перед некаталитическим способом. Это направление малоизученно и перспективно для дальнейших исследований с целью создания высокоэнергетических систем хранения и генерации водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проект № 15-08-04257-а).

Авторы выражают искреннюю благодарность Одеговой Г.В. за изучение образцов методом ИК спектроскопии.

Литература:

- [1] Озерова А.М., Булавченко О.А., Комова О.В., Нецкина О.В., Зайковский В.И., Одегова Г.В., Симагина В.И. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 4. С. 534.
- [2] Komova O.V., Kayl N.L., Odegova G.V., Netskina O.V., Simagina V.I. // Int. J. Hyd. En. 2016. V. 41. P. 17484.

Адсорбционные свойства наночастиц меди, синтезированных различными методами

Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р.

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва
kirsankin@mail.ru

Наночастицы находят широкое применение в катализе, микроэлектронике, медицине и других областях науки. Поскольку методы и условия синтеза наночастиц во многом определяют возможности их дальнейшего применения, на сегодняшний день весьма актуальными являются вопросы, связанные с технологией создания наночастиц с заданными формой, размерами и химическим составом.

Данная работа посвящена сравнению двух методов нанесения наночастиц меди на поверхность высокоориентированного пиролиитического графита (ВОПГ) – метода пропитки подложки раствором прекурсора и метода терморезистивного напыления, а также изучению адсорбционных свойств полученных наночастиц, на примере взаимодействия с кислородом и водородом.

Синтез наночастиц меди методом пропитки осуществлялся непосредственно в камере сканирующего туннельного микроскопа (СТМ). В качестве прекурсора использовался водный раствор нитрата меди (II) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Раствор прекурсора наносился на очищенную поверхность ВОПГ, представляющую собой обширные атомно-гладкие террасы. После высыхания раствора образец помещался в камеру сканирующего туннельного микроскопа, где прокаливался в условиях сверхвысокого вакуума при температуре 470 К в течение 40 часов.

Терморезистивное напыление меди на поверхность графита осуществлялось в двух вариантах – испарение медной навески из танталовой лодочки и испарение медной проволоки, зажатой между двумя тоководами. Вакуумная установка для терморезистивного напыления, разработанная в нашей лаборатории, позволяет менять условия напыления путем варьирования температуры источника и температуры образца, а также геометрических параметров системы – расстояние от источника до образца и угол падения пучка испаряемого вещества относительно поверхности образца. Кроме того, конструкция установки позволяет использовать различные системы сеток и ускоряющих потенциалов. Напыление осуществлялось в вакуумной камере при давлении остаточных газов не более 2×10^{-6} Торр.

Морфология и электронная структура полученных наночастиц меди исследовалась с помощью методов атомно-силовой микроскопии, сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии. Метод пропитки подложки прекурсором позволяет синтезировать на поверхности высокоориентированного пиролиитического графита крупные агломерации из наночастиц с размером 3-6 нм. Наночастицы имеют полупроводниковую структуру с шириной запрещенной зоны 1,3 эВ и по-видимому представляют собой нестехиометрический оксид.

Метод терморезистивного напыления позволяет получать равномерные покрытия с различной степенью заполнения поверхности, состоящие из отдельных наночастиц меди. Наночастицы имеют форму «шайбы» с характерным диаметром 40-50 нм и толщиной 5-15 нм. Формирование наночастиц происходит на поверхности высокоориентированного пиролиитического графита, предположительно, по механизму роста Вольмера – Вебера.

Адсорбционные свойства полученных наночастиц меди были изучены на примере взаимодействия с водородом и кислородом. Газы напускались непосредственно в камеру сканирующего туннельного микроскопа, в которой располагался образец. Взаимодействие наночастиц с газами определялось с помощью метода туннельной резонансной спектроскопии по изменению вольт-амперных зависимостей, измеренных на наночастицах.

Работа поддержана грантом РФФИ № 16-03-00045.

Исследование фотокаталитической активности полититаноксида, легированного наночастицами Au (Ag) в органической полимерной матрице

Шарова А.Ю.¹, Саломатина Е.В.¹, Чесноков С.А.², Смирнова Л.А.¹

1 - Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород

2 - Институт металлоорганической химии имени Г.А. Разуваева, Нижний Новгород
salomatina_ev@mail.ru

В настоящее время TiO₂ аллотропной модификации «анатаз» рассматривается как наиболее эффективный и экологически чистый фотокатализатор в реакциях разложения органических загрязнителей воды и воздуха [1]. Уникальные свойства диоксида титана обусловлены протеканием в нем под действием УФ-света реакции $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$. Однако ее квантовый выход в порошкообразном TiO₂ составляет ~ 15-20%. В связи с этим во всем мире постоянно идет поиск путей увеличения эффективности данного перехода. Существенное увеличение степени разделения зарядов вплоть до 50% достигается в гелях полититаноксида в спиртовых средах. Однако их недостатком является нестабильность формы. Еще одним из способов увеличения эффективности фотокатализаторов на основе TiO₂ является легирование его наночастицами (НЧ) металлов или их оксидов. Актуальными задачами является получение на основе полититаноксида твердых фотокатализаторов, в том числе модифицированных НЧ благородных металлов, с высокой удельной поверхностью и высоким квантовым выходом, а также смещение поглощения материала в видимую область спектра.

Целью работы явилось изучение и сравнение фотокаталитических свойств материалов, содержащих полититаноксид, легированный НЧ Au или Ag, в органической полимерной матрице, и диоксида титана анатазной формы в реакциях фотопревращения органических веществ. В работе на основе изопророксида титана и гидроксипропилированного метакрилата поликонденсационно-полимеризационным методом были синтезированы новые оптически прозрачные ($T \geq 90\%$) органо-неорганические сополимеры при однократной загрузке всех компонентов. Полимерные нанокомпозиты с металлическими НЧ получали при УФ-облучении (лампа ДРТ-400) полимерной матрицы, содержащей AgNO₃ или HAuCl₄. Методами вторично-ионной масс-спектрометрии, рассеяния рентгеновских лучей на малых углах и рентгенофазового анализа доказано, что цепи полититаноксида формируют кластеры анатазного строения размером ~ 6 нм, равномерно распределенные в органической полимерной матрице и химически связанные с ней. Средний размер НЧ Au и Ag в материалах составляет 9 и 12 нм, соответственно. Материалы сохраняют уникальные оптические свойства полититаноксида, присущие его гелям при УФ-облучении. Квантовый выход реакции $Ti^{4+} + e^- \rightarrow Ti^{3+}$ в образцах близок к 1.

Пленки на основе сополимеров и нанокомпозитов исследованы в качестве гетерогенных фотокатализаторов при разложении метиленового оранжевого (МО) и пара-нитрофенола (НФ) в водных растворах. В качестве катализаторов использовали тонкие пленки материалов с толщиной пленок 0.2 мм и площадью поверхности 350 мм². В водные растворы МО и НФ с концентрацией 0.2 и 0,32 ммоль/л, соответственно, погружали пленки сополимеров и подвергали УФ-облучению (толщина поглощающего слоя - 2 см, расстояние от лампы 17 см). Разложение МО и НФ контролировали методом оптической спектроскопии («SHIMADZU»-UV-1650 PC) по изменению интенсивности поглощения на длине волны 470 нм и 318 нм, соответственно. Каждую пленку после окончания эксперимента очищали

дистиллированной водой и УФ-воздействием. После этого пленки высушивали и использовали в качестве катализаторов повторно.

Эффективность применения полученных полимерных материалов и наноконпозитов в качестве фотокатализаторов была доказана при фотодеградации МО (рис. 1 (а)). Данная реакция была выбрана в качестве модельной, поскольку является достаточно полно изученной в связи с использованием TiO_2 при очистке сточных вод производства красителей.

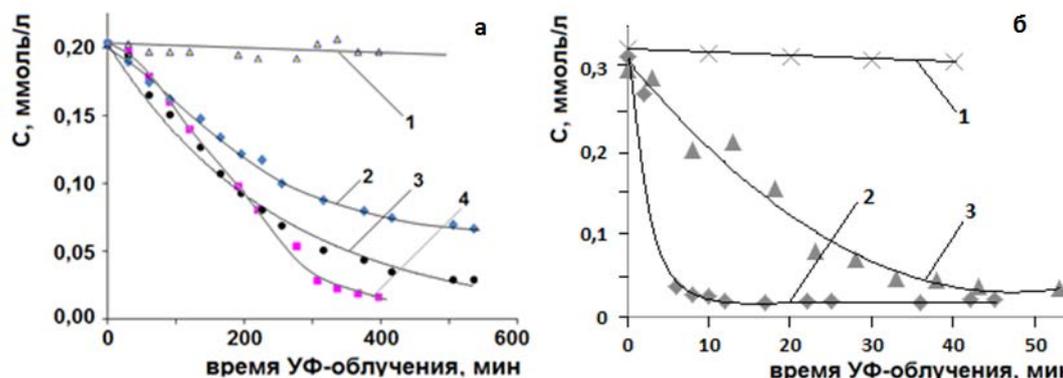


Рис. 1. (а) Изменение концентрации МО по мере увеличения времени УФ-облучения: 1 – глухой опыт, 2 – пленка сополимера с НЧ полититаноксида, 3 – пленка наноконпозита с НЧ полититаноксида и Ag, 4 – пленка наноконпозита с НЧ полититаноксида и Au; (б) изменение концентрации НФ при облучении растворов видимым светом: 1 – «глухой опыт», 2 – пленка сополимера с НЧ полититаноксида, 3 – пленка наноконпозита с НЧ полититаноксида и Ag

Существенно более высокие скорости и более высокая глубина превращения МО в растворе по сравнению с традиционным фотокатализатором (анатаз) наблюдается при использовании сополимеров с НЧ Au или Ag. В первом случае глубина превращения красителя достигает 90% (рис. 1, кривая 4), а во втором - 75% (рис. 1, кривая 3) за 400 мин УФ-воздействия. Аналогичные результаты были получены при окислении НФ в водном растворе.

Легирование полититаноксида в сополимерах НЧ Au или Ag позволило провести фоторазложение НФ и при действии видимого света (диапазон длин волн 410- 800 нм, светофильтр ЖС-11) (рис. 1 (б)). В присутствии сополимера с НЧ полититаноксида 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 оказалось, что незначительно снижается скорость фоторазложения красителей при сохранении глубины протекания реакции.

Таким образом, к достоинствам полученных материалов можно отнести: оптическую прозрачность в видимой области спектра более 90%, высокую дисперсность и равномерность распределения полититаноксида анатазной структуры, легкий способ легирования полититаноксида высокодисперсными НЧ Au или Ag. Совокупность этих факторов обуславливает уникальные свойства наноконпозитов при низких энергозатратах в процессе синтеза и открывает перспективы их использования в качестве высокоэффективных фотокатализаторов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ (проект 4.1537,2014 К).

Литература:

[1] Schneider J., Matsuoka M., Takeuchi M., Zhang J., Horiuchi Y., Anpo M., Bahnemann D. // Chem. Rev. 2014. V. 114. № 19. P. 9919

Оценка каталитической активности частиц золей триоксида вольфрама в процессе фотодеструкции метиленового синего

Александров А.В., Михалева С.Н., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва
aalexandrov@muctr.ru

Традиционно триоксид вольфрама используется как желтый пигмент красок, а также как прекурсор для получения различных соединений вольфрама.

Однако, существуют и другие направления использования, характерные для триоксида вольфрама в нанодисперсном состоянии. Уменьшение размеров частиц до нанометрового диапазона способствует проявлению совершенно новых свойств и интенсификации имеющихся.

Данное правило применимо и к каталитическим свойствам триоксида вольфрама. Кроме промышленных каталитических процессов, в которых используется WO_3 [1], имеется также ряд перспективных реакций дегидрирования [2], окисления углеводородов [3], фотокаталитического разложения органических веществ [4 – 6] и некоторых других [7], в которых проявляет каталитическую активность наноразмерный триоксид.

Существенная доля всего мирового производства красителей со сточными водами попадает в окружающую среду. В результате различных химических процессов возможно возникновение опасных побочных продуктов. В присутствии катализаторов под действием ультрафиолетового (УФ) излучения может происходить разложение органических красителей на простые неорганические компоненты. Для выявления фотокаталитической активности триоксида вольфрама в данной работе в качестве модельного объекта использовали водные растворы метиленового синего (МС).

Золь – гель метод является одним из перспективных для получения наночастиц и материалов на их основе, в том числе фотокатализаторов. Основной стадией синтеза материалов золь-гель методом является синтез агрегативно устойчивого золя – устойчивой дисперсии твердых частиц в жидкой фазе. Ранее нами была разработана методика синтеза золей $WO_3 \cdot nH_2O$ с концентрацией ~ 0,3 % мас. и со среднечисленным диаметром частиц ~ 52 нм [8].

Синтезированные золи использовали в качестве объекта для оценки каталитической активности триоксида вольфрама. Водный раствор метиленового синего смешивали с золем $WO_3 \cdot nH_2O$ (далее, золь) при различных мольных соотношениях $[W]/[MC]$ и выдерживали в темном шкафу для установления адсорбционного равновесия (5 минут).

Далее смесь золя с красителем (далее, смесь) подвергали УФ – облучению, в качестве источников излучения использовали УФ лампу мощностью 20 Вт с длиной волны излучения $\lambda = 365$ нм и лампу спектрофотометра LEKI SS2110UV при длине волны излучения $\lambda = 254$ нм.

Степень фоторазложения определяли по изменению оптической плотности смеси по формуле:

$$\chi = \frac{(D_{cm0} - D_{z0}) - (D_{cmi} - D_{zi})}{(D_{cm0} - D_{z0})} \cdot 100\%,$$

где D_{cm0} – оптическая плотность смеси золя с МС в начальный момент времени, D_{z0} – оптическая плотность золя в начальный момент времени, D_{cmi} – оптическая плотность смеси после облучения УФ в i – й момент времени, D_{zi} – оптическая плотность золя после облучения УФ в i -й момент времени.

Измерение оптической плотности систем для оценки фотокаталитической активности проводили на спектрофотометре LEKI SS2110UV в течение двух часов с момента начала облучения. В спектре поглощения метиленового синего имеется полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 664$ нм. Однако после смешения МС с золей в спектре смеси наблюдается только полоса поглощения с максимумом при $\lambda = 585$ нм (рис. 1, а), что вероятно обусловлено адсорбцией МС на частицах золя, сопровождаемой образованием комплексного соединения. Под действием УФ излучения оптическая плотность смеси при $\lambda = 585$ нм начинает падать (рис. 1, б), что указывает на процесс фотокаталитического разложения красителя. Поэтому для расчета степени фоторазложения использовали значения оптической плотности при $\lambda = 585$ нм.

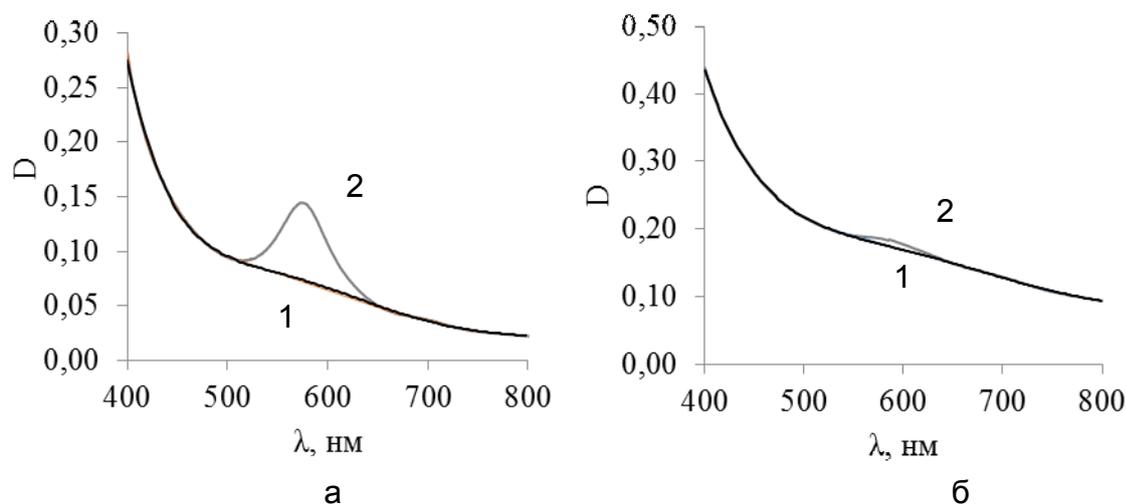


Рис. 1. Электронные спектры поглощения золя (1) и смеси метиленового синего с золей до УФ облучения (а) и после УФ облучения при $\lambda = 254$ нм в течение 2-х часов (концентрация золя $\sim 0,15$ % мас. WO_3 , начальная концентрация красителя ~ 1 мг/л)

Установлено, что при УФ облучении при $\lambda = 254$ нм в течение 2 часов степень фоторазложения метиленового синего в отсутствие катализатора составляет 12%, в присутствии соли вольфрама в растворе - 13% (при начальной концентрации красителя ~ 1 мг/л). В присутствии частиц золя гидратированного триоксида вольфрама фотокаталитическое разложение протекает более интенсивно. Так, при использовании золя с концентрацией $\sim 0,15$ % мас. WO_3 степень фоторазложения МС составила: 90 % ($\lambda = 254$ нм, 2 часа) и 50 % ($\lambda = 365$ нм, 2 часа)

Литература:

- [1] Симагина В.И., Милова Л.П., Пармон В.Н.// Катализ в промышленности. 2009. № 4. С. 6
- [2] Teruyuki H., Hidetoshi I., Yukihiro I., Shunya Y., Hirofumi A., Masahito Y.// Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2013. No 74. P. 200.
- [3] Ganesan R., Lee J.S.// Journal of Power Sources. 2006. No 157. P. 217.
- [4] Keereeta Y., Thongtem S., Thongtem T.// Powder Technology. 2015. No 284. P. 85.
- [5] Anandan S., Sivasankar T., Lana-Villarreal T.// Ultrason Sonochem. 2014. No 21. P. 5.
- [6] Agatino D.P., Marianna B., Bartolomeo M., Francesco P., Leonardo P., Bellardita M., Megnab B., Parrino F., Palmisano L.// Catalysis Today. 2015. No 252. P. 195.
- [7] Salmaouia S., Sediria F., Gharbia N., Perruchot C., Aeiya S., Rutkowskac I.A., Kuleszac P.J., Jouini M.// Applied Surface Science. 2011. No 257. P. 8223.
- [8] Александров А.В., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В.// XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: тез. докл. 2016. Т. 2а. С. 154.

Гидрирование/гидродесульфуризация модельных субстратов на биметаллических Ni-Mo сульфидных катализаторах в системах H₂O/CO и H₂O/CO/H₂

Вутолкина А.В.¹, Занина А.В.¹, Махмутов Д.Ф.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹

*1 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва*

*2 - Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
annavutolkina@mail.ru*

В последнее время одной из наиболее важных тенденций, наблюдаемых в нефтедобывающей промышленности, является снижение темпов добычи сырой нефти, что обусловлено истощением ее действующих запасов [1]. В связи с этим большое внимание уделяется разработке энергоэффективных, безотходных, природоохранных технологий углубленной переработки тяжелых нефтяных остатков, позволяющих минимизировать количество нефтяных отходов путем их повторного использования с целью получения товарных нефтепродуктов и сырья для нефтехимии.

Важнейшие промышленные процессы превращения углеводородного сырья (гидрокрекинг, гидроочистка др.) проводятся, как правило, при высоких температурах (250 – 400 °С) и давлении водорода порядка 10-15 МПа в присутствии биметаллических Ni(Co)-Mo(W) сульфидных катализаторов [2, 3]. Основные трудности, возникающие при переработке нефтесодержащих отходов, связаны с наличием воды в сырье, что приводит к быстрому отравлению и дезактивации катализаторов [4, 5]. Поэтому перспективной представляется разработка таких катализаторов и процессов, которые позволили бы осуществлять переработку нефтяных остатков без предварительного отделения воды.

Одним из возможных путей решения проблем может стать применение реакции «водяного сдвига», в которой активны традиционные компоненты катализаторов гидрокрекинга и гидроочистки – сульфиды металлов 8-ой группы [6, 7]. При этом вода выступает в качестве дополнительного источника молекулярного водорода и не препятствует гидрообессериванию [4, 8], а добавление CO или синтез-газа обеспечивает генерацию дополнительного водорода *in situ* [8, 9]. Таким образом, проведение гидрирования/гидродесульфуризации в системах H₂O/CO и H₂O/CO/H₂ позволяет сохранить глубину протекания гидрогенизационных процессов при меньшем расходе водородсодержащего газа.

Настоящая работа посвящена исследованию активности дисперсных (образующихся *in situ* в ходе разложения масло-/водорастворимых прекурсоров) и нанесённых биметаллических Ni-Mo сульфидных катализаторов в реакциях гидрирования/гидродесульфуризации в системах H₂O/CO и H₂O/CO/H₂, как дополнительных источников молекулярного водорода, генерируемого *in situ* в результате протекания реакции водяного сдвига.

Проведено исследование основных особенностей протекания реакций гидрирования/гидродесульфуризации модельных субстратов (1-метилнафталин, 2-метилнафталин, тетралин, орто-ксилол, бензотиофен, дибензотиофен) и их смесей, в системах H₂O/CO и H₂O/CO/H₂ с использованием указанных катализаторов.

Изучено влияние времени проведения реакции, температуры, давления CO, соотношения H₂O/CO, массового содержания воды на конверсию субстрата, выходы продуктов реакции и селективность процесса.

Установлено, что Мо-содержащие катализаторы, промотированные Ni, проявляют высокую активность в реакциях гидрирования модельных субстратов в системах $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ и $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}/\text{H}_2$.

Исследования проводились в рамках реализации гранта У.М.Н.И.К. при финансовой поддержке фонда содействия развитию малых предприятий в научно-технической сфере (договор 8616ГУ/2015 от 16.12.2015).

Авторы выражают благодарность группе компаний «Хромос» за предоставленное оборудование (газовый хроматограф «Хромос ГХ-1000»).

Литература:

- [1] Палмер Р.Е., Джонсон Дж. У. // Нефтегазовые технологии. 2004. № 4. С. 46—47.
- [2] Rana M. S., Sarmano V., Ancheyta J., Diaz J.A.I. // Fuel. 2007. V. 86. P.1216–1231.
- [3] Sahu R., Song B. J., Im J. S., Jeon Y.-P., Lee C. W. // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2015. V. 27. P. 12–24.
- [4] Lee R. Z., Ng F. T. T. Effect of water on HDS of DBT over a dispersed Mo catalyst using in situ generated hydrogen. // Catalysis Today. 2006. V. 116. № 4. P. 505-511.
- [5] Pelardy F., Daudin A., Devers E., Dupont C., Raybaud P., Brunet S. // Applied Catalysis B: Environmental. 2016. V. 183. P. 317–327
- [6] Chen Y.-Y., Dong M., Wang J., Jiao H. // Journal of Physical Chemistry C. 2012. V. 116. P. 25368
- [7] Li Y., Wang R., Chang L. // Catalysis Today. 1999. V. 51. P. 25
- [8] Hook B. D., Akgerman A. Desulfurization of dibenzothiophene by in-situ hydrogen generation through a water gas shift reaction. // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. 1986. V. 25. № 1. P. 278-284.
- [9] Siewe C. c. N., Ng F. T. T. Hydrodesulfurization of Cold Lake Diesel Fraction Using Dispersed Catalysts: Influence of Hydroprocessing Medium and Sources of H_2 . // Energy & Fuels. 1998. V. 12. № 3. P. 598-606.

Использование метода «Solution-Combustion Synthesis» в приготовлении катализаторов

Гаврилова А.А.^{1,2}, Шикина Н.В.¹, Яшник С.А.¹, Исмагилов З.Р.^{1,2}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

*2 - Институт углекислого и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, Кемерово
zinfer1@mail.ru*

В связи с усилением требований к экологической чистоте сжигания углеводородных топлив и снижению вредных выбросов в атмосферу, проблема каталитического сжигания остается весьма актуальной. Применение в качестве катализаторов оксидов переходных металлов, проявляющих активность не ниже платиновых, устойчивых к воздействию высоких температур и более дешевых является перспективным направлением².

Использование нетрадиционных методов синтеза в приготовлении катализаторов, в частности, метода «solution-combustion synthesis» («SCS») позволяет усовершенствовать каталитические свойства оксидных систем [1].

Метод «SCS» является одним из направлений самораспространяющегося высокотемпературного термосинтеза (СВС), и основан на экзотермической реакции, проходящей между смесью топливной добавки (глицин, мочевины, гидразин), предшественников активного компонента (нитраты металлов) и кислородом воздуха непосредственно на поверхности носителей различной природы и геометрической формы [2].

Достоинством данного метода синтеза являются быстрота и простота проведения синтеза в одну стадию, невысокие температуры синтеза, позволяющие избегать спекания активного компонента, образование неравновесных фаз и структурных дефектов [3]. Метод «SCS» широко используется для получения материалов применяемых в катализе, биотехнологиях, как топливные элементы и тд [4].

Цель данной работы – исследование морфологических, текстурных, структурных и окислительно-восстановительных свойств оксидных катализаторов, нанесенные на керамические блоки синтезированных методом «solution-combustion» и традиционным методом пропитки носителя по влагоемкости.

Задачи работы:

1. Синтез двухкомпонентных катализаторов блочного типа на основе оксидов Mn и оксидов РЗЭ (La и Ce) традиционным методом пропитки блоков сотовой структуры и методом «solution-combustion synthesis».

2. Исследование структурных, текстурных, морфологических и окислительно-восстановительных свойств носителя и катализаторов комплексом физико-химических методов.

3. Исследование влияния химической природы, структуры активного компонента, и метода синтеза на каталитическую активность в реакции глубокого окисления бутана.

Исследование текстурных свойств показало, что применение метода синтеза «solution-combustion» приводит к увеличению фракции мезапор и удельной поверхности. В ходе экзотермической реакции между топливной добавкой (глицин), предшественниками активного компонента (нитраты металлов) и кислородом воздуха выделяется большое количество газов, вызывающих перестройку пористой структуры блочного носителя.

По данным РФА установлено, что независимо от способа получения, дифракционные картины всех катализаторов характеризуются только фазой носителя, другие окристаллизованные фазы не наблюдаются.

Особенности формирования структуры активных компонентов исследовали методом ПЭМ, ТПВ-Н₂ и дифференцирующего растворения (ДР).

Методом ПЭМ показано, что метод приготовления влияет на структурные и морфологические свойства катализаторов. Использование метода «solution-combustion» позволяет получать более дисперсные и дискретные частицы активного компонента, по сравнению с традиционным методом приготовления. Согласно ПЭМВР, активный компонент Mn-La катализаторов представляет собой соединение переменного состава $Mn_aLa_bAl_cSi_dO_x$, сформированное растворением соединений Mn и La в аморфной матрице носителя. Установлено, что использование метода «SCS» способствует стабилизации частиц активного компонента в приповерхностных слоях носителя. Структура Mn-Ce катализаторов, полученных методом «SCS» представлена простыми оксидами церия, марганца и фазами взаимодействия оксидов марганца с носителем. Размер частиц активного компонента варьируется от 20 до 100 нм в зависимости от состава катализатора.

Методом ТПВ Н₂ установлено, что Mn-La катализаторы полученные методом «SCS» содержат высокодисперсные частицы MnO₂, Mn₃O₄ с сильным взаимодействием с носителем или LaMnO₃. Содержание частиц MnO₂ снижено, вследствие их частичного восстановления до MnO в ходе реакции «SCS» по сравнению с катализатором, приготовленным традиционным методом.

Метод ДР позволяет определять локализацию нанесенных оксидов по глубине носителя и возможные фазы взаимодействия между нанесенными оксидами и оксидами носителя.

Исследование методом ДР Mn-La катализаторов показало, что использование метода «SCS» позволяет формировать активные компоненты в форме оксидов марганца и фазы взаимодействия $La_1Mn_1O_x$ в поверхностных и приповерхностных слоях носителя, обеспечивая 100% доступность их для каталитических реакций. Аналогичная тенденция наблюдается и для Mn-Ce катализаторов. Традиционный метод синтеза способствует формированию активных компонентов преимущественно в глубоких слоях носителя. Доступность активных центров не превышает 50%.

Исследование каталитических свойств Mn-La системы на блочных керамических носителях в реакции глубокого окисления бутана показало значительно более высокую активность образцов, синтезированных методом «SCS» по сравнению с традиционным методом синтеза.

Каталитическая активность Mn-Ce образцов, синтезированных методом «SCS», превышает активность пропиточных образцов не столь значительно, как в случае Mn-La системы, т.к. для Mn-Ce катализаторов большой вклад в активность вносит химическая природа CeO₂.

Проведенные исследования показали высокую перспективность метода «solution-combustion» для создания эффективных катализаторов глубокого окисления углеводородов.

Литература:

- [1] Xanthopoulou G.// *Advances in Science and Technology*. 2010. V. 63. P. 287-296.
- [2] Aruna S.T., Mukasyan A.S.// *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2008. V.12. P. 44-50.
- [3] Завьялова У.Ф., Барбашова П.С., Лермонтов А.С., и др// *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48. № 1 С. 171-176.
- [4] Wen W., Wu J-M. // *RSC Adv*. 2014. V. 4. P. 58090–58100.

Серопонижающие добавки на основе модифицированных мезопористых оксидов кремния в каталитическом крекинге вакуумного газойля

Глотов А.П.^{1,2}, Левшаков Н.С.², Никифорова А.Г.², Пахомов А.Л.³, Лысенко С.В.², Караханов Э.А.²

1 - Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

2 - Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

3 - ООО «Хромос», Нижегородская область, Дзержинск
glotov@petrol.chem.msu.ru

Среди деструктивных процессов переработки нефти, каталитический крекинг по мощностям занимает ведущее место в РФ. Целевое назначение процесса – получение высокооктановых компонентов бензина и жирного газа. На долю бензина каталитического крекинга, в ряде случаев, приходится до 90% серы в товарном продукте. Существуют различные способы снижения серы в бензине каталитического крекинга: понижение конца кипения отбираемой бензиновой фракции, изменение режима работы установки, увеличение кратности циркуляции катализатора, гидроочистка сырья и продуктов, а также использование обессеривающих добавок [1]. Их использование позволяет без существенных капитальных затрат понижать концентрацию серы в жидких продуктах каталитического крекинга и проводить дальнейшее гидрооблагораживание в более мягких условиях [2]. Упорядоченные мезопористые оксиды кремния представляют интерес в качестве компонентов носителей обессеривающих добавок к катализаторам крекинга. Они обладают высокой удельной поверхностью, в процессе синтеза возможно контролировать размер пор, кислотность и ряд других параметров [3]. Целью данной работы является апробирование биметаллических La-Zn/MCM-41/Al₂O₃, La-Mg/MCM-41/Al₂O₃, Zn-Mg/MCM-41/Al₂O₃ и монометаллических La/MCM-41/Al₂O₃, La/HMS/Al₂O₃ в качестве обессеривающих добавок к промышленному микросферическому цеолитсодержащему катализатору крекинга. В работе синтезированы носители, содержащие в своем составе упорядоченные мезопористые оксиды кремния и оксид алюминия, полученный из бемита. Соотношение упорядоченный мезопористый оксид/Al₂O₃ = 60/40 % мас. для всех материалов. Образцы охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбцией/десорбцией азота, ТПД аммиака и ИК. Установлено, что полученные материалы обладают упорядоченной структурой, для них характерна изотерма адсорбции IV типа с гистерезисом. Кислотность образцов выше по сравнению кислотностью MCM-41, HMS и γ -Al₂O₃. На носитель MCM-41/Al₂O₃ были нанесены оксиды лантана, цинка и магния в количестве 5 % мас. в пересчете на металл методом пропитки с последующим прокаливанием при 600 °С. Сохранение структуры MCM-41 и HMS после нанесения металлов было доказано методами рентгенофазового анализа, адсорбцией/десорбцией азота, твердотельной ЯМР и ИК спектроскопией. Указанные материалы состава La-Zn/MCM-41/Al₂O₃, La-Mg/MCM-41/Al₂O₃, Zn-Mg/MCM-41/Al₂O₃, La/MCM-41/Al₂O₃ и La/HMS/Al₂O₃ были использованы в качестве обессеривающих добавок к промышленному катализатору крекинга. В качестве сырья был взят негидроочищенный вакуумный газойль.

СДш-04

Каталитические эксперименты проводили на установке с закрепленным слоем катализатора, соответствующей стандарту ASTM D3907, при 500 °С, массовой скорости подачи 14,2 ч⁻¹, соотношении катализатор/сырье = 3,4.

Показано, что все добавки активны в обессеривании жидких продуктов крекинга вакуумного газойля. Так, например, добавка La/HMS/Al₂O₃ (состав носителя: 60/40 % масс.) к промышленному катализатору в количестве 10 % мас, позволяет снизить содержание серы до 32 %, добавка La/MCM-41/Al₂O₃ – до 40 % в жидких продуктах крекинга негидроочищенного вакуумного газойля.

Таблица. Распределение серы в бензиновой и дизельной фракциях при крекинге вакуумного газойля на промышленном катализаторе с добавкой La/MCM-41/γ-Al₂O₃ в количестве 10 % мас..

Образец	Концентрация серы в бензиновой фракции (ppm)	Концентрация серы в дизельной фракции (ppm)
La/MCM-41/γ-Al ₂ O ₃	350	4436
Катализатор без добавки	746	6903
Изменение, %	-53	-36

Элементный состав обессеривающей добавки La/MCM-41/Al₂O₃ схож с традиционными катализаторами крекинга. Благодаря высокой удельной площади поверхности, широким порам, высокой кислотности, наличию лантана эта добавка позволяет существенно снижать концентрацию серы в жидких продуктах крекинга без потери их выходов. При ее использовании концентрация серы в бензиновой фракции понижается на 53 %, в дизельной – на 36 % по сравнению с аналогичным показателем, полученным на промышленном катализаторе без добавки (Таблица).

Исследования проводились в рамках реализации гранта УМНИК при финансовой поддержке фонда содействия развитию малых предприятий в научно-технической сфере (договор 6553ГУ/2015 от 08.07.2015).

Авторы благодарят группу компаний «Хромос» за предоставленный хроматограф Хромос GX-1000 для определения фракционного состава продуктов каталитического крекинга.

Литература:

- [1] Babich I.V., Moulijn J.A. // Fuel, 2003. 82(6): p. 607-631;
- [2] Siddiqui M.A.B., Aitani A.M. // Petroleum Science and Technology. 2007. V.25. №3. p. 305;
- [3] Llewellyn P., Rouquerol J., Rouquerol K. S. W., Sing P., Llewellyn G, Maurin F. // Adsorption by Powders and Porous Solids (Second Edition). – 2014. – Academic Press – p. 529-564;

**Физико-химия платиносодержащих электрокатализаторов
для низкотемпературных топливных элементов:
проблемы, решения, методы исследования**

Гутерман В.Е.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
gut57@mail.ru

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) являются важным компонентом инфраструктуры грядущей водородной энергетики. Наилучшими катализаторами процессов электроокисления водорода и метанола, электровосстановления кислорода, используемыми в коммерчески производимых НТЭ, являются нанесенные платиносодержащие наноструктурные материалы. Разрядные характеристики НТЭ определяются как составом и структурой каталитических электродных слоев, так и функциональными характеристиками этих катализаторов. Основными требованиями, предъявляемыми к электрокатализаторам являются высокая удельная активность и долговечность.

В настоящем докладе обсуждаются вопросы, касающиеся современных представлений об особенностях иерархически организованной микро/наноструктуры нанесенных платиновых и платинометаллических катализаторов, влиянии состава и архитектуры металлических наночастиц на активность и стабильность катализаторов при функционировании в кислых средах, методов их *ex situ* и *in situ* исследования.

Рассматриваются основные направления мировых исследований в области создания новых электрокатализаторов для НТЭ, существующие проблемы и возможные способы преодоления отрицательной корреляции между активностью и стабильностью платиносодержащих электрокатализаторов.

При подготовке доклада автор опирался на современные литературные данные, принимал во внимание результаты дискуссий ведущих мировых форумов в области низкотемпературных топливных элементов, учитывал длительный опыт исследований НОЦ «Химия и физика функциональных и наноструктурных неорганических материалов» Южного федерального университета, поддержанных грантами Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Российского Научного Фонда (грант № 16-19-10115).

Квантово-химический расчёт механизма каталитических процессов

Гущин П.А., Любименко В.А., Аникушин Б.М., Иванова Л.А., Чудаков Я.А.,
Колесников И.М.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва
guschin.p@mail.ru

Знание механизма термического или термокаталитического процесса важно для выявления структуры и состояния элементарных стадий, прогнозирования элементарных стадий, для изучения структуры каталитических центров, их взаимодействия с молекулами реагентов в основном и возбуждённом состоянии, а также при изучении термодинамики и кинетики процессов. Изучение механизмов термических и термокаталитических процессов имеет особо важное значение при разработке основ истинной кинетики.

В научной литературе представлены различные типы механизмов для одной и той же химической реакции: ион-карбониевый и ион-карбениевый, донорно-акцепторный, радикальный, ион-радикальный, координационный и другие. Это затрудняет точно и качественно представить путь протекания реакции, истинную структуру элементарных стадий и путь дальнейшего изменения этой структуры, ее состава и состояния.

На кафедре физической и коллоидной химии широко применяются методы компьютерной и квантовой химии с подключением к изучению механизмов каталитических реакций теории катализа полиэдрами. Были проведены расчёты элементарных стадий таких каталитических процессов, как алкилирование бензола этиленом и пропиленом, каталитический крекинг индивидуальных углеводородов, димеризация молекул этилена и пропилена. Некоторые данные таких расчётов представлены в таблице.

Таблица – Результаты квантово-химических расчетов структуры, энергии этилена, его комплексов с диметилдихлорсиланом и структуры и энергии катион-радикала этилена методом Меллера-Плессе MP2 с базисным набором aug-cc-pVDZ (ΔE^* - энергия перехода из основного синглетного состояния)

Соединение	E , а.е.э.	$R(C_1-C_2)$, Å	$R(C-H)$, Å	ΔE , а.е.э.	ΔE^* , ккал/ моль
C_2H_4 основное состояние (синглет)	-78,3323264	1,349	1,092		
C_2H_4 возбужденное состояние (нижнее триплетное)	-78,2225849	1,470	1,082	0,1097415	68,86
Комплекс $(CH_3)_2SiCl_2 + C_2H_4$ основное состояние (синглет)	-1366,3786802	1,349	1,093		
Комплекс $(CH_3)_2SiCl_2 + C_2H_4$ возбужденное состояние (нижнее триплетное)	-1366,2697972	1,349	1,093		68,33
Катион-радикал $C_2H_4^+$	-77,9518625	1,427	1,094	0,3804639	238,74

На основе квантово-химических расчетов был составлен путь протекания реакций димеризации олефинов на примере этилена:

СДш-06

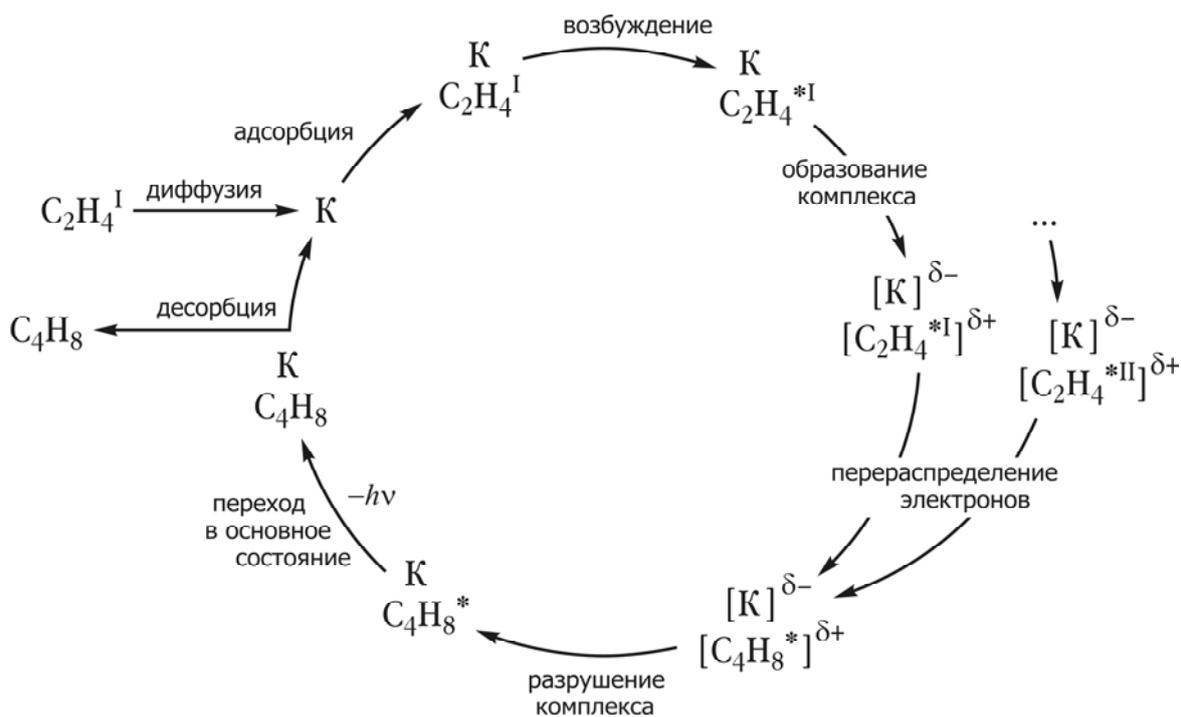


Рисунок - Термокatalитическая димеризация молекул этилена

Согласно этому рисунку представлен единственный путь протекания реакции димеризации этилена в присутствии катализатора.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: Уникальный идентификатор RFMEFI57716X0235. Работа Гуцина П.А. поддержана Советом по грантам Президента Российской Федерации (проект МК-312.2017.3).

Особенности функционирования Ni, Pd- каталитических систем в реакции аллилирования норборнадиена в присутствии Р- и N- содержащих лигандов

Дураков С.А., Замалютин В.В., Марцинкевич Е.М., Дегтярева Л.Ю., Флид В.Р.

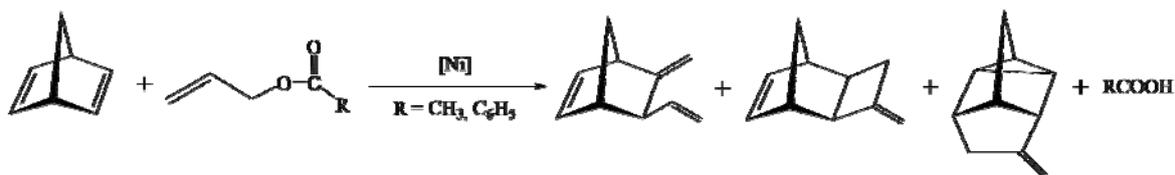
Московский технологический университет, Институт тонких химических технологий,
Москва

s.a.durakov@mail.ru

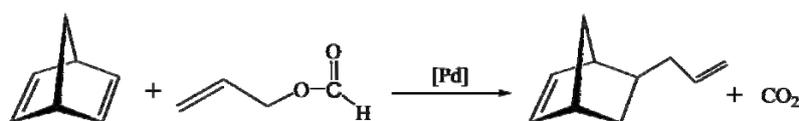
Одной из наиболее интересных реакций норборнадиена (НБД) и его производных является их аллилирование, позволяющее получать сложные карбоциклические структуры, содержащие метиленовые, винильные, аллильные и метиленциклобутановые фрагменты.

Особенностью этой реакции является регулируемая вариативность характера присоединения к НБД аллильного фрагмента, который может претерпевать значительные изменения, вплоть до разрыва С-С-связи.

Традиционными катализаторами для аллилирования НБД являются комплексы никеля. В качестве аллилирующих агентов используются сложные аллиловые эфиры карбоновых кислот. В результате взаимодействия образуются продукты окислительного аллилирования НБД [1].



Аллилирование НБД аллилформиатом в присутствии Pd – катализаторов отличается от процессов, протекающих с участием других аллиловых эфиров. Кроме продуктов одинарного и двойного аллилирования НБД обнаружены соединения гидроаллилирования [2,3].



В результате вторичных превращений образуются продукты гидрирования и гидроформилирования.

Высокая реакционная способность молекулы НБД предопределяет многомаршрутность превращений с его участием. Таким образом проблема избирательности в реакциях с участием НБД и его производных имеет первостепенную важность. На примере реакции аллилирования НБД продемонстрированы возможности управления скоростью и селективностью различного уровня с использованием Р- и N- содержащих лигандов. Спектральными методами исследованы пути формирования никелевых и палладиевых катализаторов, выявлены ключевые интермедиаты. Определены кинетические закономерности, предложены непротиворечивые механизмы.

Установлены факторы, влияющие на направления реакций и позволяющие количественно получать индивидуальные стереоизомеры [4,5]. Селективность и количество циклов зависят от состава каталитической системы (лигандного окружения

СДш-07

металла). Синтезирована серия новых ненасыщенных соединений, обладающих набором двойных связей с различной реакционной способностью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 17-03-00463).

Литература:

- [1]. Евстигнеева Е. М., Манулик О. С., Флид В. Р. // Кинетика и катализ, 2004, № 45, С. 188.
- [2]. Столяров И. П., Гехман А. Е., Моисеев И. И., Колесников А. Ю., Евстигнеева Е. М., Флид В. Р. // Известия АН, сер. хим., 2007, № 56, С. 320.
- [3]. Евстигнеева Е. М., Флид В. Р. // Известия АН, сер. хим., 2008, № 4, С. 823.
- [4]. Шамсиев Р.С., Дробышев А.В., Флид В.Р.// Журнал органической химии. 2013, № 3, С. 358.
- [5]. Флид В.Р., Дураков С.А., Морозова Т.А.// Известия АН, сер. хим. 2016, № 11.

Катализаторы с нанесенными нано- и субнано-кластерами Pt: изучение адсорбционными методами

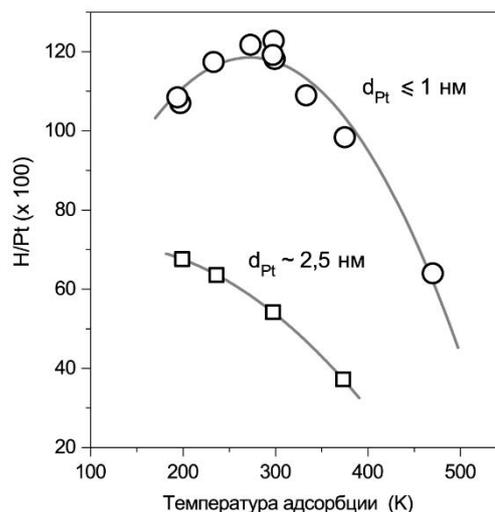
Яковина О.А., Лисицын А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
yakovina@catalysis.ru

Адсорбционные методы и температурно-программируемую десорбцию (ТПД) широко используют при исследовании нанесённого компонента в гетерогенных катализаторах. Хемосорбция H_2 , O_2 и CO на поверхностных атомах металла позволяет оценить размер нанесенных частиц и площадь активной поверхности, а ТПД дает дополнительную информацию об энергетике взаимодействия металл-адсорбат, влиянии промоторов и метода синтеза на адсорбционные характеристики образцов. Объектом наших исследований являлись Pt системы, содержавшие наночастицы ($d \geq 2$ нм) и нанокластеры ($d < 2$ нм) металла на оксидных ($\gamma-Al_2O_3$, SiO_2) и углеродных носителях. На данной конференции мы представляем результаты, которые свидетельствуют, что субнано-кластеры металла существенно отличаются по адсорбционным свойствам от обычных наночастиц, а относительно простые и доступные адсорбционные методы имеют значительно больший потенциал для исследования ультрадисперсных систем по сравнению тем, что было реализовано до сих пор.

При размере ≤ 1 нм нанокластер металла состоит из нескольких или нескольких десятков атомов и обладает ультрадисперсностью (доля поверхностных атомов близка к 100%). Стабильность субнано-кластеров в обычных для каталитических процессов условиях возможна лишь при сильном взаимодействии металла с носителем. Оказалось, что адсорбция водорода на ультрадисперсных системах Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ является активированной, то есть, образование связи Pt-H требует преодоления определенного активационного барьера и может быть затруднено при низких температурах. Характерный пример приведен на рис. 1.

Рис. 1. Результаты хемосорбционных измерений (импульсный метод), проведенных при различной температуре для адсорбции H_2 на ультрадисперсном катализаторе Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ и образце Pt/ SiO_2 , содержавшем частицы платины с размером 2-3 нм. В последнем случае видимая адсорбционная емкость монотонно увеличивается при снижении температуры (что типично для адсорбции H_2 на поверхности Pt), тогда как в случае Pt/ $\gamma-Al_2O_3$ такая закономерность нарушается при $T < 300$ К.



Результаты хемосорбционных измерений подтверждаются данными ТПД- H_2 , полученными после обработок образцов в токе H_2 при разном давлении H_2 и температуре T_{OBR} (рис.2а). Особый интерес представляют кривые ТПД образцов, обработанных в H_2 при T_{OBR} 370-470 К (рис.2б, в). Повышение температуры в этой области уже не сказывается на количестве адсорбируемого водорода, но сопровождается изменением прочности связи Pt-H. Полученные результаты

свидетельствуют о том, что термообработка, по-видимому, вызывает изменения не только в пределах адсорбированного слоя, но и в структуре самого кластера Pt. Процесс схематично представлен на рис.3.

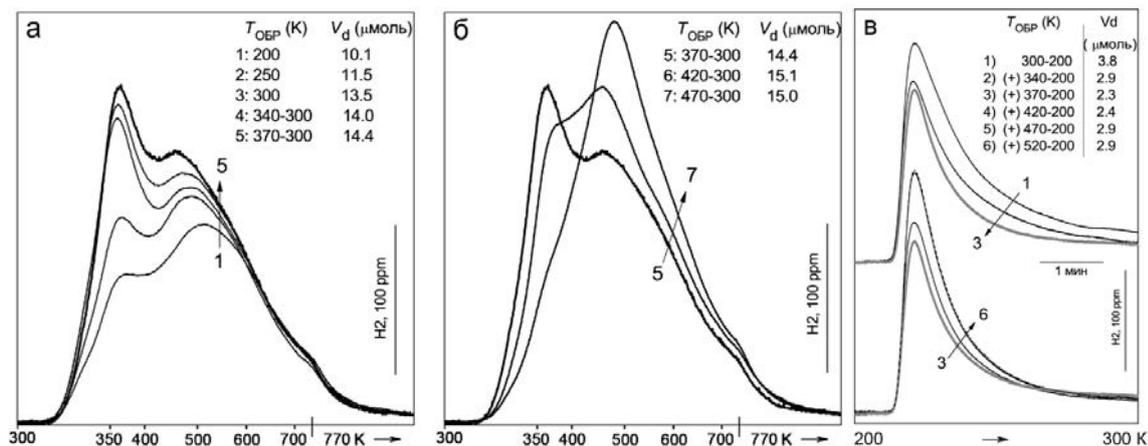


Рис.2. Кривые ТПД- H_2 для образцов 1%Pt/ Al_2O_3 , обработанных в токе H_2 при разных температурах ($T_{\text{обр}}$). После обработки в H_2 образец охлаждался в токе H_2 до 300 К и продувался в токе Ar (15 мин) до начала ТПД- H_2 . Высокотемпературная (а, б) и низкотемпературная десорбция H_2 (в).

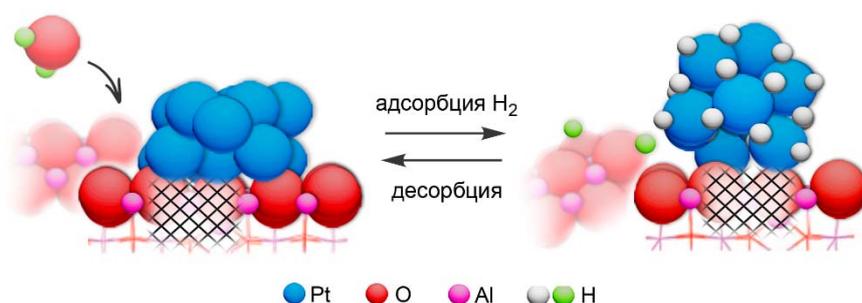


Рис.3. Схема процессов, протекающих на границе раздела металл-носитель в ультрадисперсных образцах Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показан кластер Pt₁₃, контактирующий с гранью (100) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и аморфным слоем оксида алюминия; заштрихованная область указывает на возможность дефектов в структуре носителя.

Данная схема согласуется с многочисленными литературными данными, которые получены к настоящему времени для системы Pt/ Al_2O_3 с помощью квантово-механических расчётов и комплекса современных физических методов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0002).

Получение сульфатированных углеродных материалов путем одностадийной утилизации кислых гудронов

Карычева Э.И.^{1,2}, Коскин А.П.¹, Ларичев Ю.В.^{1,2}

1 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 - *ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Новосибирск*
koskin@catalysis.ru

Проблема утилизации кислых гудронов на сегодняшний день решается их хранением в прудах-отстойниках, переработкой в материалы для дорожного строительства или в низкокачественное топливо [1]. Основной трудностью при переработке кислых гудронов является наличие в них серной кислоты, которая способна реагировать с большинством используемых конструкционных материалов. Это приводит не только к коррозии оборудования, но и к необходимости улавливания образующихся сернистых газов. По этой причине существующие способы утилизации кислых гудронов зачастую экономически не выгодны и кислый гудрон преимущественно хранится в прудах-отстойниках, постепенно загрязняя почву и подземные воды. Поэтому разработка новых способов переработки кислых гудронов, представляется весьма актуальной экологической и экономической задачей.

Предлагаемый в нашей работе подход заключается в том, чтобы не очищать кислые гудроны от остатков серной кислоты, а сразу использовать данную смесь как предшественник для получения аналогов сульфатированных углеродных материалов (СУМ) в одну стадию [2-3]. Для получения СУМ использовалась реакция сополимеризации асфальтенов и смол, присутствующих в кислых гудронах с различными связующими добавками, аналогично процессам получения нефтеполимерных и фенол-формальдегидных смол. Полученные СУМ представляют собой углеродную матрицу со связанными остатками серной кислоты, которая может быть использована в качестве катализатора в ряде кислотно-катализируемых реакций, вместо жидкой серной кислоты. В целях дополнительного увеличения удельной поверхности полученных СУМ были проведены скрининговые исследования по введению в данные материалы различных порообразующих темплатов (торф, сапрпель, рисовая шелуха, порошки металлов и др.). Были получены СУМ с относительно высокой удельной поверхностью (до 100 м²/г) и большим содержанием серной кислоты (до 15% в пересчете на серную кислоту). Полученные материалы были испытаны в модельной каталитической реакции получения биодизельного топлива и показали высокую активность при этерификации энантовой кислоты метанолом.

Работа выполнена при поддержке РАН и ФАНО России (проект V.45.3.5).

Литература:

- [1] Абросимов А.А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002.
- [2] Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J.N., Hayashi S., Domen K. A carbon material as a strong protonic acid // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, V. 43, pp. 2955-2958.
- [3] Коскин А.П., Габова Н.Е. // Доклады Академии наук высшей школы Российской Федерации. 2016, Т. 31, С. 16-25.

Влияние гидротермальной обработки на активность катализаторов на основе $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ в реакции выделения водорода под действием видимого излучения

Куренкова А.Ю.^{1,2}, Козлова Е.А.^{1,2}, Колинко П.А.^{1,2}, Сараев А.А.¹, Черепанова С.В.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск

kurenkova@catalysis.ru

Водород привлекает внимание как альтернативный источник энергии, но в природе он существует только в соединении с другими элементами. Одним из способов получения H_2 является фотокаталитическое разложение воды на полупроводниковых материалах. Одним из самых распространённых катализаторов является сульфид кадмия. Фотокаталитические свойства CdS могут быть улучшены добавлением более широкозонных полупроводников, например, ZnS , что позволяет варьировать ширину запрещенной зоны [1].

Целью работы является создание активных фотокатализаторов на основе твердого раствора сульфидов кадмия и цинка и изучение влияния основных физико-химических характеристик на активность образца. В данной работе была получена серия образцов $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ методом соосаждения растворов солей кадмия и цинка с последующей гидротермальной обработкой в автоклаве в диапазоне температур 80-160 °С. Для измерения активности катализаторов, водную суспензию исследуемого образца и системы доноров электронов $\text{Na}_2\text{S}(0.1\text{M})/\text{Na}_2\text{SO}_3(0.1\text{M})$ помещали в реактор, продували аргоном до полного удаления кислорода и далее облучали видимым светом с помощью 450-нм светодиода. Наилучшая скорость выделения водорода, равная 6,7 мкмоль мин^{-1} , была достигнута на катализаторе, обработанном при 120 °С, что в 8,7 раза превышает активность исходного катализатора без гидротермальной обработки. Результаты кинетических экспериментов представлены на рисунке 1а.

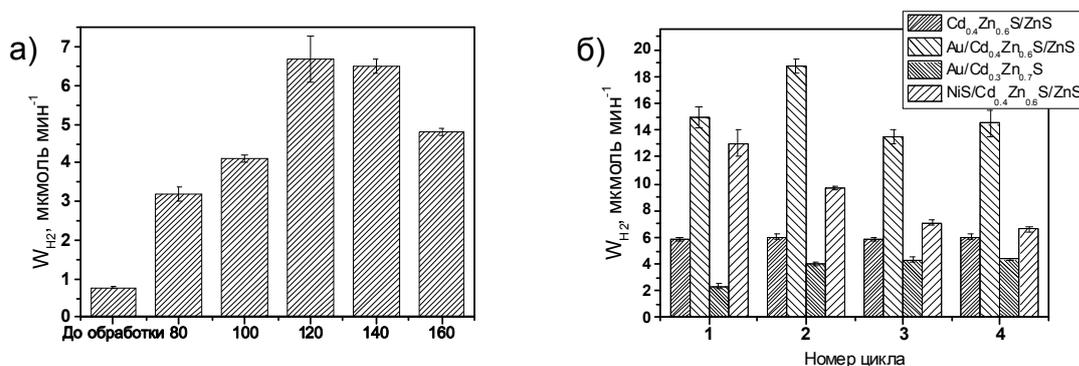


Рис.1 а) Активность полученных фотокатализаторов в реакции выделения H_2 . Условия: 50 мг кат. в 100 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}(0.1\text{M})/\text{Na}_2\text{SO}_3(0.1\text{M})$, $\lambda = 450$ нм; б) Циклические исследования активности $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ (Т120), $\text{Au}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$, $\text{Au}/\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$, $\text{NiS}/\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$.

Проведённый анализ методом РФА позволяет говорить о появлении кубической фазы ZnS . Таким образом, после обработки исходный твёрдый раствор $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ переходит в две фазы: ZnS и твёрдый раствор $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$. При этом структура твёрдого раствора меняется от кубической к гексагональной при повышении температуры.

Ранее было показано, что гексагональная фаза CdS является более активной, чем кубическая [2], как и то, что содержание гексагональной фазы возрастает с

СДш-10

температурой при нагревании кубического CdS [2]. Так как в данной работе переход при нагревании к гексагональной структуре также сопровождается увеличением активностей катализаторов, то, вероятно, структура твёрдого раствора оказывает аналогичное структуре немодифицированного CdS влияние на скорость выделения водорода.

Для увеличения активности на поверхность образца $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ (T120) были нанесены частицы NiS и Au. Активность композитных катализаторов составила $13,0 \text{ мкмоль мин}^{-1}$ и $14,9 \text{ мкмоль мин}^{-1}$ для NiS/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ и Au/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$, соответственно. Скорость выделения H_2 на всех полученных катализаторах приведена в таблице.

Образец	Фазовый состав		Размер частиц твёрдого раствора, нм	Активность, ммоль $\text{H}_2/\text{г}_{\text{кт}} \cdot \text{ч}$
До обработки	$\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ (гекс./куб.)		< 2	$0,92 \pm 0,02$
T80	$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ (гекс./куб.)	ZnS (куб.)	4,8	$3,8 \pm 0,2$
T100			6,6	$4,9 \pm 0,1$
T120	$\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ (гекс.)		6,0	$8,0 \pm 0,7$
T140			7,7	$7,8 \pm 0,2$
T160		-	8,6	$5,8 \pm 0,2$
Au-T120	Au/ $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ (гекс.)/ZnS(куб.)		6,0	$17,9 \pm 0,2$
NiS-T120	NiS/ $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}$ (гекс.)/ZnS(куб.)		6,0	$15,6 \pm 1,2$

Образцы $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ (T120), Au/ $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$, NiS/ $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ и, для сравнения, Au/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ (без предварительной гидротермальной обработки сульфида) были исследованы на стабильность в течение четырёх 1,5-часовых циклах. Исходный $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ показал стабильную активность, золотосодержащий катализатор немного снизил активность после второго цикла, а катализатор с частицами NiS быстро дезактивировался. Стоит отметить, что даже активность немодифицированного $\text{Cd}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{S}/\text{ZnS}$ (T120) превышает активность Au/ $\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.7}\text{S}$ без предварительной гидротермальной обработки сульфида. Результаты экспериментов приведены на рисунке 1б.

При нанесении частиц NiS и Au на поверхности возникают гетеропереходы, при которых фотогенерированные электроны мигрируют с поверхности твердого раствора сульфидов кадмия и цинка на поверхность сокатализатора. Данное явление способствует улучшению разделения носителей заряда и, следовательно, повышению скорости выделения водорода.

Таким образом, был предложен новый метод получения высокоактивных под действием видимого излучения катализаторов выделения водорода, сочетающий гидротермальную обработку твердых растворов сульфидов кадмия и цинка и нанесение наночастиц золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта V.44.2.11.

Литература:

- [1] Markovskaya D.V., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu., Kozlova E.A. // Chem. Enj. J. 2015. № 262. С. 146-155.
 [2] Majeed I., Amtiaz Nadeema M., Al-Oufi M., Arif Nadeem M., Waterhouse G.I.N., Badshaha A., Metsonc J.B., Idriss H. // Appl. Catal. B-Environ. 2016. № 182. С. 266-276.

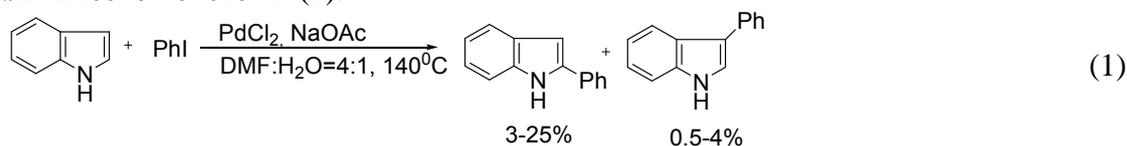
Дифференциальная селективность реакции прямого арилирования гетероароматических соединений по С-Н-связи

Ларина Е.В., Курохтина А.А., Ярош Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф.

Иркутский государственный университет, химический факультет, Иркутск
kurokhtina@chem.isu.ru

Реакции так называемого прямого арилирования ароматических и гетероароматических соединений по С-Н-связи с образованием новых С-С-связей представляют собой чрезвычайно перспективное направление в области тонкого органического синтеза [1]. Появление этого семейства реакций обусловлено развитием методологии популярной в последние десятилетия области исследований реакций кросс-сочетания. Огромным преимуществом реакций прямого арилирования является отсутствие необходимости предварительного введения каких-либо функциональных групп (бор-, магни-, цинксодержащих) в молекулу субстрата. Несмотря на значительное внимание исследователей к синтетическим возможностям этих реакций, на сегодняшний день исследованиям механизма протекания процессов этого семейства посвящено довольно небольшое число работ. Закономерным результатом этого является наличие противоречивых мнений о деталях механизма этого процесса. Так, исследования, направленные на различение гомогенного и гетерогенного механизмов катализа в реакции арилирования гетероароматических соединений, в которых в основном используются различные тесты реакций на гомогенность-гетерогенность, приводят к прямо противоположным выводам [2].

Для исследования природы истинного катализатора (гомогенный или гетерогенный) были изучены закономерности дифференциальной селективности реакции арилирования индола иодбензолом в присутствии «безлигандной» каталитической системы (1).



Нами было проведено исследование дифференциальной селективности реакции образования 2- и 3-фенилиндола (1) в условиях, влияющих на распределение палладия между растворенными и твердыми формами [3]. Установлено, что дифференциальная селективность реакции арилирования индола иодбензолом оказывается чувствительной к природе использованного предшественника катализатора - растворимого в условиях реакции (PdCl_2) и нерастворимого (Pd/C), а также его количеству. Поскольку, согласно общепринятым представлениям [3], в условиях «безлигандного» катализа при использовании растворимых и нерастворимых предшественников катализатора образуются молекулярные комплексы палладия одинаковой природы, изменение дифференциальной селективности реакции указывает на значимый вклад гетерогенного катализа в конверсию субстрата.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-29-10731).

Литература:

- [1] Cano R., Schmidt A. F., McGlacken G. P. // Chem. Sci. 2015. V. 6. P. 5338.
 [2] Reay A.J., Fairlamb I.J.S. // Chem. Commun. 2015. V. 51. P. 16289.
 [3] Schmidt A.F., Al-Halalqa A., Smirnov V.V. // Synlett. 2006. N. 18. P. 2861.

**Кинетические закономерности жидкофазной гидрогенизации
4-нитроанилина и азобензола на нанесенных палладиевых
катализаторах в водных растворах 2-пропанола с добавками
кислоты и основания**

Латыпова А.Р., Курсин М.Е., Лефедова О.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
arl@isuct.ru

Жидкофазная гидрогенизация замещенных нитробензолов представляет собой энергоемкую, малоотходную технологию получения аминов различного строения. Создание новых высокоэффективных каталитических систем возможно за счет оптимизации традиционных каталитических систем, так и создания новых. Для проведения жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов предлагаются к использованию скелетный никель, металлы-катализаторы платиновой группы, нанесенные на различные подложки, а также широкий спектр органических и водно-органических растворителей.

Цель работы – определение влияния характеристик нанесенных палладиевых катализаторов, в том числе и носителя, а также состава растворителя на кинетические закономерности гидрогенизации 4-нитроанилина (НА) и азобензола (АБ) в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава, в том числе с добавками уксусной кислоты (0.01М) или гидроксида натрия (0.01М). В качестве катализаторов были использованы палладиевые катализаторы, нанесенные на различные углеродные материалы, в частности, 4% Pd/C_{АРД}, 4% Pd/C_{Сибунит} и 2% Pd/C_{Norit}.

Кинетику жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина и азобензола изучали статическим методом в термостатируемом реакторе при постоянном давлении водорода с интенсивным перемешиванием жидкой фазы (3000 об/мин.), с непрерывной подачей водорода в систему. Данные условия проведения эксперимента обеспечивали исключение влияния внешнего массопереноса на наблюдаемые скорости реакции и их определение с высокой надежностью.

Условия проведения эксперимента были выбраны таким образом, что обеспечивали превращение нитро- и азогруппы исходных соединений по гидрогенизационному механизму и отвечали стехиометрии, поэтому наблюдаемые константы скорости реакции отвечали объективной кинетической характеристике изучаемых реакций. Наблюдаемые константы скорости гидрогенизации НА и АБ рассчитывали по данным волюмометрических измерений количеств поглощенного водорода в ходе реакции, которые приведены в таблице.

На рисунке (а, б, в) приведены зависимости количеств поглощенного водорода в ходе гидрогенизации НА для различных образцов палладиевых катализаторов и различных составов растворителя, а для АБ – в водном растворе 2-пропанола без добавок. При гидрировании НА на 2% Pd/C_{Norit} введение добавок уксусной кислоты и гидроксида натрия не привело к заметным изменениям в наблюдаемых скоростях реакции. Тогда как на катализаторах: 4% Pd/C_{АРД} и 4% Pd/C_{Сибунит} введение щелочи привело к падению скорости более чем в 3 раза.

Более неоднозначная ситуация наблюдается при введении добавки кислоты. Так на катализаторе 4% Pd/C_{АРД} скорость реакции, аналогично как и на 2% Pd/C_{Norit}, не изменилась, а на катализаторе 4% Pd/C_{Сибунит} ее значение снизилось практически в 2 раза. Кинетика гидрирования АБ на всех трех образцах катализаторов показала, что наилучшими носителями являются такие углеродные материалы как сибунит и Norit.

СДш-12

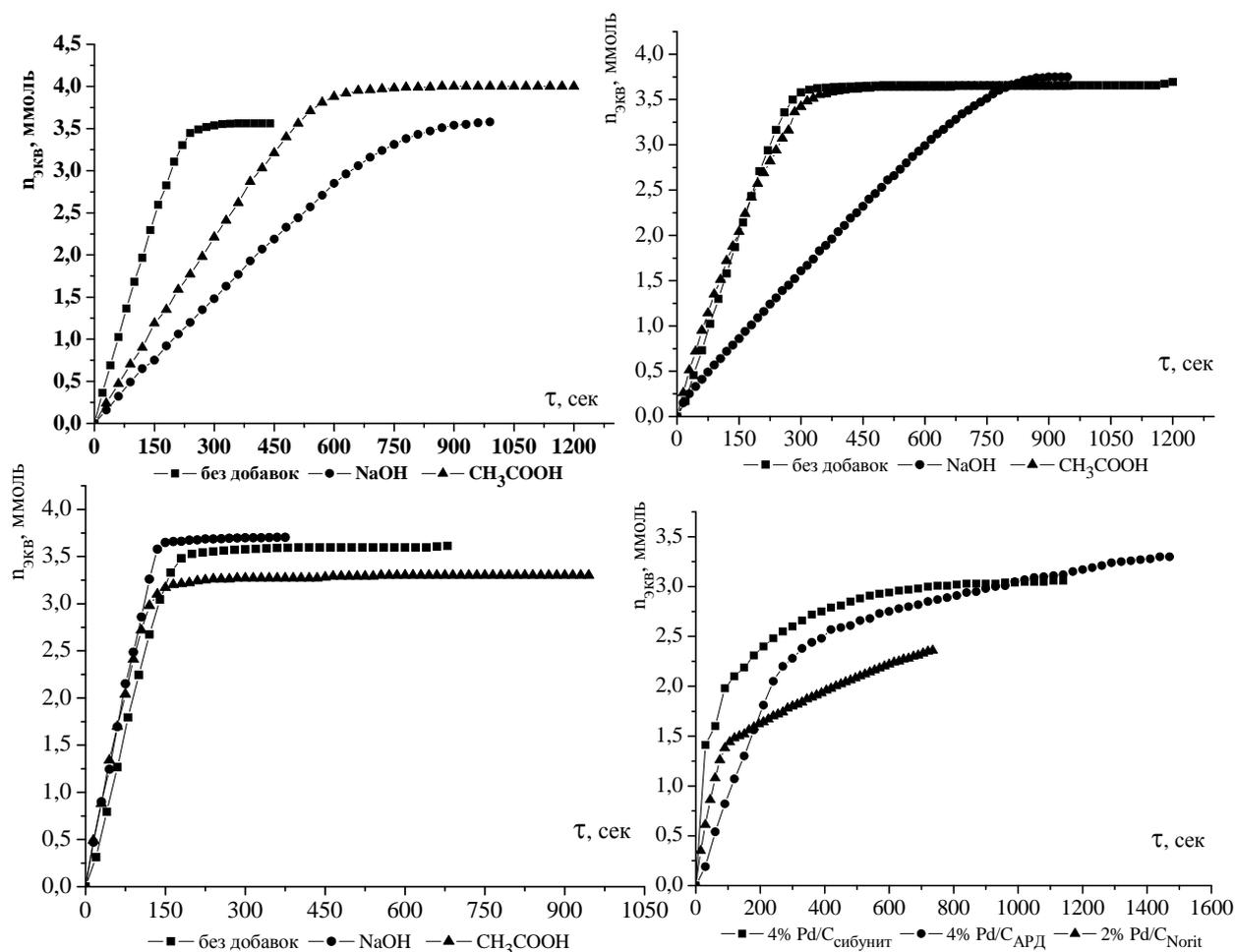


Рисунок. Кривые поглощения водорода при гидрогенизации НА (а-в) и АБ (г) в водных растворах 2-пропанола на катализаторах: 4% Pd/C_{сибунит} (а), 4% Pd/C_{АРД} (б) и 2% Pd/C_{Norit} (в). T=298K, m_{НА} или АБ=0.5±0,03 г, m_{кат}=0.3±0,03 г.

Таблица. Наблюдаемые константы скорости реакции по водороду при гидрогенизации 4-нитроанилина и азобензола

Катализатор	Растворитель	k (H ₂) · 10 ⁻⁵ моль/(с·г)
4-нитроанилин		
4% Pd/C _{сибунит}	2-пропанол-вода	4.64±0.03
	2-пропанол-вода-CH ₃ COOH	2.30±0.03
	2-пропанол-вода-NaOH	1.30±0.03
4% Pd/C _{АРД}	2-пропанол-вода	3.60±0.03
	2-пропанол-вода-CH ₃ COOH	3.60±0.03
	2-пропанол-вода-NaOH	1.30±0.03
2% Pd/C _{Norit}	2-пропанол-вода	8.64±0.03
	2-пропанол-вода-CH ₃ COOH	8.64±0.03
	2-пропанол-вода-NaOH	8.64±0.03
Азобензол		
4% Pd/C _{сибунит}	2-пропанол-вода	8.86±0.03
4% Pd/C _{АРД}		2.94±0.03
2% Pd/C _{Norit}		6.00±0.03

Влияние модификации поверхности углеродного материала гетероатомами на его электрохимические свойства

Мальцева Н.В.¹, Головин В.А.^{1,2}, Чикунова Ю.О.^{1,2}, Грибов Е.Н.^{1,2}

1 - *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 – *Новосибирский государственный университет, НГУ, Новосибирск*

maltseva.n.v@catalysis.ru

Решение энергетических проблем является одной из приоритетных задач развития государства, которая может быть достигнута с помощью разработки альтернативных источников энергии и эффективных систем ее хранения. В качестве альтернативных источников энергии широкое применение получили топливные элементы (ТЭ). В настоящее время, многие компании видят целесообразным использование топливных элементов в качестве источников энергии для электродвигателя, который способен заменить двигатель внутреннего сгорания в автомобилях (например, Toyota Mirai). А хорошим дополнением к аккумуляторам, в будущем, могут стать суперконденсаторы. И ТЭ, и суперконденсаторы представляют собой два электрода помещенные в электролит. В суперконденсаторе, в отличие от ТЭ, имеется разделитель, а заряд накапливается на поверхности электрода в двойном электрическом слое (ДЭС). В ТЭ осуществляется преобразование энергии химической реакции в электрическую. В качестве электродов для таких систем широко используются углеродные материалы (УМ) с развитой системой пор. Основной проблемой ТЭ является низкая коррозионная стойкость Pt/C катализаторов, входящих в его состав. Быстрая деградация катализаторов вызвана агрессивными условиями в ячейке, которые возникают из-за одновременного присутствия кислорода (воздуха) и водорода в анодном отделении, при запуске и/или остановке двигателя, при этом значение потенциала на катоде может возрастать до 1,5 В [1]. При таком потенциале происходит электрохимическое окисление углеродного носителя, что приводит к снижению срока службы ТЭ. Поэтому исследование коррозионной стойкости УМ для платиновых катализаторов является необходимым условием для дальнейшего улучшения технологии ТЭ. В случае использования УМ как электрода суперконденсатора, он должен иметь значительную электрическую емкость. В настоящее время учеными была достигнута емкость порядка 100-200 Ф/г в водном электролите на электродах с активированным углем [2]. Это соответствует удельной энергии 20-40 Вт*ч/кг при напряжении 1,2 В. Такая энергия существенно ниже, чем удельная энергия для аккумуляторов. Таким образом, повышение удельной энергии суперконденсаторов, за счет увеличения емкостных свойств материала является актуальной задачей на данный момент.

В данной работе проведено исследование серии носителей на основе высокоповерхностной сажи Ketjen Black ES 600 DJ, модифицированной различными гетероатомами (С, О, и др.). Коррозионная стабильность УМ изучалась в ускоренных циклах “Старт-Стоп” в диапазоне потенциалов 1 – 1,5 В ОБЭ с использованием 0,1 М HClO₄ в качестве электролита. Для выявления изменения поверхностных свойств в процессе окисления применен набор электрохимических методов, включающих в себя методы циклической вольтамперометрии с варьируемой скоростью развертки и хронопотенциометрии при постоянном токе. Полученные носители охарактеризованы набором физико-химических методов таких как: низкотемпературная адсорбция азота, рентгеновская электронная спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия.

На основании данных циклической вольтамперометрии и хронопотенциометрии предложен метод оценки стабильности и рассчитана емкость представленных образцов. Также в работе было показано, что использование достаточно простого метода

СДш-13

электрохимической активации позволяет значительно (~ в 3 раза) повысить электрохимическую емкость УМ. В работе обсуждается влияние модификации УМ гетероатомами, на изменение поверхностных электрохимических свойств в процессе “Старт-Стоп” циклирования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-00276.

Литература:

- [1] Young A.P., Stamper J., Gyenge E. Characterizing the structural degradation in a PEMFC cathod catalyst layer: carbon corrosion // Journal of electrochemical society – 2009 – V. 156 – P. 913 – 922.
- [2] Fernández J, Morishita T, Toyoda M. Performance of mesoporous carbons derived from poly(vinylalcohol) in electrochemical capacitors. J

Синтез Фишера-Тропша для получения жидких углеводородов

Гавриленко А.В.¹, Степачёва А.А.¹, Маркова М.Е.², Молчанов В.П.¹, Сульман М.Г.¹,
Сульман Э.М.¹

1 - Тверской государственный технический университет, Тверь

2 - Тверской государственный университет, Тверь

sulman@online.tver.ru

Синтез углеводородов из оксидов углерода и водорода – один из наиболее изучаемых в настоящее время процессов. Процесс Фишера-Тропша позволяет получать широкий спектр газообразных, жидких и твердых продуктов [1]. Современные исследования направлены, в основном, на получение жидких углеводородов бензинового ряда с высоким выходом желаемых продуктов. Оценка литературных данных показывает, что синтез Фишера-Тропша – трехфазный процесс, в котором участвуют синтез-газ, газообразные углеводороды, жидкие углеводороды и твердый катализатор. Причем на первоначальном этапе в системе присутствуют лишь две фазы – газовая и твердая [2]. Проведение процесса в жидкой фазе высококипящего инертного растворителя позволит контролировать стадию роста цепи за счет снижения растворимости СО, а так же снизить вероятность образование побочных кислородсодержащих продуктов и предотвратить реакцию конверсии водяного пара, являющуюся основным нежелательным процессом.

Известно, что синтез Фишера-Тропша является кинетически контролируемым процессом, и на распределение продуктов оказывают влияние природа катализатора и условия синтеза [3]. Эффективность действия катализатора в синтезе Фишера-Тропша в большей степени зависит от характера адсорбции монооксида углерода, величина которой больше адсорбции водорода. При этом СО одинаково сорбируется как на восстановленной, так и на окисленной форме металла-катализатора [3].

Катализаторами процесса Фишера-Тропша являются металлы VIII группы, наиболее активные: Ru, Co, Fe, Ni. Для увеличения поверхности их часто наносят на пористые носители, такие как силикагель и глинозём. В промышленности широко применяются только Fe и Co [4].

В данной работе использовались кобальтсодержащие катализаторы на основе оксида кремния синтезированные с использованием субкритической воды (Н₂О) и субкритического изопропанола (ИПС). Синтез катализаторов проводился в реакторе высокого давления PARR-4307 (Parr Instrument, USA). В реактор вносили 1 г оксида кремния, хлорид кобальта в расчете 10% (масс.) кобальта и 0.1 г гидрокарбоната натрия (в качестве восстанавливающего агента) в 30 мл растворителя (вода или изопропиловый спирт). Процесс проводили при рабочем давлении азота 4.0 МПа и температуре 200 °С. Время проведения синтеза составляло 1 час. После окончания процесса катализатор отфильтровывали, промывали используемым растворителем и сушили при температуре 70 °С. Для сравнения был также синтезирован кобальтсодержащий катализатор методом пропитки [5] в этиленгликоле (ЭГ). Синтезированные катализаторы характеризовали с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота и рентенофотоэлектронной спектроскопии.

Тестирование катализаторов в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша проводилось в стальном реакторе PARR-4307 (Parr Instrument, USA) в присутствии додекана в качестве растворителя. В качестве синтез-газа использовалась смесь СО и Н₂ в объемном соотношении 1:6. Температура проведения процесса составляла 200 °С, общее давление в реакторе – 2 МПа. Жидкая фаза анализировалась методом газовой хроматографии масс-спектрометрии с помощью газового хроматографа GC-2010 и

СДш-14

масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония). Состав жидкой фазы представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Состав жидкой фазы синтеза Фишера-Тропша

Катализатор	Содержание, %				
	Пентан	Гексан	Гептан	Бензол	Циклогексан
Co/SiO ₂ (H ₂ O)	0.4	54.6	39.2	4.1	1.7
Co/SiO ₂ (ИПС)	3.0	75.4	15.9	-	5.7
Co/SiO ₂ (ЭГ)	0.7	49.4	15.3	12.8	21.8

Как видно из Таблицы 1, синтезированные катализаторы обладают высокой эффективностью в процессе получения жидких углеводородов C₅-C₇, причем в случае катализатора Co/SiO₂ (ИПС) селективность сдвигается в сторону C₅-C₆ углеводородов, тогда как катализатор Co/SiO₂ (ЭГ) проявил достаточно высокую селективность к ароматическим и циклическим углеводородам.

Литература:

- [1] Крылова А.Ю. Козюков Е.А. // Газохимия. . 2008. № 1. С. 65.
- [2] Малолетнев А С. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LI. № 6. С. 44.
- [3] Лapidус А.Л., Крылова А.Ю. // Журнал Всероссийского Химического Общества. 2000. С. 43.
- [4] Anderson R.B., Friedel R.A., Storch H.H.// J. Chem. Phys. 1951. V. 19. P. 313.
- [5] Yu W., Zhou C., Fan Y., Lou C., Tong D., Fang M. // Indian J. of Chemistry. 2009. Vol. 48A. P. 946.

Квантово-химическое исследование взаимодействия кластеров золота, стабилизированных лигандами, с кислородом

Никитина Н.А., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
nnikitina1719@gmail.com

Кластеры золота, стабилизированные тиолатными лигандами, благодаря своей структуре и уникальным физико-химическим свойствам находят широкое применение во многих областях, включая катализ. Данные кластеры образованы высокосимметричным ядром и защищающее его различные по размеру скрепочные фрагменты. Тиолатные лиганды, обладающие электроноакцепторными свойствами, способствуют сдвигу центра электронной плотности d-уровней золота в кластере ближе к уровню Ферми. Это может являться причиной каталитической активности. Различные по составу кластеры являются катализаторами реакций окисления и гидрирования. До конца неизученным остается вопрос механизм взаимодействия кластеров золота, стабилизированных лигандами с кислородом.

Для того чтобы правильно определить активные центры кластера золота, необходимо точно установить структуру данного соединения. Для этой цели нужно подобрать метод, который будет успешно описывать все взаимодействия в кластерах. Этот метод должен правильно описывать связь между атомами золота в ядре, аурофильное взаимодействие между атомами золота ядра и оболочки, а также нековалентное взаимодействие в оболочке. Было проведено тестирование, включающее расчет равновесных межатомных расстояний и энергии диссоциации Au₂, AuS, димерных циклических молекул [(AuSCH₃)₄]₂ с помощью неэмпирических квантово-химических методов (MP2, CCSD, CCSD(T), DFT) при использовании псевдопотенциала SBKJС в программах NWChem и PRIRODA. Показано, что среди 30 функционалов наиболее точно описывают Au–Au и Au–S взаимодействия следующие методы: PW91, BP86, TPSS, TPSSh, SVWN5 и PBE96, а для описания ковалентных и нековалентных взаимодействий в циклических фрагментах (AuSCH₃)₄ рекомендованы функционалы SVWN5 и TPSS+D3, PBE96+D3. Далее было исследовано строение и свойства кластеров²Au₂₀(SCH₃)₁₆. Были рассчитаны энергии различных изомеров кластеров, различающихся составом ядра и скрепочных оболочек; структура наиболее стабильного изомера совпала с данными РСА².

Выбранным методом были также теоретически исследованы электронные свойства Au₂₀(SCH₃)₁₆, включая вертикальные и адиабатические сродство к электрону и потенциал ионизации. Полученные величины потенциала ионизации характеризуются невысокими значениями, что говорит о том, что данные соединения способны вступать в реакцию окисления. Адсорбция кислорода на поверхности кластера является выгодным процессом, образуется супероксидный комплекс. Было изучено 4 возможных канала взаимодействия кластеров золота с O₂, так как в состав кластера входят различные фрагменты (октамерное кольцо (Au–SCH₃)₈, скрепочные фрагменты –SCH₃–(Au–SCH₃)₃– и –SCH₃–(Au–SCH₃)–).

Работа поддержана грантом Ведущей Научной школы РФ НШ-8845.2016.3.

Литература:

- [1] Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. // Успехи химии. 2015. № 11. С.1114.
 [2] Zeng C., Liu C., Chen Y., Rosi N.L., Jin R. // J. Am. Chem. Soc. 2014 № 136. P. 11922.

Композитный катализатор для синтеза компонентов моторных топлив из СО и Н₂

Салиев А.Н., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Зубков И.Н., Соромотин В.Н.

Южно-Российский государственный политехнический университет (Новочеркасский политехнический институт) имени М.И. Платова, Новочеркасск

anex1988@mail.ru

В настоящее время все более актуальным становится вопрос об альтернативном способе получения ценных химических веществ из ненефтяного сырья (уголь, природный газ и т.д.). В ряде стран уже реализована технология промышленного производства синтетических углеводородов по методу Фишера-Тропша (ФТ-синтез) [1]. Широкое применение нашли кобальтовые катализаторы, как наиболее селективные системы синтеза длинноцепочечных алканов линейного строения. Для получения моторных топлив эти углеводороды необходимо подвергать гидрооблагораживанию (крекинг, изомеризация и т.д.). Представляет научный и практический интерес совмещение стадии синтеза и гидрооблагораживания – однореакторный синтез [2]. Это возможно при использовании бифункциональных катализаторов, включающих в себя обе функции. Для создания подобных каталитических систем в качестве сокатализатора крекинга и изомеризации используют цеолиты типа ZSM-5, HY, H β , HMOR и др.

Цель данной работы – разработка композитного цеолитсодержащего катализатора синтеза компонентов моторных топлив из СО и Н₂.

Композитный катализатор был приготовлен на основе катализатора синтеза длинноцепочечных углеводородов Co-Al₂O₃/SiO₂ [3] путем смешения с цеолитом HZSM-5 (ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов»). В качестве связующего компонента использовали бемит марки ТН 80 (Sasol). Методика приготовления композитного катализатора описана в работе [4].

Результаты исследования физико-химических и каталитических характеристик композитного катализатора и катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂, представлены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Физико-химические свойства катализаторов

Катализатор	Массовая доля Со, %	Насыпная плотность, г/см ³	Прочность на раздавливание, МПа	Удельная поверхность, м ² /г
Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂	20,8	0,67	1,6	239
[Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂]/HZSM-5	7,2	0,65	1,8	246

Активность и селективность катализаторов изучали в проточном реакторе при давлении 2,0 МПа, объемной скорости газа 1000 ч⁻¹. Соотношение Н₂/СО в синтез-газе равно 2. Объем загружаемого катализатора с размером гранул 2-3 мм составлял 10 см³, катализатор разбавляли кварцевой крошкой (20 см³) того же гранулометрического состава. Длительность каждого опыта не менее 50 часов. Методика эксперимента описана в работе [4]. Анализ состава газофазных и жидких продуктов выполняли на хроматографах «Кристалл 5000», Agilent GC 7890 с масс-селективным детектором MSD 5975С.

Таблица 2. Каталитические свойства катализаторов

Катализатор	X _{СО} , %	Т, °С	Селективность, %				G _{С5+} , кг/(м ³ ·ч)
			СН ₄	С ₂ -С ₄	С ₅₊	СО ₂	
Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂	76,2	225	16,1	10,4	72,1	1,4	114,9
[Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂]/HZSM-5	75,6	240	18,7	11,9	67,1	2,3	107,6

СДш-16

Жидкофазные продукты ФТ-синтеза, полученные в ходе каталитических испытаний, были подвергнуты фракционной разгонке, данные по фракционированию представлены в таблице 3. Для композитного катализатора было получено молекулярно-массовое распределение углеводородов (см. рисунок).

Таблица 3. Фракционный состав углеводородов

Катализатор	Массовая доля, %		
	н.к.-180 °С	180-330 °С	> 330 °С
Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂	27,5	44,0	28,5
[Co-Al ₂ O ₃ /SiO ₂]/HZSM-5	58,2	35,1	6,7

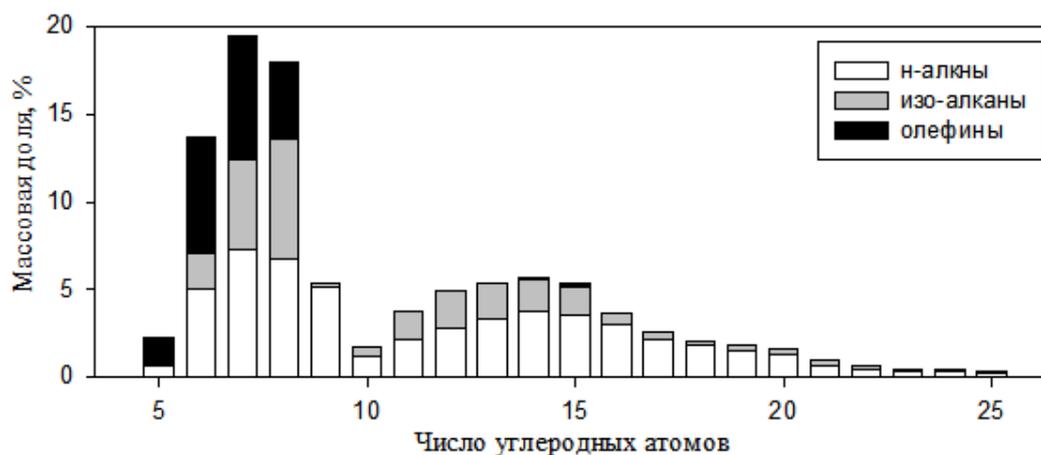


Рисунок – Молекулярно-массовое распределение продуктов синтеза для катализатора [Co-Al₂O₃/SiO₂]/HZSM-5

В полученной бензиновой фракции углеводородов полностью отсутствуют ароматические соединения, а содержание *изо*-алканов – желательного компонента бензинов – составляет около 25%, отношение *н/изо* для алканов равно 1,75. Значительная часть дизельной фракции (около 70%) состоит из алканов нормального строения, которые обеспечивают высокое цетановое число. Присутствие *изо*-алканов (около 30%) способствует снижению температуры помутнения дизельного топлива. Октановое число бензиновой и цетановое число дизельной фракций углеводородов, определенные на анализаторе качества нефтепродуктов SHATOX SX-300, равны 92 и 48, соответственно.

Таким образом, установлено, что введение в состав катализатора Co-Al₂O₃/SiO₂ цеолита HZSM-5 в качестве сокатализатора крекинга и изомеризации позволяет селективно получать бензиновые и дизельные фракции углеводородов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-23-00078) с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Выражаем благодарность ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов» за предоставленные образцы цеолита HZSM-5 и компании Sasol Germany GmbH в лице Александра Мальшева за образцы бемита.

Литература:

- [1] Хасин А.А. // Газохимия. 2008. №2. С. 28-36.
- [2] Алхимов С.А., Григорьев Д.А., Михайлов М.Н. // Катализ в химической и нефтехимической промышленности. 2013. №4. С. 16-20.
- [3] Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I. and all // Catalysis Today. 2016. In Press.
- [4] Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б. и др. // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: технические науки. 2016. №3. С. 92-99.

Полимер-полимерные смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена с сополимерами этилен/гексен-1, полученные на гомогенном металлоценовом катализаторе

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва
star2004i341@rambler.ru

Цель работы заключалась в получении в процессе каталитической полимеризации олефинов полимер-полимерных смесей на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и сополимеров этилен/гексен-1 (СЭГ) при широком варьировании состава СЭГ и его количества в смеси. Выявление связи между морфологией и комплексом свойств СВМПЭ/СЭГ в зависимости от состава фракции СЭГ и ее соотношении в смеси.

Синтез СВМПЭ/СЭГ осуществлялся путем проведения двухстадийных последовательных процессов гомополимеризации этилена и его сополимеризации с гексеном-1 на гомогенном цирконоценовом катализаторе $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Проведенное сравнение составов и молекулярно-массовых характеристик СЭГ (рис. 1 а) синтезированных в одностадийной сополимеризации и на стадии сополимеризации в последовательных процессах при одинаковых условиях, показало, что предварительная стадия полимеризации этилена не оказывает влияния на свойства вводимых в СВМПЭ сополимеров. Получены 4 серии смесей СВМПЭ со статистическими СЭГ различного состава 3,11,19 и 37 мол.% гексена-1. Далее они обозначаются как СЭГ-1, СЭГ-2, СЭГ-3, СЭГ-4. Количество сополимерной фракции в смеси составляло от 6 до 40 масс.%. Изучены молекулярно-массовые характеристики, морфология (температура плавления, степень кристалличности, плотность, толщина ламелей и аморфных прослоек), деформационно-прочностные, динамические механические свойства и ПТР полимер-полимерных смесей СВМПЭ в зависимости от содержания и состава фракции СЭГ.

Методом ГПХ показано, что введение СЭГ в СВМПЭ приводит к уширению кривых молекулярно-массового распределения. В случае композиций с 30 мас.% СЭГ наблюдается ярко выраженная бимодальность кривых (рис.1)

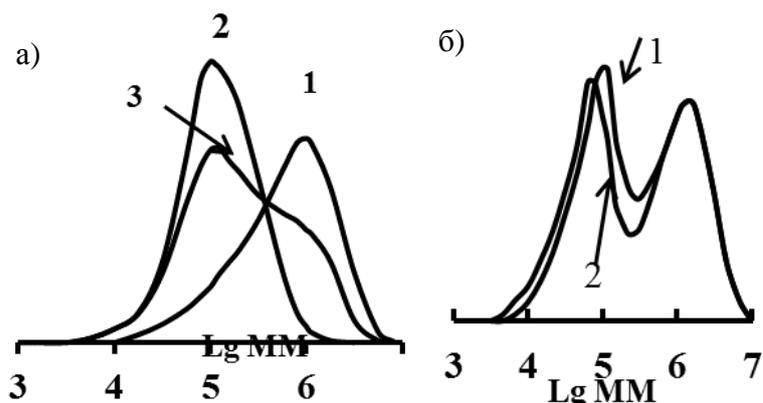


Рис.1 Кривые ММР для СВМПЭ/СЭГ разного состава мас.%/мас.% :

а: 1- СВМПЭ; 2 - СЭГ-2; 3- СВМПЭ/СЭГ-2, 64,2/35,8;

б: 1 - СВМПЭ/СЭГ-3, 69,5/30,5; 2- СВМПЭ/СЭГ-4,68,5/31,5

Методом ДСК показано, что для всех насцентных композиций СВМПЭ/СЭГ включающих СЭГ-1, СЭГ-2, СЭГ-3, СЭГ-4, за исключением СВМПЭ/СЭГ-1 двух

составов, наблюдаются единичные пики плавления на кривых ДСК и происходит снижение температуры плавления полиэтиленовой составляющей смеси с увеличением содержания сополимерной фракции. Это означает, что компоненты смесей склонны к сокристаллизации непосредственно в синтезе. При обогащении смесей модифицирующим сополимером наблюдается уменьшение степени кристалличности и толщин ламелей, посчитанных из данных ДСК по приближенному уравнению Томсона-Гиббса, а также определенных методом РСА. Показано, что изменение надмолекулярной структуры материала при введении в СВМПЭ сополимеров оказывает воздействие на его физико-механические свойства, в частности на релаксационные процессы.

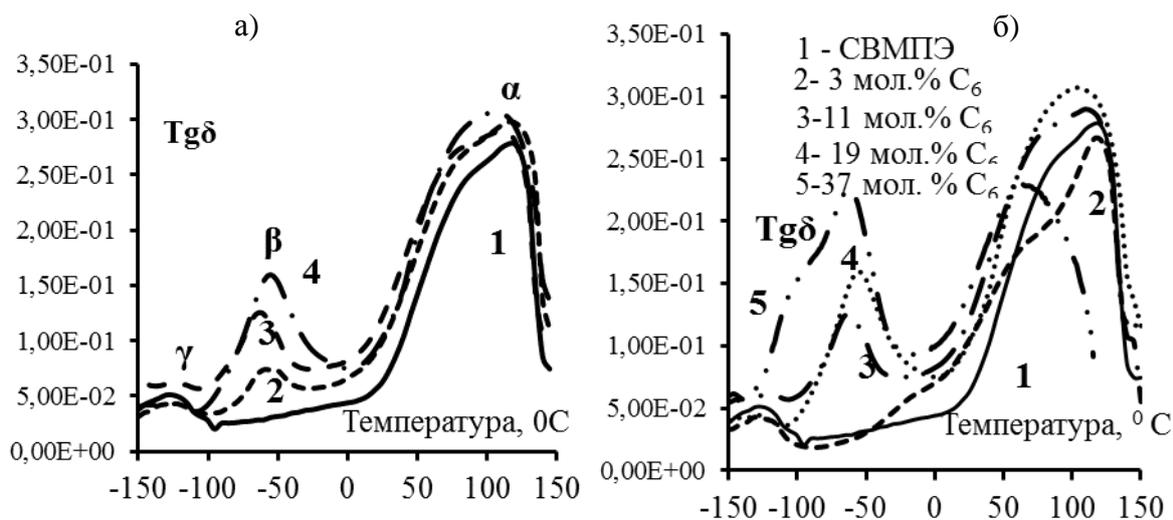


Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg } \delta$ для СВМПЭ/СЭГ-3 с различным содержанием СЭГ (а) и РС с ~30 мас.% СЭГ различного состава (б).
 а – содержание СЭГ в смеси, мас. %: 1 – 0; 2 – 9,3; 3 – 17,5; 4 – 30,5.
 б: 1 – СВМПЭ; 2 – СВМПЭ/СЭГ-1; 3 – СВМПЭ/СЭГ-2; 4 – СВМПЭ/СЭГ-3; 5 – СВМПЭ/СЭГ-4

Методом ДМА показано, что по мере увеличения содержания сополимерной фракции интенсивность β перехода увеличивается (Рис 2.а), а его положение как и положение α и γ переходов практически не меняется. По мере увеличения разветвленности фракции СЭГ, т.е. обогащения ее гексеном-1 интенсивность β перехода, связанного с движениями в аморфных областях материала возрастает, а его температура снижается с -15 до -65°C . Также сдвигается положение α -перехода от 120 до 105°C , что отражает снижение температуры плавления кристаллической части СВМПЭ/СЭГ и согласуется с данными ДСК. Изучение деформационно-прочностных свойств синтезированных полимер-полимерных смесей СВМПЭ/СЭГ показало, что они зависят не только от содержания СЭГ в смеси, но и от его состава. При увеличении количества сополимерной фракции с высоким содержанием гексена-1 изменяется характер кривых напряжение-деформация СВМПЭ/СЭГ, кривые приобретают вид, типичный для эластомеров. Введение СЭГ приводит к некоторому снижению модуля упругости и прочностных характеристик полученных материалов. Однако ряд материалов сохраняет достаточно высокие прочные свойства и обладает повышенными пластическими свойствами. Установлено, что модификация СВМПЭ сополимерами приводит к повышению ПТР композиций, причем смеси включающие приблизительно 30 мас.% СЭГ-2, СЭГ-3, СЭГ-4 текут при нагрузке 2,16 кг. Баланс между прочностными и реологическими свойствами можно достичь, меняя разветвленность фракции СЭГ и ее количество в синтезированной смеси.

Катализаторы гидроочистки дизельного топлива на алюмосиликатных носителях: выбор типа псевдобемита в качестве связующего

Надеина К.А., Климов О.В., Столярова Е.А., Ватутина Ю.В., Герасимов Е.Ю.,
Просви́рин И.П., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
sea@catalysis.ru

Для увеличения активности катализаторов в гидроочистке дизельного топлива используют носители на основе аморфных алюмосиликатов. Однако такие носители обладают низкой способностью к формованию, поэтому для получения носителя с оптимальными прочностными характеристиками необходимы добавки связующего компонента.

Данная работа посвящена изучению свойств носителей на основе аморфного алюмосиликата (ASA), с использованием в качестве связующего порошков гидроксида алюминия различных марок.

Для приготовления носителей использовали порошок аморфного алюмосиликата (ASA) с соотношением $Si/Al = 0,9$ и коммерчески-доступные порошки пластинчатой морфологии Pural SB, TH-60, TM-70 (Sasol, Германия) и игольчатый ИСХЗК (Ишимбай, Россия). Доля ASA и Al_2O_3 в носителе составляла по 50% масс. Также был приготовлен образец на основе ASA без добавления связующего. Катализаторы готовились пропиткой по влагоемкости так, чтобы получить $3,0 \pm 0,2\%$ Co и $11,0 \pm 0,5\%$ Mo в готовом катализаторе, в качестве предшественника активного компонента использовали $[CoL_2]_x[Mo_4(C_6H_5O_7)_2O_{11}]$, где $L=NH_3$ или H_2O [1]. Образцы высушили при $120^\circ C$, после чего часть из них прокалили при $550^\circ C$ в течение 4 часов. После газофазного сульфидирования образцы были испытаны в гидроочистке модельной смеси, содержащей 2% дибензотиофена в декалине. Условия испытаний: давление 3,5 Мпа, $300^\circ C$, скорость подачи сырья 12 ч^{-1} , отношение $H_2/\text{сырье}$ 150. Продукты реакции были проанализированы с помощью газовой хроматографии. Образцы носителей и катализаторов были проанализированы с помощью методов элементного анализа, просвечивающей электронной спектроскопии (ПЭМ), адсорбции азота и рентгеновской фото-электронной спектроскопии (РФЭС).

Согласно данным ПЭМ морфология частиц $\gamma-Al_2O_3$ в составе композитных носителей повторяет морфологию частиц исходных псевдобемитов, то же происходит с частицами ASA. На микрофотографиях катализаторов видны частицы сульфидного активного компонента, который неравномерно распределен на поверхности носителя. Частицы активного компонента обнаружены преимущественно на $\gamma-Al_2O_3$, однако часть активного компонента наблюдалась в зоне смешения $\gamma-Al_2O_3$ и ASA. При переходе от высушенного к прокаленному образцу возрастает среднее число слоев в пакете (с $1,5 \pm 0,1$ до $1,9 \pm 0,1$) и средняя длина пакета активного компонента (с 25 ± 2 до $34 \pm 3 \text{ \AA}$). Концентрация видимых сульфидных частиц для всех катализаторов не зависит от сушки или прокалки и определяется только составом носителя.

Текстурные характеристики носителей, приготовленных с использованием различных связующих, складываются из характеристик отдельных их составляющих - $\gamma-Al_2O_3$ и ASA. Носитель ASA-100 имеет удельную поверхность $421 \text{ м}^2/\text{г}$ и объем пор $0,82 \text{ см}^3/\text{г}$. Удельная поверхность носителей со связующим варьируется в пределах $320-350 \text{ м}^2/\text{г}$, для катализаторов значение удельной поверхности находится в пределах $209-227 \text{ м}^2/\text{г}$. Объем пор носителей с различными связующими и катализаторов на их основе составляет $0,66-0,77 \text{ см}^3/\text{г}$ и $0,49-0,60 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно.

При нанесении активного компонента во всех случаях (за исключением ASA-100) наблюдается уменьшение объема пор во всем диапазоне объемов, при этом преимущественно заполняются поры с диаметрами $50-100 \text{ \AA}$. В случае же образца

ASA-100 видно, что большое количество микропор заполняется на стадии нанесения активного компонента, при этом доля мезопор увеличивается.

Согласно данным РФЭС Мо находится на поверхности в форме Mo^{4+} , Mo^{5+} , Mo^{6+} , однако доля каждой из форм на поверхности образцов отличается. Для образцов со связующим преобладает форма Mo^{4+} , в то время как в образце на основе ASA без связующего Мо присутствует в других формах. Прокаливание образца приводит к снижению доли Мо в форме Mo^{4+} и увеличению количества Mo^{6+} для образцов со связующим, но для образцов на ASA-100 прокаливание приводит к увеличению доли Mo^{4+} . Также обнаружено, что в сульфидированных образцах кобальт находится преимущественно в составе CoMoS фазы. Предварительная прокатка катализаторов на носителях со связующим приводит к снижению доли кобальта в форме CoMoS фазы. Для катализатора без связующего после прокатки доля кобальта в форме CoMoS фазы возрастает.

Известно, что основными продуктами гидрогенолиза дибензотиофена (DBT) являются бифенил (BPh), фенилциклогексан (PhCH) и бициклогексан (BCH) [2], но бициклогексан как один из продуктов гидрирования зарегистрирован не был. Результаты тестирования катализаторов в гидроочистке модельного сырья приведены в таблице:

Состав носителя	T, °C	Конверсия DBT, %	$k(\text{HDS}) \times 10^3, \text{c}^{-1}$	Content of PhCH in product, %	Content of BPh in product, %
ASA-PuralSB	120	82.6	9.72	9.39	73.2
	550	76.5	8.81	8.6	67.9
ASA-TH60	120	79.9	8.92	9.40	70.5
	550	71.4	6.96	7.4	64.0
ASA-TM70	120	83.1	9.88	9.77	73.3
	550	76.7	8.09	9.06	67.6
ASA-ISCZC	120	71.0	6.87	7.38	63.6
	550	75.3	7.77	7.87	67.4
ASA-100	120	52.2	4.10	5.18	47.0
	550	61.0	5.23	7.98	53.0

Для катализаторов со связующим больше 60% от всех продуктов составляет бифенил. Содержание на выходе PhCH максимально для образца на основе ASA-TM70-120, обладающего также и наивысшей активностью в гидрогенолизе DBT. Катализаторы с добавлением связующего показали более высокую активность, в сравнении с катализатором на основе ASA. В тоже время, в случае прокаленных в случае катализаторов на основе ASA-PuralSB, ASA-TH60 и ASA-TM70 прокаливание приводит к уменьшению активности катализаторов, тогда как для катализаторов на ASA-ИСХЗК и ASA-100 прокаливание приводит к увеличению активности в гидрообессеривании DBT. Независимо от прокаливании наилучшие результаты в гидроочистке дизельного топлива были получены для катализаторов с бемитами пластинчатой морфологии.

Сделан вывод, что использование пластинчатого псевдобемита в качестве связующего для алюмосиликатных носителей улучшает текстурные характеристики образцов, распределение и тип активного компонента. Такие катализаторы проявляют большую активность в реакциях гидрогенолиза серосодержащих соединений и гидрирования ароматических соединений. Предварительное прокаливание катализатора перед сульфидированием оказывает различное влияние на активность образца в зависимости от типа используемого псевдобемита в носителе.

Литература:

- [1] O.V. Klimov, A.V. Pashigreva, G.A. Bukhtiyarova, S.V. Budukva, M.A. Fedotov, D.I. Kochubey, Y.A. Chesalov, V.I. Zaikovskii, A.S. Noskov // Catal. Today, 150 (2010) 196-206.
 [2] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana // Catal. Today, 153 (2010) 1-68.

Изучение структуры стабилизированных крахмалом гидроксидных коллоидных Mn, Fe, Cu и Co-содержащих катализаторов реакции окисления воды одноэлектронным окислителем

Чикунов А.С.¹, Таран О.П.^{1,2}, Коваль В.В.^{3,4}, Пармон В.Н.^{1,4}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

3 - Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, Новосибирск

4 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск
chikunov@catalysis.ru

Одна из актуальных междисциплинарных проблем современной науки – установление механизма процесса природного фотосинтеза. Несмотря на значительные успехи в идентификации основных молекулярных структур, вовлеченных как в световые, так и в темновые стадии фотосинтеза, механизм окисления воды кислородвыделяющим комплексом (КВК) фотосистемы II все еще остается не выясненным [1, 2]. Выявление всех стадий данного процесса, а также состояний КВК является важным шагом не только к разработке систем искусственного фотосинтеза, но и к пониманию механизма действия многих окислительных ферментов.

Для идентификации ключевых интермедиатов окисления воды, перспективно использование синтетических соединений, моделирующих действие природного КВК в молекулярных системах (Z-схема) [3]. Наибольший интерес для этих целей представляют наноразмерные оксиды/гидроксиды переходных металлов.

Целью настоящей работы явились синтез и установление структуры коллоидных катализаторов на основе гидроксидов Co(III), Mn(III), Fe(III), Cu(II) для проведения реакции окисления воды до молекулярного кислорода комплексом Ru(bpy)₃(ClO₄)₃, а также идентификации ключевых интермедиатов реакции.

Серия стабилизированных коллоидных катализаторов была приготовлена путем гидролиза соответствующего предшественника (Co(CO₃)₂(NH₃)₂, Mn(bpy)Cl₃ Fe(NO₃)₃, Cu(Ac)₂) в присутствии растворенного крахмала [4-5] при вариации таких параметров синтеза как pH, температура, концентрация крахмала и последовательность смешения реагентов. По результатам тестирования катализаторов выбраны оптимальные методики приготовления, позволяющие достичь максимальной каталитической активности. Катализаторы изучены методами ПЭМ, динамического рассеяния света.

Катализаторы ([Co] = 2*10⁻³ М, крахмал 0,05 вес. % и [Fe] = 2*10⁻³ М, крахмал 0,01 вес. %) были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии в свежеприготовленном состоянии и после хранения (7 дней). На снимках наблюдается наличие частиц α-Fe₂O₃ и Co₂O₃ в высокодисперсной форме. Отметим, что при хранении не происходит укрупнения частиц гидроксидов, что свидетельствует о отсутствии процесса коагуляции гидроксидов.

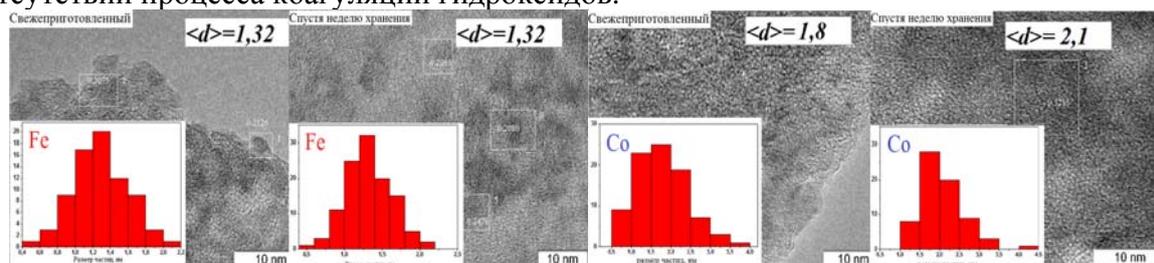


Рис. 1. Слева направо свежеприготовленный [Fe] = 2*10⁻³ М, 0,1 % вес. крахмала, спустя 7 дней хранения, свежеприготовленный [Co] = 2*10⁻³ М, 0,1 % вес. крахмала, после хранения.

Исследование катализаторов (свежеприготовленных и после хранения) методом динамического рассеяния света показало: в растворе крахмала без металлов средний гидродинамический размер частиц составил 9 ± 3 нм и значительно не изменялся в ходе хранения; в составе свежеприготовленного Fe катализатора преобладают частицы размером 26 ± 13 нм, но при хранении происходит укрупнение частиц до 63 ± 5 нм для Fe, и до 62 ± 2 нм для Co. Наиболее вероятно, что наблюдаемый эффект вызван нарастанием «крахмальной шубы» гидроксидных наночастиц.

Для изучения влияния нарастания слоя стабилизирующего крахмала на активность катализаторов были приготовлены по три образца Fe ($2 \cdot 10^{-3}$ М; $0,1 \div 0,01$ % крахмала) и Mn ($2 \cdot 10^{-3}$ М; $0,1 \div 0,016$ % крахмала) содержащих катализаторов с различным количеством стабилизирующего крахмала (0,125 – 1,250 мг крахмала). Активность полученных катализаторов в процессе окисления воды изучали в условиях, отвечающих максимальным выходам кислорода.

Катализатор, % крахмала от веса	Выход кислорода, в % от стехиометрического	
	Свежеприготовленный	Спустя 7 дней
Mn-0,1%	33.4 ± 0.4	32.2 ± 0.4
Mn-0,06%	33.7 ± 0.4	28.1 ± 0.4
Mn-0,02%	45.4 ± 0.2	выпал осадок
Fe-0,1%	63.6 ± 0.4	50.8 ± 0.3
Fe-0,05%	65.2 ± 0.2	57.1 ± 0.2
Fe-0,01%	65.7 ± 0.3	64.6 ± 0.4

Табл. 1. Результаты испытания в реакции окисления воды образцов Fe- и Mn- содержащих катализаторов. $t=25^{\circ}\text{C}$, боратный буфер, $\text{pH}=9,18$, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}]=5 \cdot 10^{-4}$ М, $[\text{Mn}]=10^{-5}$ М / $[\text{Fe}]=10^{-6}$ М.

Основываясь на полученных данных, можно заключить, что количество стабилизирующего крахмала следует выбирать для конкретного металла исходя из его природы. Тот факт, что при хранении катализаторы Mn-0,1% и Fe-0,01% практически не теряют своих каталитических свойств, но при этом результаты DLS свидетельствуют о значительном укрупнении частиц, позволяет заключить, что увеличение крахмальной оболочки не ведет к снижению доступности активных центров для комплекса $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$.

Таким образом, мы полагаем, что полученные коллоидные (микрорегетерогенные) катализаторы имеют следующую общую для всех структуру - наноразмерное ядро катализатора (гидроксид металла со средним размером порядка $1 \sim 2$ нм), окруженное молекулами стабилизирующего крахмала, образующими в водном растворе частицы со средним размером порядка 60 нм. Выявлено, что при хранении катализаторов происходит укрупнение частиц за счет нарастания слоя крахмала, а не за счет коагуляции частиц гидроксидов. Важно отметить, что увеличение крахмального окружения гидроксидного ядра не ведет к ухудшению каталитических свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта 15-29-01275 Российского фонда фундаментальных исследований.

Литература:

- [1] T. A. Faunce, W. Lubitz, A.W.Rutherford. // Energy Environ. Sci. 2013. V. 6, pp. 695.
- [2] K. N. Ferreira, T.M. Iverson, K. Maghlaoui et al. // Science. 2004. V. 303. Iss. 5665, pp. 1831-1838.
- [3] M.M. Najafpour, S. Heidari et al. // BBA - Bioenergetics (2016). doi:10.1016/j.bbabo.2016.11.007
- [4] Елизарова Г.Л., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., Пармон В.Н. // Кинетика и Катализ. - 1994. Т. 35. №3. С. 362-366.
- [5] Пестунова О.П., Елизарова Г.Л., Герасимов О.В., Пармон В.Н. // Кинетика и Катализ. 2000, Т.41, №3, С. 375-385.

Экспрессный способ определения серного ангидрида в портландцементе с использованием элементного CHNS-анализатора

Ворожцов Д.Л.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
Нижний Новгород
dmvorozh@gmail.com*

Портландцемент служит одним из основных строительных материалов и находит обширное применение в строительной индустрии. Одной из ключевых стадий его производства является помол клинкера с гипсом и рядом других добавок [1]. Содержание гипса в цементе влияет как на сроки схватывания, так и на нарастание прочности и равномерность изменения объема.

Контроль содержания серного ангидрида в портландцементе проводится по ГОСТ 5382-91 с использованием гравиметрического, фототурбидиметрического и катионитового методов [1, 2]. Все перечисленные методы анализа требуют проведения предварительной пробоподготовки образцов, связанной с необходимостью перевода в раствор слаборастворимого сульфата кальция. Продолжительность одного анализа может составлять несколько часов, при этом существует риск наличия систематической погрешности из-за неполного перевода пробы в растворимую форму и частичных потерь сульфат-ионов на разных стадиях пробоподготовки.

Таким образом, значительный интерес представляет разработка экспрессной методики определения содержания серного ангидрида в пробах портландцемента для проведения эффективного контроля качества производимой продукции. Предпочтительным является такой способ анализа, который позволил бы обойтись без необходимости перевода пробы в растворимую форму. В полной мере этому условию соответствует CHNS-элементный анализ с использованием приборов последнего поколения.

Сложность CHNS-элементного определения общей серы в пробах, содержащих в своем составе CaSO_4 , заключается в том, что активное разложение этой соли начинается при температурах больших, чем температура окислительной трубки элементного анализатора (1150 °C). Для локального повышения температуры в области разложения пробы может использоваться экзотермическая реакция окисления порошка металла, смешанного с образцом, в токе дозируемого в окислительную трубку кислорода. В случае использования для этой цели олова температура в зоне сгорания пробы достигает 1800 °C [3], что является достаточным для разложения сульфата кальция.

Ранее нами было показано, что элементный анализатор Vario EL Cube (Elementar, Германия) может эффективно применяться для анализа таких сложных объектов, как карбид бора [4]. Среднеквадратичное отклонение результата единичного определения в CHNS режиме, заявленное производителем, составляет не более 0,1% от абсолютной величины. Это позволяет достичь требуемой сходимости результатов элементного определения для подавляющего большинства анализируемых соединений.

Элементный анализ выполняли на CHNS-элементном анализаторе Elementar Analysensysteme (Germany) модели Vario El Cube. Взвешивание проводили на аналитических весах Mettler Toledo XS 205 DU, Switzerland. Все реактивы для исследования имели квалификацию ЧДА, сульфаниламид, используемый в качестве стандартного образца для элементного анализа, стандартизован производителем прибора. Заполнение окислительной трубки анализатора проводили гранулированным оксидом вольфрама (VI), входящим в стандартную комплектацию прибора.

СДш-20

Для оценки полноты разложения сульфата кальция в окислительной трубке элементного анализатора проводили анализ образцов CaSO_4 с использованием фирменной методики Elementar, как указано в экспериментальной части. Сравнение полученных результатов с теоретически рассчитанным содержанием серного ангидрида показало отсутствие статистически значимых систематических погрешностей, что позволяет сделать вывод о возможности использования анализатора Vario EL Cube для определения содержания серного ангидрида в образцах портландцемента.

Аналогичным образом проводили анализ образцов портландцемента, в качестве которых был выбран цемент марок ПЦ 400-Д0 и ПЦ 400-Д20, широко используемых при проведении строительных работ. Было подобрано оптимальное время дозирования кислорода (в течение которого происходило разложение образцов в окислительной трубке) для образцов массой от 6 до 9 мг. Сопоставление найденного значения содержания серного ангидрида с данными арбитражной методики (гравиметрический анализ по ГОСТ 5382-91) показало отсутствие статистически значимой систематической погрешности [5]. Время проведения анализа одного образца не превышает 15 минут.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования ЦКП «Новые материалы и ресурсосберегающие технологии» (ННГУ им. Н.И. Лобачевского, проект RFMEFI59414X0005).

Литература:

- [1] Цементы, бетоны, строительные растворы и сухие смеси: справочник, часть 2 / Под ред. П. Г. Комохова. – С.-Петербург, Профессионал, 2009. – 610 с.
- [2] Книпович Ю. Н., Морачевский Ю. В. Анализ минерального сырья. – Л.: ГХИ, 1959. – 1055 с.
- [3] Website manufacturer: <http://www.elementar.de/en.html>
- [4] Sokolova O. V., Vorozhtsov D. L. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. V. 87. N 11. P. 1640–1643
- [5] Подгузкова М.В., Ворожцов Д.Л.// Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 11. С. 23

**Жидкофазная гидрогенизация соединений, содержащих несколько
реакционных групп**

Калашникова В.А., Хоанг Ань, Филиппов Д.В.

*ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет",
Иваново*

Tsukiko.Sudzuki@mail.ru

Гидрогенизация замещенных нитробензолов представляет большой практический интерес. Но, не смотря на то, что данной проблематике посвящено большое количество работ, к настоящему моменту остается невыясненным вопрос о влиянии природы катализатора и растворителя на закономерности протекания процесса.

В работе изучена гидрогенизация 4-нитро-2'-гидрокси-5'-метилазобензола (4НАБ) на скелетном никеле и палладиевых катализаторах, различающихся природой и свойствами носителя в водных растворах 2-пропанола различного состава, в том числе с добавками основания или кислоты.

Эксперимент проводился при постоянном давлении водорода и температуре 303К в термостатируемом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы и непрерывной подачей водорода. Условия проведения гидрогенизации исключали влияние внешнего массопереноса на скорость реакции. Наблюдаемые скорости реакции рассчитывали по данным волнометрических измерений. Контроль за составом гидрогенизата в ходе реакции осуществлялся хроматографически и спектрофотометрически.

В результате работы получены кинетические параметры гидрогенизации 4НАБ. Установлено, что скорость процесса и вид кинетических кривых сложным образом зависят как от состава растворителя, так и от параметров катализатора и природы носителя.

Кинетика реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетном никеле

Милонова М.В., Шаронов Н.Ю., Немцева М.П.

ФГБОУ ВО "Ивановский государственный химико-технологический университет",
Иваново

Tajson5600@mail.ru

В настоящей работе проведены исследования кинетики реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетном никелевом катализаторе при атмосферном давлении водорода в бинарном растворителе 2-пропанол-вода азеотропного состава. Скелетный никель получали из никель-алюминиевого сплава обработкой гидроксидом натрия по стандартной методике [1]. Реакцию проводили в закрытой системе в нестационарных условиях, а конструкция экспериментальной установки позволяла фиксировать объем поглотившегося в ходе реакции водорода. Опыты проводили с различным количеством вводимого 4-нитроанилина в четырех сериях опытов для установления влияния количества гидрируемого соединения на сохранение катализатором своей активности. Количество вводимого 4-нитроанилина изменялось от 3,49 и до 8,8 ммоль 4-нитроанилина/г Ni, что представляло невысокую нагрузку на катализатор. Результаты кинетических исследований реакции гидрогенизации 4-нитроанилина представлены на рис. 1 и 2.

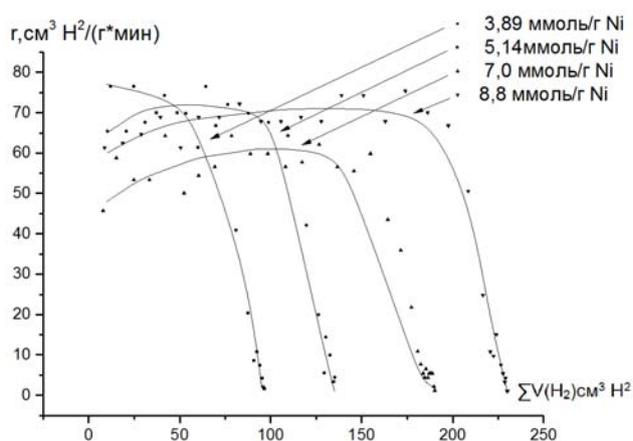


Рис. 1. Зависимость скорости реакции гидрогенизации 4-нитроанилина от количества поглощенного водорода на скелетном никеле в водном растворе 2-пропанола ($x_2=0.68$) при $T=298$ К, $m_{\text{кат}}=0.65$ г.

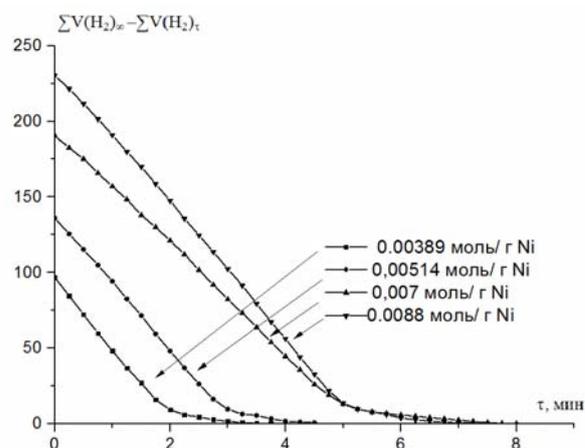


Рис. 2. Кинетические кривые реакции гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетном никеле в линейных координатах реакции нулевого порядка.

Из данных, представленных на рис. 1 и 2, следует, что гидрогенизация 4-нитроанилина протекает по нулевому порядку по гидрируемому соединению, а величина скорости реакции практически не зависит от количества введенного нитросоединения.

На рис. 3 приведена зависимость длительности области нулевого порядка реакции гидрогенизации от количества введенного 4-нитроанилина. Приведенные на рис. 3 результаты позволяют отметить прямопропорциональную зависимость вплоть до количества введенного 4-нитроанилина 7.0 ммоль/г Ni. Дальнейшее увеличение количества нитросоединения не влияет на продолжительность области реакции нулевого порядка.

СДш-22

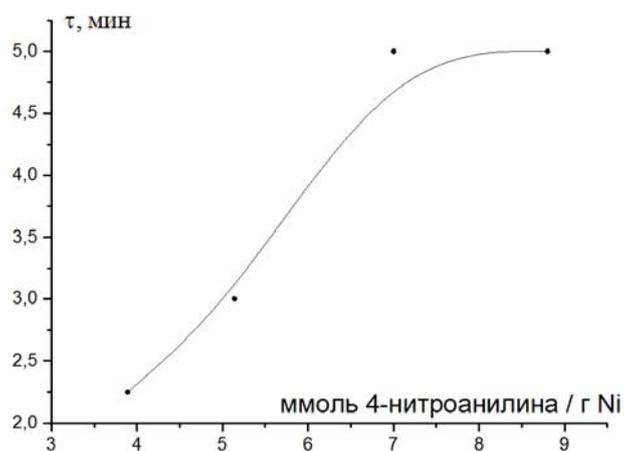


Рис. 3. Зависимость продолжительности области нулевого порядка реакции гидрогенизации 4-нитроанилина от количества нитросоединения.

Работа выполнена в Лаборатории адсорбционных процессов и гетерогенного катализа НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов

Литература:

[1] Нищенкова, Л.Г. Каталитическая активность скелетных никелевых катализаторов. / Л.Г. Нищенкова, В.Ф. Тимофеева, В.П. Гостикин [и др.] // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 1980. – Т. 23. – №12. – С. 1497–1501.

Модифицирование фосфором катализаторов на основе никеля как способ увеличения их стабильности в процессе гидрообработки бионефти

Алексеева М.В.^{1,2}, Шашков М.В.^{1,2}, Смирнов А.А.¹, Гуляева Ю.К.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Новосибирский государственный университет, Новосибирск

bykova@catalysis.ru

За последние десятилетия вследствие постепенного истощения минеральных энергоносителей заметно возрос интерес к вовлечению возобновляемых ресурсов в энергетический рынок. При этом большая роль отводится технологиям, позволяющим получать биотоплива и ценные продукты из лигноцеллюлозного сырья (отходы деревообработки и пр.), исключая конкуренцию с сектором пищевой промышленности. Так, применение технологии быстрого пиролиза позволяет получать из биосырья жидкий продукт (бионефть, БН) с выходом до 75% [1]. БН имеет очень сложный химический состав, поскольку образуется в результате термической деградации основных полимеров лигноцеллюлозы. Перспективным направлением использования БН представляется вовлечение ее в совместную переработку с традиционным нефтяным сырьем с целью получения моторных топлив. Однако, прямая интеграция данного сырья в существующую инфраструктуру нефтепереработки нецелесообразна вследствие высокой полярности, вязкости, низкой термической стабильности БН. Наиболее эффективное повышение качества БН достигается в процессе каталитической гидрообработки (ГДО) [2], ключевыми реакциями которой являются реакции гидрирования, гидродеоксигенации, гидрокрекинга компонентов бионефти. Получаемый продукт по своим свойствам приближается к нефтяному сырью, в результате чего становится возможной его совместная переработка с нефтепродуктами на базе существующих НПЗ.

Одной из важнейших задач в данной области исследований является создание каталитических систем, удовлетворяющих требованиям высокой активности и стабильности в условиях гидрообработки такой агрессивной и нестабильной реакционной среды как БН. Ранее была продемонстрирована перспективность использования катализаторов с высоким содержанием Ni (около 50 мас. %), приготовленных методом золь-гель и допированных Cu, в ГДО бионефти и ее модельных соединений [3-5]. Было показано положительное влияние добавок Mo и P, введенных методом пропитки, на коррозионную стойкость и механическую прочность катализаторов [6].

Целью настоящей работы являлось изучение влияния содержания фосфора (1.5, 3 и 5 масс.%) на стабильность и активность катализатора Ni(50)Cu(5.7)Mo(9)-SiO₂ в процессе гидрообработки бионефти. Введение всех модифицирующих добавок (Cu, Mo и P) осуществлялось на стадии золь-гель синтеза. Приготовленные образцы исследовались набором физико-химических методов (элементный анализ РСФА, ТПВ-Н₂, РФА, ПЭМВР, хемосорбция СО и др.) для выявления их структурных особенностей при модифицировании различным количеством фосфора. Исследование активности и стабильности катализаторов в гидрообработке реального сырья – бионефти («Энерголеспром», Казань) проводилось в реакторе периодического действия (автоклаве, V = 300 мл) при температуре 230 °С, соответствующей стадии стабилизации БН [7]. В процессе работы был предложен комплексный подход к ГХ-МС анализу исходного сырья (бионефти) и полученных продуктов, включая способы пробоподготовки, повышения эффективности хроматографических разделений и

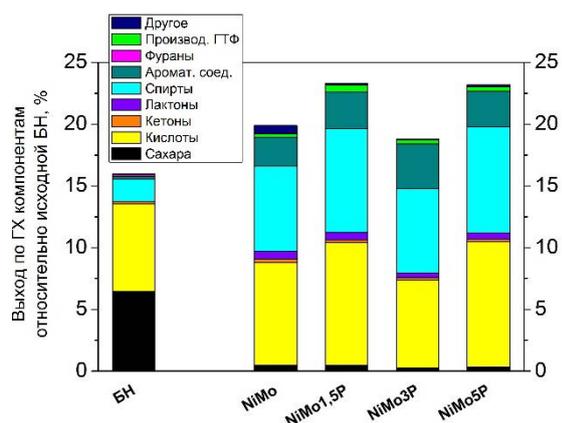


Рис. 1. Выходы ГХ компонентов в продуктах ГДО и их доля в исходной БН

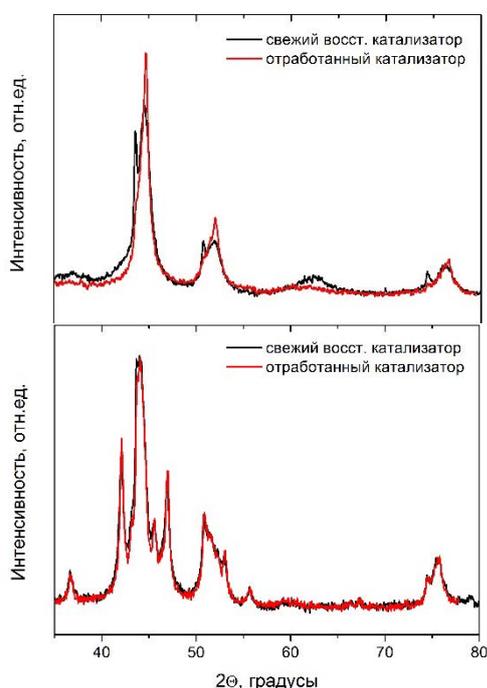


Рис. 2. Рентгенограммы свежих и отработанных катализаторов NiCuMo-SiO₂ (вверху) и NiCuMo-SiO₂-5P (внизу)

идентификации компонентов. Для установления корреляции между физико-химическими свойствами катализаторов и их активностью и стабильностью в условиях целевого процесса отработанные образцы исследовались методами РФА, ПЭМВР, ТГА, НСНС-О и др.

Показано, что увеличение содержания фосфора приводит к падению удельной поверхности активного компонента (по данным хемосорбции СО), тем самым снижая активность катализатора в целевых реакциях ГДО (Рис. 1). Однако, согласно данным ПЭМВР, РФА и хемосорбции СО, предложенный в работе подход модифицирования катализатора NiCuMo-SiO₂ фосфором позволил значительно увеличить стабильность активного компонента к агломерации в процессе гидрообработки бионефти (данные РФА, Рис. 2).

Исследование влияния модифицирующей добавки Р на коррозионную стойкость катализаторов в 1 М водном растворе уксусной кислоты показало заметный рост коррозионной стойкости катализатора в условиях модельной кислой среды. Данные эффекты могут быть связаны с образованием стабильных фосфидных фаз.

Полученные результаты в дальнейшем могут рассматриваться в качестве научной основы при разработке активных и стабильных катализаторов для эффективного превращения бионефти в углеводороды топливного назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта № 16-33-00424-мол_а.

Литература:

[1] Bridgwater A.V., Meier D., Radlein D. // Org. Geochem. 1999. V. 30. P. 1479.
 [2] Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., et al. // Appl. Catal. A. 2011. V. 407. P. 1.
 [3] Bykova M.V., Ermakov D.Yu., Kaichev V.V., et al. // Appl. Catal. B. 2012. V. 113-114. P. 296.
 [4] Ardiyanti A.R., Bykova M.V., Khromova S.A., et al. // Energy Fuels. 2016. V. 30. P. 1544.
 [5] Yin W., Kloekhorst A., Venderbosch R.H., et al. // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 5899.
 [6] Bykova M.V., Ermakov D.Yu., Khromova S.A., et al. // Cat. Today. 2014. V. 220-222. P. 21.
 [7] Venderbosch R.H., Ardiyanti A.R., Wildschut J., et al. // J. Chem. Technol. Biotechnol. 2010. V. 85. P. 674.

Исследование нанозолей на основе оксидов кремния и титана для создания нанокомпозитов с фрагментами нуклеиновых кислот

Шикина Н.В.¹, Бессуднова Е.В.¹, Левина А.С.², Репкова М.Н.², Гаврилова А.А.^{1,3},
Зарытова В.Ф.², Исмагилов З.Р.^{1,3}

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

2 - Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,
Новосибирск

3 - Институт углеродной и химического материаловедения ФИЦ ВУХ СО РАН,
Кемерово

shikina@catalysis.ru

Целью наномедицины (нанотехнологий для биомедицинских приложений) является разработка методов доставки лекарств с помощью нетоксичных материалов, способных нести достаточное количество терапевтических фрагментов и эффективно преодолевать физиологические барьеры. Благодаря высокой биосовместимости и способности к многообразной функционализации поверхности TiO_2 - и SiO_2 -наночастицы представляют особый интерес для их использования в наномедицине [1,2]. Наночастицы в составе нанокомпозитов с фрагментами нуклеиновых кислот (ФНК) способствуют проникновению всей наноконструкции в клетки, а молекулы ФНК заданной структуры могут селективно взаимодействовать с нуклеиновыми кислотами-мишенями внутри клетки.

В данной работе представлены результаты исследований синтезированных нанозолей TiO_2 и аминзамещенных силанолов, адаптированных для иммобилизации ФНК, сравнительный анализ свойств полученных наночастиц и нанокомпозитов и оценка способности нанокомпозитов проникать в клетки.

Наночастицы TiO_2 получены путем гидролиза тетраизопророксида титана ($Ti(O-i-C_3H_7)_4$) в присутствии кислотного катализатора с последующей модификацией внешней поверхности частиц глицидилизопропиловым эфиром и добавлением $LiOH$ до нейтральных значений pH. Образец наночастиц представляет собой опалесцирующий золь. Методика была отработана ранее, и было показано, что использование $LiOH$ для нейтрализации кислого золя и глицидилизопропилового эфира для экранирования поверхности TiO_2 -наночастиц снижает цитотоксические свойства препарата (Рис.1).

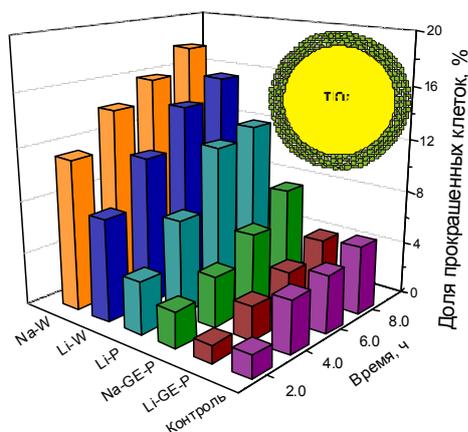


Рис.1 Доля покрашенных клеток (погибших) после обработки их наночастицами TiO_2 .

Обычно в качестве предшественников SiO_2 используют тетраэтоксисилан. Мы использовали аминзамещенный силан, поскольку присутствие аминогрупп, связанных

с каркасом оксида кремния повышает функциональные возможности такого материала для иммобилизации фрагментов нуклеиновых кислот за счет сильного электростатического взаимодействия положительно заряженных аминогрупп наночастиц и отрицательно заряженных межнуклеотидных фосфатных групп олигонуклеотида. Гидролиз (3-Аминопропил)триэтоксисилана проводили при значениях pH 10 и температуре 70°C с последующей нейтрализацией 50% аминогрупп уксусной кислотой. Полученный аминзамещенный силанол $\text{Si}(\text{OH})_3(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_2)$ ($\text{Si}\sim\text{NH}_2$) представляет собой прозрачный раствор.

Исследования наночастиц (TiO_2 , $\text{Si}\sim\text{NH}_2$) и нанокомпозитов на их основе ($\text{TiO}_2\text{-PL}\cdot\text{ФНК}$, $\text{Si}\sim\text{NH}_2\cdot\text{ФНК}$) проводили методами РФА, МУРР, ДЛР, ПЭМ, СЭМ и АСМ, которые позволили охарактеризовать структурные, дисперсные и морфологические свойства изучаемых объектов. Для сравнения свойств наночастиц и нанокомпозитов на основе TiO_2 наиболее информативным оказался метод МУРР. Было показано, что диаграммы распределения наночастиц по размерам в образцах с олигонуклеотидами в среднем уширены по сравнению с исходными наночастицами диоксида титана. Это указывает на то, что в этих образцах произошло взаимодействие олигонуклеотидов с наночастицами TiO_2 с образованием их комплексов. Для исследования препаратов на основе оксидов кремния наиболее подходящим оказался метод АСМ, который позволил визуализировать наночастицы $\text{Si}\sim\text{NH}_2$ и нанокомпозиты с ФНК в 2D и 3D измерениях.

С помощью конфокальной лазерной микроскопии было показано, что созданные нанокомпозиты проникают в эукариотические клетки линий HeLa, MDCK и KCT (Рис.2).

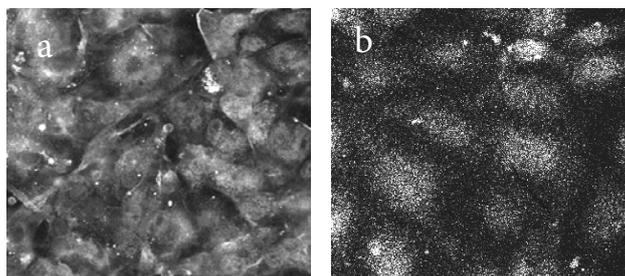


Рис.2 Изображения клеток MDCK после их инкубации с нанокомпозитами $\text{TiO}_2\text{-PL}\cdot\text{ФНК}^{\text{Flu}}$ (а) и $\text{-Si}\sim\text{NH}_2\cdot\text{ФНК}^{\text{Flu}}$ (б) (на черно-белых изображениях нанокомпозиты выглядят в виде скоплений светлых точек).

Исследована способность нанокомпозитов инактивировать вирус гриппа А *in vitro* в зараженных клетках MDCK. Показано, что нанокомпозит на основе $\text{Si}\sim\text{NH}_2$, содержащий электростатически связанный ДНК-фрагмент, комплементарный определенному участку вирусной РНК, ингибировал репликацию вируса на 99,8%, а нанокомпозит $\text{TiO}_2\text{-PL}\cdot\text{ФНК}$ более чем на 99,9%.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0004). Проект V.45.3.4 - Развитие научных основ приготовления оксидных систем с заданными свойствами и катализаторов на их основе.

Литература:

- [1] Levina A.S., Repkova M.N., Ismagilov Z.R., Shikina N.V., Malygin E.G., Mazurkova N.A., Zinov'ev V.V., Evdokimov A.A., Baiborodin S.I., Zarytova V.F.// Scientific Reports. 2012. DOI: 10.1038/step00756.
 [2] Tang L., Cheng J.// Nano Today. 2013.V. 8. P. 290-312.



РОСКАТАЛИЗ
III РОССИЙСКИЙ КОНГРЕСС ПО КАТАЛИЗУ

22-26 мая 2017
НИЖНИЙ НОВГОРОД

**Круглый стол
«Образование и катализ»**

**Лекционный курс по катализу в рамках аспирантской программы
компании Хальдор Топсё**

Синев М.Ю.¹, Стахеев А.Ю.²

1 - Институт химической физики имени Н.Н. Семенова РАН, Москва

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

mysinev@rambler.ru

Программа аспирантских стипендий компании Haldor Topsøe A/S, направленная на поддержку талантливой российской научной молодежи и исследований в области гетерогенного катализа, учреждена основателем компании доктором Хальдором Топсе более 20 лет назад. За это время более 100 молодых исследователей стали ее стипендиатами. Эффективность программы подтверждается тем, что многие победители прошедших лет подготовили в качестве научных руководителей новые поколения лауреатов. Статистика показывает, что стипендиатами становятся аспиранты самых разных ВУЗов и исследовательских организаций, имеющие очень разную исходную подготовку (химики и физики – выпускники "классических" университетов, химики-технологи, инженеры смежных специальностей). В связи с этим возникла идея о некоего рода "гармонизации" подготовки участников программы, избравших направлением своих исследований катализ и связанные с ним направления науки и технологий. А в качестве "инструмента" выбрана организация цикла лекций по катализу в самом широком смысле этого слова: от фундаментальных основ до теории каталитических реакторов и основ технологии базовых промышленных процессов.

Идея получила полную поддержку руководства Компании Haldor Topsøe A/S и ее Представительства в Москве. Компания организовала размещение на своем сайте записей всех прочитанных лекций, что обеспечило доступ для широкой аудитории – всех желающих с ними ознакомиться (<http://www.topsoe.com/ru/nauchnaya-i-obrazovatel'naya-deyatelnost/lekcii-po-katalizu-ot-kompanii-topse-i-rossiyskogo>).

Программа стала также предметом приложения сил Национального каталитического общества. Поддержка также была оказана руководством Института органической химии им. Н.Д. Зелинского, предоставившего для проведения лекций знаменитый конференц-зал.

В настоящее время можно говорить о том, что дело пошло. Статистику интернет-просмотров лекций еще предстоит проанализировать. Но первые лекции, посвященные главным образом теории химической кинетики и катализу как кинетическому явлению, собирали даже больше "живых" участников, чем можно было ожидать ввиду "необязательности" этих мероприятий.

В ходе доклада предполагается проанализировать опыт первого года существования этой формы учебной работы в области катализа и оценить его дальнейшие перспективы.

**Каталитические процессы в научно-исследовательской работе
в рамках подготовки магистров по направлениям «Химия»,
«Химическая технология»**

Сульман М.Г., Демиденко Г.Н., Сульман Э.М.

Тверской государственный технический университет, Тверь
sulman@online.tver.ru

Глобальные изменения во всех сферах современного общества требуют корректировки методических и содержательных аспектов образования и педагогических средств, поскольку именно качество образования, особенно высшего, имеет определяющее значение для успешного развития любого государства. Воспитание подлинно свободной личности, способной самостоятельно мыслить, добывать и применять знания, тщательно обдумывать принимаемые решения и чётко планировать действия – приоритет в современном процессе обучения, но все это требует внедрения в образовательный процесс альтернативных форм и способов ведения образовательной деятельности. Одним из таких способов является научно-исследовательская деятельность обучающихся, поскольку высшая школа должна готовить профессионалов, понимающих сущность инновационных явлений и умеющих творчески решать профессиональные и жизненные задачи.

Магистранты, обучающиеся по направлениям подготовки 04.04.01 «Химия» и 18.04.01 «Химическая технология» согласно ФГОС ВО должны быть подготовлены к решению следующих профессиональных задач в научно-исследовательской деятельности:

- подбор, обработка и анализ научно-технической и патентной информации по тематике исследования с использованием специализированных баз данных с использованием информационных технологий;
- анализ показателей технологического процесса на соответствие научным разработкам;
- разработка программ научных исследований, оценка и анализ полученных результатов;
- поиск и разработка новых эффективных путей получения продуктов химического синтеза;
- выделение, идентификация и анализ продуктов химического синтеза;
- создание новых катализаторов и поиск оптимальных условий их применения в химико-технологических процессах;
- проведение валидации технологических процессов и аналитических методик;
- изучение кинетических и физико-химических закономерностей химических процессов;
- создание теоретических моделей, позволяющих прогнозировать характер изменения свойств сырья в процессе его трансформации;
- экспериментальное исследование физико-химической кинетики на всех стадиях технологического процесса и их математическое описание;
- подготовка научно-технической отчетной документации, аналитических обзоров и справок, документации для участия в конкурсах научных проектов, проектов фармакопейных статей (государственных стандартов), публикация научных результатов, защита интеллектуальной собственности.

Следовательно, научно-исследовательская работа студентов в сфере химической технологии является обязательным разделом образовательных программ магистратуры и одним из важнейших средств повышения качества подготовки и воспитания

магистров, способных творчески применять в практической деятельности достижения научно-технического и культурного прогресса. В настоящее время в рамках высшей школы эффективно организованная научно-исследовательская работа рассматривается как одна из актуальных форм успешной подготовки студентов, которая позволяет закрепить и расширить объем усвоенного материала той или иной учебной дисциплины.

Привлечение студентов в рамках учебной нагрузки, отведенной на выполнение научно-исследовательских работ и практик к выполнению научных проектов вуза или научно-исследовательского института, позволяет использовать их творческий потенциал для решения актуальных задач современной химии и химической технологии, является продолжением и углублением учебного процесса и организуется непосредственно на кафедрах и в научно-исследовательских лабораториях. Результаты научно-исследовательской работы магистрантов имеют конкретное выражение в виде научной статьи, устного или стендового доклада на конференции, участия в конкурсе, а в некоторых случаях даже патента на изобретение или полезную модель.

Научно-исследовательская работа студентов, обучающихся в магистратуре, не ограничивается только исследованиями, а включает в себя и нормы профессиональной этики. Творческое развитие личности обучающегося, его тесное сотрудничество с научным руководителем, который сам активно ведет научную деятельность, позволяет сформировать у выпускника целостный взгляд на современный мир, как в профессиональном, так и в мировоззренческом плане. Таким образом достигается целостность и непрерывность образовательного процесса, обеспечивается более глубокое понимание материала и формируется основа выпускной квалификационной работы – магистерской диссертации.

Из опыта преподавания катализа на кафедре физической химии МГУ имени М.В. Ломоносова

Касьянов И.А., Романовский Б.В., Иванова И.И.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Москва*
i.a.kasyanov@gmail.com

Переход на 6-летний срок обучения студентов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, а также на 4-летний срок обучения в аспирантуре и, как следствие, изменение учебного плана и перечня базовых курсов потребовали некоторых изменений не только в существующих программах преподавания катализа, но и разработки новых специальных курсов, читаемых как студентам, так и аспирантам.

Введение курса лекций "Современные проблемы химии" для всех студентов последнего года обучения на Химическом факультете привело к необходимости адаптировать содержание этих лекций к современным проблемам катализа. Как результат, программа читаемого курса лекций по современным проблемам химии включает разделы "Нанокатализ" и "Ионные жидкости в катализе", где рассматриваются успехи и перспективы развития этих новых областей современной каталитической химии. Контроль за усвоением учебного материала проводится в форме экзаменационных 30-минутных презентаций по выбранной самим студентом теме, так или иначе связанной с каталитической химией. Стоит отметить, что перечень тем широк: от применения иммобилизованных ферментов до использования катализаторов в процессах нефте- и газохимии, а также в тонком органическом синтезе. Курс по этой тематике обеспечен вышедшим в 2014 г. в издательстве БИНОМ учебником "Основы катализа" [1].

В связи с существенным увеличением учебной нагрузки у аспирантов была разработана программа и прочитан новый спецкурс (по выбору) "Кинетика гетерогенных каталитических реакций: теория и методы исследования", где рассматриваются не только традиционные, но и разработанные в последние годы экспериментальные подходы "*in situ*" и "*operando*". Этот спецкурс обеспечен подготовленным к печати учебным пособием.

Наконец, форма вводимого с этого учебного года государственного экзамена предполагает не только ответ на знание фундаментальных основ химии, но и решение творческого задания – предложить пути решения конкретной практической проблемы на основе приобретённых теоретических знаний. Между тем, именно последняя форма отчетности в течение ряда лет уже практикуется при сдаче зачёта по традиционно читаемому для студентов-дипломников спецкурсу "Физико-химические основы катализа на молекулярных ситах". Так, студент должен, изучив соответствующую научную и патентную литературу, предложить способ получения ценного продукта нефтехимического синтеза или наиболее перспективный (с точки зрения активности/селективности) катализатор в предложенном процессе. В качестве примера задания на зачёте могут быть представлены способы получения кумола из бензола и ацетона, получения бутадиена из 2,3-бутандиола или из формальдегида и пропилена.

Литература:

[1] Романовский Б.В. Основы катализа: учебное пособие / Б.В. Романовский. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. – 172 с.

Интеграция теоретических знаний и практических навыков в рамках специализированных курсов по катализу

Голубина Е.В.

*Химический факультет Московского государственного университета
имени М.В. Ломоносова, Москва*
golubina@kge.msu.ru

Катализ является уникальным направлением науки, которое объединяет многие области химии. В этой связи одной из основных задач специализированных курсов является формирования целостной базы междисциплинарных знаний и создание основы для квалифицированного практического применения полученных знаний в решении практических задач.

Важным этапом формирования целостной картины знаний является проведение параллелей с ранее изученными курсами. Изложение материала должно быть представлено таким образом, чтобы место катализа среди других областей науки четко определялось. Привлечение и мобилизация ранее приобретенных знаний, например, по неорганической, аналитической и физической химии, способствует созданию фундаментальной базы знаний квалифицированного химика-каталистика.

Эффективным подходом для интеграции теоретических знаний и практических навыков является постановка перед студентами задач, в рамках которых необходимо решить реальную практическую задачу. Ключевыми факторами в формулировке подобного рода заданий должна быть максимальная приближенность к реальным ситуациям, которые могут возникнуть при исследовании каталитических реакций, а также возможность глубокого и детального обсуждения научной составляющей ответа. Например, в задании по анализу экспериментальных данных каталитического эксперимента можно одновременно включить кинетические данные, отвечающие диффузионной и кинетической областям протекания реакции, а также кинетические кривые, имеющие индукционный период. Необходимость вычленив из задания только определенный тип данных способствует формированию навыков критической оценки получаемых научных результатов. Закреплению способности применять полученные ранее теоретические знания также способствуют такие задания, в которых отсутствует прямое указание на необходимость применить ту или иную конкретную формулу.

Важным этапом интеграции теоретических знаний и практических навыков является рассмотрение в материале лекций опытно-экспериментальной составляющей. Анализ конкретных ситуаций и использующейся экспериментальной базы способствует более широкому взгляду на получаемые результаты. Эффективным является привлечение современных результатов научных исследований, опубликованных в ведущих научных журналах. Приводимые в рамках специализированного курса примеры могут базироваться не только на положительных экспериментальных данных, но и на результатах, к которым приводят конкретные ошибки при проведении эксперимента или физико-химического исследования. Понимание причин возможных «подводных камней» формирует навыки критического анализа получаемых результатов и грамотного планирования эксперимента.

В рамках доклада рассматриваются конкретные задания и примеры для спецкурса по гетерогенному катализу.

Как участвовать в образовательной, научной и организационной деятельности ИЮПАК

Локтева Е.С.

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

Комитет по Химии для глобальных нужд (CHEMRAWN) ИЮПАК

les@kge.msu.ru

Международный союз по чистой и прикладной химии (ИЮПАК) основан в 1919 году. Он представляет собой международное объединение химиков, участниками которого являются национальные химические общества, академии наук, промышленные компании, исследовательские институты, университеты, лаборатории и отдельные люди. ИЮПАК обеспечивает объективную научную экспертизу и развивает важнейшие инструменты применения химических знаний и коммуникации в области химии, необходимые человечеству в мировом масштабе.

Свою миссию ИЮПАК осуществляет следующими путями:

- стимулирование устойчивого развития;
- обеспечение общего языка и системы символов для химиков;
- поддержка свободного обмена научной информацией.

ИЮПАК фокусируется на тех аспектах химии, в которых глобальное согласие существенно для прогресса в исследованиях, бизнесе и политике; он обеспечивает достижение высочайшего уровня в мировой химии, и включает всемирную базу волонтеров высокой квалификации, вовлекаемых в его деятельность на прозрачной и понятной основе.

Не все знают, что кроме деятельности по усовершенствованию химической номенклатуры, ИЮПАК проводит также разнообразную деятельность во всех разделах химической науки, в частности, в области зеленой химии, а также в области образования. Любой химик может участвовать в деятельности ИЮПАК через систему проектов, публиковаться в журналах ИЮПАК, получать присуждаемые ИЮПАК награды и премии.

В ИЮПАК нет объявленных сроков по подаче проектов: их можно подавать в любое время через сайт www.iupac.org. Необходимо, чтобы проект не был локальным, его цели должны быть направлены на объединение усилий химиков разных стран или достижение глобальных целей, например, целей устойчивого развития. Некоторые из проектов направлены на подготовку и издание книг.

ИЮПАК издает два журнала: Pure and Applied Chemistry, в котором печатаются научные статьи, технические доклады и рекомендации ИЮПАК, а также Chemistry International, в котором публикуются новости, обзоры проведенных мероприятий, отчеты о выполненных проектах в виде общедоступных статей. ИЮПАК также издал серию «цветных» книг, посвященных номенклатуре в разных областях химии (например, Золотая книга посвящена химической технологии, а Зеленая – физической химии).

В докладе будут приведены сведения о том, как подать проект ИЮПАК, какие проекты уже получили одобрение и были выполнены при поддержке ИЮПАК, о многообразных наградах, которые присуждает ИЮПАК, о деятельности Комитета ИЮПАК по образованию и другие полезные сведения.

**Использование последних достижений науки в базовом курсе
гетерогенного катализа для инженеров-химиков**

Мурзин Д.Ю.

Университет Або Академи, Турку, Финляндия
dmurzin@abo.fi

Базовый курс по гетерогенному катализу в университете Або Академи читается для студентов - бакалавров 3 курса и состоит из лекций (56 ч), выполнения домашних заданий, связанных с расчетами, и по меньшей мере двух лабораторных работ.

Так как курс рассчитан на будущих инженеров, то помимо обсуждения фундаментальных физико-химических основ катализа, включающих адсорбцию, кинетику, термодинамику, использование физических методов исследований, значительная часть курса посвящена практическим вопросам, таким как массоперенос, приготовление катализаторов и их применение как в промышленной практике, так и в исследованиях.

Часть лекционного времени отведена рассмотрению hot topics современного катализа, как-то современные методы синтеза катализаторов, включающие, например, коллоидный и микроэмульсионный метод, количественные подходы к нанокатализу и учет размера кластеров в кинетике, дизайн катализаторов *in silico*, применение принципов зеленой химии, катализ в переработке возобновляемого сырья.

Кроме лекционного материала, который соответственно обновляется в существенной степени каждый год, также самостоятельная работа студентов и лабораторные работы претерпевают изменения. Например, одно из домашних заданий включает анализ недавней научной статьи по катализу и для многих студентов представляет собой первый опыт чтения научной литературы. Хотя методологически лабораторные работы не меняются (синтез катализаторов, характеризование, каталитические эксперименты), все работы входят в план научных работ кафедры промышленной химии, в рамках которой и читается курс. В ряде случаев результаты измерений, выполненные студентами под руководством аспирантов и старших научных сотрудников, были включены в статьи, опубликованные в международных журналах.

Все это позволяет создать образ гетерогенного катализа как активно развивающейся области науки, в которой есть интеллектуальные задачи, требующие усилий нового поколения исследователей, работающих как в академической науке, так и в промышленности.

Список участников

MAEDJE Stefan
SASOL Germany GmbH
Гамбург, Германия

АБУСУЕК Диаля Атия
Тверской государственный технический
университет
Тверь, Россия
science@science.tver.ru

АДОНИН Николай Юрьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
adonin@catalysis.ru

АЛЕКСАНДРОВ Александр Владимирович
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
avalexandrov91@gmail.com

АЛЕКСЕЕВА Мария Валерьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
bykova@catalysis.ru

АЛЕКСЕЕВА Юлия Игоревна
SPECS GmbH
Берлин, Германия
Yulia.Alekseeva@specs.com

АЛИКИН Евгений Андреевич
ООО «Экоальянс»
Новоуральск, Россия
alikin@eco-nu.ru

АНДРЕЕВА Анна Вячеславовна
ПАО "Газпром нефть"
Санкт-Петербург, Россия

АНДРЕСЮК Алексей Николаевич
ООО "ТД ГалаХим"
Москва, Россия

АНТОНОВ Дмитрий Олегович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
d.antonov@ips.ac.ru

АРАПОВА Ольга Владимировна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
arapova@ips.ac.ru

АСАЛИЕВА Екатерина Юрьевна
Технологический институт сверхтвердых и
новых углеродных материалов
Москва, Россия
e.asalieva@tisnum.ru

АФАНАСЬЕВ Павел Владимирович
Лионский университет I им. Клода Бернара
Лион, Франция
pavel.afanasiev@ircelyon.univ-lyon1.fr

АХМЕТШИНА Алсу Исламовна
Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород, Россия
aai-89@mail.ru

БАБИНА Анастасия Александровна
ООО "НИОСТ"
Томск, Россия
BabinaAA@niost.sibur.ru

БАДМАЕВ Сухэ Дэмбрылович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
sukhe@catalysis.ru

БАЛЬЖИНИМАЕВ Баир Сыдыпович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
balzh@catalysis.ru

БАНЗАРАКЦАЕВА Сардана Пурбуевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
sa_r_dana@mail.ru

БАРАБАНОВ Артем Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
barabanov@catalysis.ru

БАУМАН Юрий Иванович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
bauman@catalysis.ru

БЕЛЕНОВ Сергей Валерьевич
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
serg1986chem@mail.ru

БЕЛЫЙ Михаил Александрович
ООО "РИОС-Инжиниринг" Омск,
Россия
mikhail.belyy@rios.center

БЕЛЬСКАЯ Ольга Борисовна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
obelska@ihcp.oscsbras.ru

БЕРДНИКОВА Полина Вениаминовна

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

БЕСПАЛКО Юлия Николаевна

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

БОДРЫЙ Александр Борисович

ООО «Ишимбайский специализированный
химический завод катализаторов»
Ишимбай, Россия
ishzk@kntgroup.ru

БОЛТЕНКОВ Вадим Владимирович

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

БОРЕЦКАЯ Августина Вадимовна

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

БОРОДИНКИНА Екатерина Николаевна

ООО "РН-Драгмет"
Москва, Россия
borodinkina@rndragmet.ru

БОРЩ Вячеслав Николаевич

Институт структурной макрокинетики
и проблем материаловедения РАН
Черноголовка, Россия
borsch@ism.ac.ru

БРАЙКО Андрей Сергеевич

Новосибирский государственный университет
Новосибирск, Россия
andrey_brayko@mail.ru

БРАТСКАЯ Светлана Юрьевна

Институт химии ДВО РАН
Владивосток, Россия
sbratska@ich.dvo.ru

БРЕВНОВ Пётр Николаевич

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
pbrevnov@rambler.ru

БРУК Лев Григорьевич

Московский технологический университет
Москва, Россия
lgbruk@mail.ru

БУГРОВА Татьяна Александровна

Томский государственный университет
Томск, Россия
bugrova.tatiana@gmail.com

БУКИНА Зарета Муратовна

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

БУЛАВЧЕНКО Ольга Александровна

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

БУХТИЯРОВ Андрей Валерьевич

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

БЫЧКОВ Виктор Юрьевич

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
bychkov@chph.ras.ru

ВАРАКИН Андрей Николаевич

Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
varan.d@mail.ru; andrewvarakin@gmail.com

ВАРЛАМОВА Наталья Ивановна

Центральный институт авиационного
моторостроения им. П.И. Баранова
Москва, Россия
varlamova@ciam.ru

ВАРФОЛОМЕЕВ Сергей Дмитриевич

Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН
Москва, Россия
sdvarf@sky.chph.ras.ru

ВЕДЕРНИКОВ Олег Сергеевич

ПАО "Газпром нефть"
Санкт-Петербург, Россия
VEDERNIKOV.OS@gazprom-neft.ru

ВЕДРОВ Николай Владимирович

Новомичуринский катализаторный завод
Новомичуринск, Россия

ВИНИЧЕНКО Нина Витальевна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
ostanina_n@mail.ru

ВИТКОВСКАЯ Раиса Федоровна

Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и
дизайна
Санкт-Петербург, Россия
rvit@sutd.ru

ВОДЯНКИНА Ольга Владимировна

Томский государственный университет
Томск, Россия
vodyankina_o@mail.ru

ВОЛОЧАЕВ Вадим Александрович

Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
v.a.volotchaev@mail.ru

ВОРОПАЕВ Иван Николаевич

ООО "НИОСТ"
Томск, Россия
voropaevin@niost.sibur.ru

ВОРОТЫНЦЕВ Андрей Владимирович

Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород, Россия
an.vorotyntsev@gmail.com

ВОРОТЫНЦЕВ Владимир Михайлович

Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород, Россия
vlad@vorotyntsev.nnov.ru

ВОРОТЫНЦЕВ Илья Владимирович

Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород, Россия

ВОСМЕРИКОВ Александр Владимирович

Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
pika@ipc.tsc.ru

ВОСМЕРИКОВА Людмила Николаевна

Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
lkplu@ipc.tsc.ru

ВУТОЛКИНА Анна Викторовна

МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
annavutolkina@mail.ru

ГАВРИЛЕНКО Александра Васильевна

Тверской государственной технической
университет
Тверь, Россия
schurik-al@yandex.ru

ГАВРИЛОВА Анна Алексеевна

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

ГАВРИЛОВА Наталья Николаевна

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
ngavrilo@muotr.ru

ГАЕТКУЛОВА Гульшат Камилевна

Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Уфа, Россия
gulshat.gaetkulova@gmail.com

ГАЙСИНА Альфия Ульфатовна

Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Уфа, Россия
alfiagaysina@gmail.com

ГЕРАСИМОВ Евгений Юрьевич

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

ГИЯЗОВ Олег Валерьевич

ООО "РРТ"
Санкт-Петербург, Россия
oleg.giyazov@globalrrt.com

ГЛОТОВ Александр Павлович

МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
89150868306@mail.ru

ГОГИН Леонид Львович

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

ГОЛОСМАН Евгений Зиновьевич

ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР"
Новомосковск, Россия
evgolosman@yandex.ru

ГОЛОСНАЯ Мария Николаевна

МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
mashagolosnaya@gmail.com

ГОЛУБИНА Елена Владимировна
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
golubina@kge.msu.ru

ГОРБУНОВ Дмитрий Николаевич
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
suskab_91@mail.ru

ГОРОДЕЦКАЯ Анастасия Викторовна
ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС
Москва, Россия
nasya.gorodet@yandex.ru

ГРАБЧЕНКО Мария Владимировна
Томский государственный университет
Томск, Россия
marygra@mail.ru

ГРИШИН Максим Вячеславович
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
mvgrishin68@yandex.ru

ГУРЬЕВСКИХ Сергей Юрьевич
АО «Газпромнефть-ОНПЗ»
Омск, Россия
Gurevskikh.SYu@omsk.gazprom-neft.ru

ГУТЕРМАН Владимир Ефимович
Южный федеральный университет
Ростов-на-Дону, Россия
gut57@mail.ru

ДЕГТЯРЕВ Петр Алексеевич
ПАО "Газпром нефть"
Санкт-Петербург, Россия
DNP@gazprom-neft.ru

ДЕМИДОВ Михаил Борисович
ООО "КАТАКОН"
Новосибирск, Россия
demidov@catalysis.ru

ДЕНИСОВ Сергей Петрович
ООО «Экоальянс»
Новоуральск, Россия
spden@inbox.ru

ДЕРЕВЯННИКОВА Елизавета Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
lizaderevyannikova@gmail.com

ДЖИКИЯ Ольга Владимировна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
dzhikiya@ihcp.ru

ДЗЕРЖИНСКИЙ Владимир Рюрикович
ЗАО "ЭЛЕКТРОКЕРАМИКА"
Гжель, Россия
info-elker@yandex.ru

ДМИТРИЕВ Константин Игоревич
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
kidxix83@rambler.ru

ДМИТРИЕВ Сергей Михайлович
Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород, Россия
dmitriev@nntu.ru

ДОБРЫНКИН Николай Михайлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
dbn@catalysis.ru

ДОГОВА Екатерина Сергеевна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
dogova@ips.ac.ru

ДОЛУДА Валентин Юрьевич
Тверской государственный технический
университет
Тверь, Россия
doludav@yandex.ru

ДОРНИН Владимир Павлович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
doronin@ihcp.ru

ДОРОХОВ Сергей Николаевич
ООО НПФ "Балтийская мануфактура"
Санкт-Петербург, Россия
ki@soli.ru

ДОРОШЕВА Ирина Борисовна
Институт химии твердого тела УрО РАН
Екатеринбург, Россия
i.b.dorosheva@urfu.ru

ДОХЛИКОВА Надежда Владимировна
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
ezhikk@inbox.ru

ДУБКОВ Алексей Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
adubkov@catalysis.ru

ДУРАКОВ Сергей Алексеевич
Московский технологический университет
Москва, Россия
s.a.durakov@mail.ru

ЕВДОКИМЕНКО Николай Дмитриевич
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
nikolayevdokimenko@bk.ru

ЕГОРОВА Светлана Робертовна
Казанский (приволжский) федеральный
университет
Казань, Россия
Segorova@rambler.ru

ЕЛЕЦКИЙ Петр Михайлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
yeletsky@catalysis.ru

ЕРШОВА Анна Михайловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
Ershova@catalysis.ru

ЖАРОВА Полина Александровна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
zharova@ips.ac.ru

ЖИЖИНА Елена Георгиевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
zhizh@catalysis.ru

ЖИЛЯЕВА Наталья Анатольевна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
zhilyaeva@ips.ac.ru

ЖУЛИКОВ Владимир Владимирович
Институт физической химии и электрохимии
РАН им. А.Н. Фрумкина
Москва, Россия
mrvladimirzh@list.ru

ЗАЕВ Денис Алексеевич
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия

ЗАЙКИН Павел Анатольевич
Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН
Новосибирск, Россия
zaikin@nioch.nsc.ru

ЗЕЛИКМАН Владимир Менделевич
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
vmz_ch_msu@bk.ru

ЗИЯДУЛЛАЕВ Одилжон Эгамбердиевич
Ташкентский химико-технологический институт
Ташкент, Узбекистан
bulak2000@yandex.ru

ИВАНОВ Дмитрий Петрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
divan@catalysis.ru

ИВАНОВА Наталия Анатольевна
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
ivanovana.1989@mail.ru

ИВАНОВА Юлия Анатольевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
ivanova@catalysis.ru

ИГНАТОВ Станислав Константинович
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
skignatov@gmail.com

ИЛЬИН Андрей Борисович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
Novsel25@yandex.ru

ИЛЬЯСОВ Ильдар Равилевич
Казанский (приволжский) федеральный
университет
Казань, Россия
ilildar@yandex.ru

ИСУПОВА Любовь Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
isupova@catalysis.ru

КАДИЕВА Малкан Хусаиновна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
mkadieva@ips.ac.ru

КАЗАК Владислав Олегович
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
vladislavkazak@gmail.com

КАЗАКОВ Максим Олегович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
kazakov@catalysis.ru

КАЗАКОВА Мария Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
mas@catalysis.ru

КАИЧЕВ Василий Васильевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
vvk@catalysis.ru

КАЙЛЬ Николай Леонидович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
kayl@catalysis.ru

КАЛИНКИН Александр Васильевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
avkalinkin@mail.ru

КАЛУГИНА Елизавета Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
lizakalygina@yahoo.com

КАРИМОВА Альбина Римовна
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Уфа, Россия
albena90@mail.ru

КАРЫЧЕВА Эльвира Исламовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
karychevae@gmail.com

КАСЬЯНОВ Иван Алексеевич
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
i.a.kasyanov@gmail.com

КИБИС Лидия Сергеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
kibis@catalysis.ru

КИРГИЗОВ Алексей Юрьевич
Казанский (приволжский) федеральный
университет
Казань, Россия
alexey.kirgizov@yandex.ru

КИРСАНКИН Андрей Александрович
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
kirsankin@mail.ru

КИРЬЯНОВ Дмитрий Иванович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
lsmt-omsk@yandex.ru

КИСЛОВ Василий Романович
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
vas-kislov@yandex.ru

КЛЕЙМЕНОВ Андрей Владимирович
ПАО "Газпром нефть"
Санкт-Петербург, Россия
KLEYMENOV.AV@gazprom-neft.ru

КЛИМОВ Олег Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
klm@catalysis.ru

КЛЮСА Марина Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
kma@catalysis.ru

КНЯЗЕВ Александр Владимирович
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
kma@catalysis.ru

КОЖЕВНИКОВ Иван Васильевич
University of Liverpool
Ливерпуль, Великобритания
kozhev@liverpool.ac.uk

КОКЛЮХИН Александр Сергеевич
Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
koklyuhin@yandex.ru

КОМОВА Оксана Валентиновна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
komova@catalysis.ru

КОНДРАТЕНКО Евгений Владимирович
Институт катализа при университете Росток
Росток, Германия
evgenii.kondratenko@catalysis.de

КОНИЩЕВА Маргарита Вячеславовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
konischevamv@gmail.com

КОРТИКОВ Владимир Евгеньевич
ООО «Аналит Продактс»
Нижний Новгород, Россия
kortikov@analit-spb.ru

КОСКИН Антон Павлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
koskin@catalysis.ru

КОТЕЛЬНИКОВ Георгий Романович
ОАО Научно-исследовательский институт
"Ярсинтез"
Ярославль, Россия
sidnev@yarsintez.ru

КРАСНИКОВ Дмитрий Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
krasnikovdmitry@gmail.com

КРАШЕНИННИКОВА Ольга Владимировна
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
okkraska@gmail.com

КРЮЧКОВА Татьяна Алексеевна
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
tatyanakruchkova@mail.ru

КУЗНЕЦОВ Борис Николаевич
Институт химии и химической технологии
СО РАН
Красноярск, Россия
bnk@icct.ru

КУЗНЕЦОВ Владимир Львович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
kuznet@catalysis.ru

КУЗНЕЦОВА Нина Ивановна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
kuznina@catalysis.ru

КУЛИКОВ Альберт Борисович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
akulikov@ips.ac.ru

КУЛИКОВА Майя Валерьевна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
m_krylova@ips.ac.ru

КУНГУРОВА Ольга Анатольевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
olya-sky@inbox.ru

КУПОВЫХ Антон Сергеевич
ЗАО «Промкатализ»
Рязань, Россия
info@promcatalys.ru

КУРЕНКОВА Анна Юрьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
kurenkova@catalysis.ru

КУРИГАНОВА Александра Борисовна
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
kuriganova_@mail.ru

КУРСИН Максим Евгеньевич
Ивановский государственный химико-
технологический университет
Иваново, Россия
LatAdel@yandex.ru

КУСТОВ Александр Леонидович
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
kyst@list.ru

ЛАВРЕНОВ Александр Валентинович
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
lavr@ihcp.ru

ЛАЛАЯН Светлана Семеновна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
lalayansvetlana@yandex.ru

ЛАЛЕТИНА Светлана Сергеевна

Институт химии и химической технологии
СО РАН
Красноярск, Россия
shkulepo@rambler.ru

ЛАМБЕРОВ Александр Адольфович

Казанский (приволжский) федеральный
университет
Казань, Россия
lamberov@list.ru

ЛАРИЧЕВ Юрий Васильевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
ylarichev@gmail.com

ЛАСКИН Артём Игоревич

Казанский (приволжский) федеральный
университет
Казань, Россия
artemka166@mail.ru

ЛАТЫПОВА Лариса Рустемовна

Казанский (приволжский) федеральный
университет
Казань, Россия
larisalatypova@gmail.com

ЛИБЕРМАН Елена Юрьевна

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
el-liberman@mail.ru

ЛИПИН Петр Владимирович

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
lipin@ihscr.ru

ЛИТВЯКОВА Наталья Николаевна

Томский государственный университет
Томск, Россия
natlitv93@yandex.ru

ЛОГУНОВА Светлана Сергеевна

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

ЛОКТЕВ Алексей Сергеевич

Российский государственный университет
нефти и газа имени И.М. Губкина
Москва, Россия
al57@rambler.ru

ЛОКТЕВА Екатерина Сергеевна

МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
les@kge.msu.ru

ЛУКИН Михаил Викторович

Ивановский государственный химико-
технологический университет
Иваново, Россия
luckmv@mail.ru

ЛУТЧЕНКО Алексей Сергеевич

АО «Газпромнефть-ОНПЗ»
Омск, Россия
Lutchenko.AS@omsk.gazprom-neft.ru

ЛЯДОВ Антон Сергеевич

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

МАГАЕВ Олег Валерьевич

Томский государственный университет
Томск, Россия
mov_26@mail.ru

МАГОМЕДОВА Мария Владимировна

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

МАКАРОВ Александр Александрович

ООО "ЭКАТ"
Пермь, Россия
simonova_av@ecocatalysis.com

МАКСИМОВ Антон Львович

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

МАКСИМОВ Николай Михайлович

Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
maximovnm@mail.ru

МАЛЫШЕВ Александр

SASOL Germany GmbH
Гамбург, Германия
alexander.malyschew@de.sasol.com

МАЛЬЦЕВА Наталья Викторовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
maltseva.n.v@catalysis.ru

МАМОНТОВ Григорий Владимирович
Томский государственный университет
Томск, Россия
GrigoriyMamontov@mail.ru

МАНАЕНКОВ Олег Викторович
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
ovman@yandex.ru

МАНЕЦКИ Томаш
Лодзинский технический университет,
Институт Общей и Экологической Химии
Лодзь, Польша
tmanieck@p.lodz.pl

МАРГУЛИС Лазарь Соломонович
Всероссийский нефтяной
научно-исследовательский
геологоразведочный институт
Санкт-Петербург, Россия
emargulis@yandex.ru

МАРКОВА Екатерина Борисовна
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
ebmarkova@gmail.com

МАРТЫНЕНКО Александр Николаевич
ООО «Экоальянс»
Новоуральск, Россия
sales@eco-nu.ru

МАРТЬЯНОВ Олег Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
oleg@catalysis.ru

МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна
Тверской государственный технический университет
Тверь, Россия
matveeva@science.tver.ru

МАТУС Екатерина Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
matus@catalysis.ru

МАШКОВСКИЙ Игорь Сергеевич
Институт органической химии
им. Н.Д. Зелинского РАН
Москва, Россия
igormash@gmail.com

МЕДВЕДЕВ Дмитрий Александрович
ООО "Салаватский катализаторный завод"
Салават, Россия
mail@skatz.ru

МЕДВЕДЕВА Татьяна Борисовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
tanmedvedeva@catalysis.ru

МЕРК Арина Александровна
Томский государственный университет
Томск, Россия
merk_a@rambler.ru

МЕРЧИНСКИ Павел
Лодзинский технический университет,
Институт Общей и Экологической Химии
Лодзь, Польша
pawel.mierczynski@lodz.pl

МИРОНЕНКО Олеся Олеговна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
omironenko@catalysis.ru

МИРОНЕНКО Роман Михайлович
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
ch-mrgm@mail.ru

МИРОНОВА Елена Юрьевна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
palukas@ips.ac.ru

МИРОШНИКОВА Ангелина Викторовна
Институт химии и химической технологии
СО РАН
Красноярск, Россия
miroshnikova35@gmail.com

МИХАЛЕНКО Ирина Ивановна
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
mikhalenko_ii@pfur.ru

МОИСЕЕВ Алексей Вячеславович
Самарский государственный технический университет
Самара, Россия
moiseeff.alexey1992@yandex.by

МОРДКОВИЧ Владимир Зальманович
Технологический институт сверхтвердых и
новых углеродных материалов
Москва, Россия
mordkovich@tisnum.ru

МОРОЗОВ Максим Александрович
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
fr0stm4n@yandex.ru

МУЗАФАРОВ Азиз Мансурович
Институт элементоорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН
Москва, Россия
aziz@ineos.ac.ru

МУРЗАБЕКОВА Айсулу Бахытовна
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Уфа, Россия
aisulu-murz@mail.ru

МУРЗИН Дмитрий Юрьевич
Университет Або Академи
Турку, Финляндия
dmurzin@abo.fi

МУХАМЕДЬЯРОВА Алия Наильевна
Казанский (приволжский) федеральный
университет
Казань, Россия
anm03@list.ru

МУХИН Виктор Михайлович
ОАО "ЭНПО "Неорганика"
Электросталь, Россия
victormukhin@yandex.ru

МШАР Александр Михайлович
ООО "РН-Драгмет"
Москва, Россия
mschar@rndragmet.ru

МЯЧИНА Мария Андреевна
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
myachinamary@gmail.com

НАЗАРОВА Галина Юрьевна
Национальный исследовательский
Томский политехнический университет
Томск, Россия
silko@tpu.ru

НАЗИМОВ Даниил Андреевич
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@petrol.chem.msu.ru

НАРОЧНЫЙ Григорий Борисович
Южно-Российский государственный
технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)
Новочеркасск, Россия
narochny@bk.ru

НАРТОВА Анна Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
nartova@catalysis.ru

НАСУЛЛАЕВ Хикматулло
Узбекский НИ химико-фармацевтический
институт
Ташкент, Узбекистан
kh.a.nasullaev@gmail.com

НЕДОРЕЗОВА Полина Михайловна
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
pned@chph.ras.ru

НЕЙМАН Константин
Барселонский университет
Барселона, Испания
konstantin.neyman@icrea.cat

НЕМЫГИНА Надежда Андреевна
Тверской государственный технический
университет
Тверь, Россия
n.nemygina@gmail.com

НЕСТЕРОВ Николай Сергеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
nesterov@catalysis.ru

НЕХИДЖА Юнес
Казанский (приволжский) федеральный
университет
Казань, Россия
nehidjayounes@gmail.com

НЕЦКИНА Ольга Владимировна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
netskina@catalysis.ru

НИЗОВСКИЙ Александр Иванович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
alexniz@inbox.ru

НИКИТИНА Ирина Артуровна
ООО «Экоальянс»
Новоуральск, Россия
salesnikitina@eco-nu.ru

НИКИТИНА Надежда Анатольевна

МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
nnikitina1719@gmail.com

НИКИШИНА Татьяна Михайловна

Новомичуринский катализаторный завод
Новомичуринск, Россия
nikishina.tatyana@nkz-ooo.ru

НИКОЛАЕВ Евгений Николаевич

Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, Россия
E.Nikolaev@skoltech.ru

НИКУЛЬШИНА Мария Сергеевна

Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
kulikova.m.s@yandex.ru

НОВОКШОНОВА Людмила Александровна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
lnov@chph.ras.ru

НОСКОВ Александр Степанович

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

ОБУХОВА Татьяна Константиновна

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

ОЗЕРИН Александр Никифорович

Институт синтетических и полимерных
материалов им. Н.С. Ениколопова РАН
Москва, Россия
ozerin@ispm.ru

ОНИЩЕНКО Мария Игоревна

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

ОПАРКИН Алексей Владимирович

Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Казань, Россия
laexzzz@gmail.com

ОХЛОПКОВА Людмила Борисовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
mila65@catalysis.ru

ПАЙ Зинаида Петровна

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

ПАРЕНАГО Олег Павлович

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

ПАРМОН Валентин Николаевич

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

ПЕРЕЙМА Василий Юрьевич

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

ПЕРЕСЫПКИНА Екатерина Геннадьевна

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

ПЕСТОВ Александр Викторович

Институт органического синтеза
им. И.Я. Постовского УрО РАН
Екатеринбург, Россия
pestov@ios.uran.ru

ПЕСТУНОВ Андрей Викторович

Институт химии и химической технологии
СО РАН
Красноярск, Россия
gamlet115@gmail.com

ПЕТРОВ Алексей Николаевич

Санкт-Петербургский государственный
университет промышленных технологий и
дизайна
Санкт-Петербург, Россия
tank-alex16@yandex.ru

ПЕТУХОВ Антон Николаевич

Нижегородский государственный технический
университет им. Р.Е. Алексеева
Нижний Новгород, Россия
fox-off@mail.ru

ПИМЕРЗИН Андрей Алексеевич

Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
pimerzin@sstu.smr.ru

ПИЧУГИНА Дарья Александровна
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
dashapi@mail.ru

ПОГОДИН Вениамин Александрович
ООО "Кемико"
Обнинск, Россия
pogodin@yandex.ru

ПОДЪЯЧЕВА Ольга Юрьевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
pod@catalysis.ru

ПОТАПЕНКО Олег Валерьевич
Институт проблем переработки углеводородов
СО РАН
Омск, Россия
potap@ihcp.ru

ПОТЕМКИН Дмитрий Игоревич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
potema@catalysis.ru

ПРИБЫЛЬСКИЙ Георгий Витальевич
ООО "Центр технологий Лантан"
Москва, Россия

ПРОЗОРОВ Дмитрий Алексеевич
Ивановский государственный химико-
технологический университет
Иваново, Россия
prozorovda@mail.ru

ПУТИН Алексей Юрьевич
Московский технологический университет
Москва, Россия
putinalekse@yandex.ru

ПЫЛИНИНА Анна Ивановна
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
pylinina@list.ru

ПЫРЯЕВ Павел Андреевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
ppa@catalysis.ru

РЕВИНА Александра Анатольевна
Институт физической химии и электрохимии
имени А.Н. Фрумкина РАН
Москва, Россия
alex_revina@mail.ru

РЕЗНИЧЕНКО Ирина Дмитриевна
ПАО "Газпром нефть"
Санкт-Петербург, Россия
reznichenko.id@gazprom-neft.ru

РИШИНА Лаура Абрамовна
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
rishina@yandex.ru

РОГАНОВ Андрей Александрович
Самарский государственный университет
Самара, Россия
andrrog21@gmail.com

РОДИКОВА Юлия Анатольевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
rodikova@catalysis.ru

РОМАНЕНКО Анатолий Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
rav@catalysis.ru

РОСТОВЩИКОВА Татьяна Николаевна
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
rtn@kinet.chem.msu.ru

САВОСТЬЯНОВ Александр Петрович
Южно-Российский государственный технический
университет (Новочеркасский политехнический
институт)
Новочеркасск, Россия
jakovenko@lenta.ru

САДЫКОВ Владислав Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
sadykov@catalysis.ru

САЛИЕВ Алексей Николаевич
Южно-Российский государственный
технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)
Новочеркасск, Россия
anex1988@mail.ru

САЛЬНИКОВ Валерий Сергеевич
ООО «Сервис-центр «ХромоСиб»
Омск, Россия
director@chromosib.ru

САШКИНА Ксения Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
sashkina_kseniya@mail.ru

СВИНЦИЦКИЙ Дмитрий Антонович
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

СЕЛИВАНОВА Наталья Вячеславна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
natas@catalysis.ru
(383)3269463

СЕМАШКО Александр Юрьевич
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
timis@timis.ru

СЕМЕЙКИНА Виктория Сергеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
v.semeikina@g.nsu.ru

СЕМИКИН Кирилл Вадимович
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(Технический университет)
Санкт-Петербург, Россия
kirse@mail.ru

СЕРОВ Юрий Михайлович
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
jserov@sci.pfu.edu.ru

СИБКОВА Екатерина Сергеевна
ООО «Сервис-центр «ХромоСиб»
Омск, Россия
mail@chromosib.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

СИЗОВА Ирина Александровна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
isizova@mail.ru

СИМАКОВА Ирина Леонидовна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
simakova@catalysis.ru

СИМЕНЦОВА Ирина Ивановна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
sii@catalysis.ru

СИМОНОВ Михаил Николаевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
smike@catalysis.ru

СИНЕВ Михаил Юрьевич
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
mysinev@rambler.ru

СИНЕВА Лилия Вадимовна
Технологический институт сверхтвердых и
новых углеродных материалов
Москва, Россия
sinevalv@tisnum.ru

СИНИЦИН Сергей Александрович
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
sergeysinit@rambler.ru

СКУДИН Валерий Всеволодович
Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
skudin@muctr.ru

СЛАДКОВСКАЯ Елена Викторовна
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт
(Технический университет)
Санкт-Петербург, Россия
manuylova.lena@gmail.com

СЛАДКОВСКИЙ Дмитрий Андреевич
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (Технический
университет)
Санкт-Петербург, Россия
Dmitry.sla@gmail.com

СЛОБОДЯНИК Светлана Николаевна
Государственный университет Высшая школа
экономики
Москва, Россия
sslobodianik@hse.ru

СМИРНОВ Михаил Юрьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
smirnov@catalysis.ru

СМИРНОВА Дарья Александровна
Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (Технический
университет)
Санкт-Петербург, Россия
dasha.smir@gmail.com

СМИРНОВА Нина Владимировна
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
smirnova_nv@mail.ru

СМОЛИКОВ Михаил Дмитриевич
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
smolikov@ihcp.ru

СНЫТНИКОВ Павел Валерьевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
pvsnyt@catalysis.ru

СОБЯНИН Владимир Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
sobyanin@catalysis.ru

СОЛМАНОВ Павел Сергеевич
Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
spase07@yandex.ru

СОЛОМОНИК Игорь Григорьевич
Технологический институт сверхтвердых и
новых углеродных материалов
Москва, Россия
solomonik@tisnum.ru

СОЛТЫС Евгения Витальевна
Томский государственный университет
Томск, Россия
evgenia.soltys@mail.ru

СОРОКИНА Татьяна Павловна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
sorokina@ihcp.ru

СОСНИН Глеб Андреевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
sosningleb@catalysis.ru

СТАРЧАК Елена Евгеньевна
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
Москва, Россия
star2004i341@rambler.ru

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

СТЕПАНОВ Андрей Александрович
Институт химии нефти СО РАН
Томск, Россия
stepanov153@yandex.ru

СТЕПАНОВА Кристина Вячеславовна
Петрозаводский государственный университет
Петрозаводск, Россия
lady.cristin4ik@yandex.ru

СТЕПАНОВА Людмила Николаевна
Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
Lchem@yandex.ru

СТОЛЯРОВА Елена Александровна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
sea@catalysis.ru

СТОЦКАЯ Олеся Анатольевна
Институт экологии Волжского бассейна РАН
Тольятти, Россия
stockaya_olesya@mail.ru

СУБОЧ Арина Николаевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
arina@catalysis.ru

СУВОРОВА Марина Сергеевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
ms-suvorova@yandex.ru

СУКНЁВ Алексей Петрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
suknev@catalysis.ru

СУКУЛОВА Виктория Васильевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
sukulova@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
sulmanmikhail@yandex.ru

СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна
Тверской государственный технический
университет
Тверь, Россия
sulman@online.tver.ru

СУЩЕНКО Екатерина Дмитриевна
Томский государственный университет
Томск, Россия
konfetty13@mail.ru

СЫЧЕВ Сергей Анатольевич
Новомичуринский катализаторный завод
Новомичуринск, Россия
nikishina.tatyana@nkz-ooo.ru

ТАЛЗИ Евгений Павлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
talsi@catalysis.ru

ТАРАН Оксана Павловна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
oxanar@catalysis.ru

ТАРХАНОВА Ирина Геннадиевна
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
itar_msu@mail.ru

ТИХОВ Сергей Федорович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
tikhov@catalysis.ru

ТОМИНА Наталья Николаевна
Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
tominann@yandex.ru

ТОПОЛЮК Юлия Анатольевна
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
topolyuk@ips.ac.ru

УВАРКИНА Дарья Дмитриевна
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
dina8908@gmail.com

ФАЙНГОЛЬД Евгений Ефимович
Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, Россия
fevgeny@mail.ru

ФЕДОРОВ Александр Викторович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
fedorov@catalysis.ru

ФИЛАТОВА Анастасия Евгеньевна
Тверской государственный технический
университет
Тверь, Россия
afilatowa@mail.ru

ФЛИД Виталий Рафаилович
Московский технологический университет
Москва, Россия
vitaly-flid@yandex.ru

ХАБАРОВА Дарья Сергеевна
Самарский национальный исследовательский
университет имени академика С.П. Королева
Самара, Россия
dasha_iule@mail.ru

ХАДЖИЕВ Саламбек Наибович
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
khadzhiev@rbb.ru

ХАЙРУЛИН Сергей Рифович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
sergk@catalysis.ru

ХАМЗИН Юнир Азаматович
Уфимский государственный нефтяной
технический университет
Уфа, Россия
Yunirkh@bk.ru

ХАРКЕВИЧ Сергей Игоревич
ООО "СИ-ЛАБ"
Москва, Россия
serg@sy-lab.ru

ХАРЛАМОВА Тамара Сергеевна
Томский государственный университет
Томск, Россия
kharlamova83@gmail.com

ХАРЛАМПИДИ Харлампий Эвклидович
Казанский национальный исследовательский
технологический университет
Казань, Россия
kharlampidi@kstu.ru

ЧЕРНАВСКИЙ Петр Александрович
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
chern5@inbox.ru

ЧЕРНЫШЕВ Константин Игоревич
ЗАО «Промкатализ»
Рязань, Россия
info@promcatalys.ru

ЧЕРНЯК Сергей Александрович
МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
madseryi@mail.ru

ЧЕСАЛОВ Юрий Александрович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
chesalov@catalysis.ru

ЧЕТЫРИН Игорь Анатольевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
chia@catalysis.ru

ЧЕШЕЛЬСКИ Радослав
Лодзинский технический университет,
Институт Общей и Экологической Химии
Лодзь, Польша
radoslaw.ciesielski@p.lodz.pl

ЧИБИРЯЕВ Андрей Михайлович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
chibirv@catalysis.ru

ЧИКУНОВ Андрей Сергеевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
chikunov@catalysis.ru

ЧИСТЯКОВ Андрей Валерьевич
Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева РАН
Москва, Россия
chistyakov@ips.ac.ru

ЧУДАКОВ Ярослав Александрович
Российский государственный университет нефти
и газа имени И.М. Губкина
Москва, Россия
chudakov.yaroslav@gmail.com

ШАБЕЛЬСКАЯ Нина Петровна
Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ)
имени М.И. Платова
Новочеркасск, Россия
nina_shabelskaya@mail.ru

ШАКУН Александр Никитович
ПАО "Научно-производственное предприятие
Нефтехим"
Краснодар, Россия
info@nefthim.ru

ШАЛЫГИН Антон Сегреевич
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
shas@catalysis.ru

ШАМАНАЕВ Иван Владимирович
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
i.v.shamanaev@catalysis.ru

ШАМОВ Александр Георгиевич
Казанский государственный технологический
университет
Казань, Россия
shamov@kstu.ru

ШАМСИЕВ Равшан Сабитович
Московский технологический университет
Москва, Россия
Shamsiev.R@gmail.com

ШАРОВА Анастасия Юрьевна
Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
salomatina_ev@mail.ru

**ШЕЛДАИСОВ-МЕЩЕРЯКОВ Артем
Анатольевич**
Самарский государственный технический
университет
Самара, Россия
mesher1994@gmail.com

ШЕШКО Татьяна Федоровна
Российский университет дружбы народов
Москва, Россия
sheshko_tf@pfur.ru

ШИЛИНА Марина Ильинична

МГУ имени М.В. Ломоносова
Москва, Россия
shilina_m@mail.ru

ШИПИЛОВ Александр Сергеевич

Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского
Нижний Новгород, Россия
as-shipilov@yandex.ru

ШКУРЕНКО Виолетта Андреевна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
letter.89@mail.ru

ШМИДТ Александр Федорович

Иркутский государственный университет
Иркутск, Россия
aschmidt@chem.isu.ru

ШОЙНХОРОВА Туяна Баировна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск, Россия
shoynkhorova@gmail.com

ШОР Елена Александровна

Институт химии и химической технологии
СО РАН
Красноярск, Россия
shor-elena@rambler.ru

ШУЛЯКА Светлана Евменовна

Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева
Москва, Россия
ofrolovik@rambler.ru

ЭБЕРТ Дарья Юрьевна

Томский государственный университет
Томск, Россия
darya_ebert@mail.ru

ЮДИНА Елена Станиславовна

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

ЮНУСОВ Мирахмат Пулатович

Узбекский НИ химико-фармацевтический
институт
Ташкент, Узбекистан
yunusovmp@gmail.com

ЯБЛОКОВА Светлана Станиславовна

Институт проблем переработки
углеводородов СО РАН
Омск, Россия
sveta@ihcp.ru

ЯКОВЕНКО Роман Евгеньевич

Южно-Российский государственный
технический университет
(Новочеркасский политехнический институт)
Новочеркасск, Россия
jakovenko@lenta.ru

ЯКОВЛЕВ Вадим Анатольевич

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

ЯКОВЛЕВА Ирина Сергеевна

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

ЯКОВЛЕВА Наталья Михайловна

Петрозаводский государственный университет
Петрозаводск, Россия
nmyakov@gmail.com

ЯНОВСКИЙ Леонид Самойлович

Центральный институт авиационного
моторостроения им. П.И. Баранова
Москва, Россия
yanovskiy@ciam.ru

ЯШНИК Светлана Анатольевна

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

Содержание

Пленарные лекции	7
ПЛ-1 Николаев Е.Н. Применение масс-спектрометрии ультра-высокого разрешения для анализа сложных химических смесей	9
ПЛ-2 Максимов А.Л. Катализ на наноструктурированных и дисперсных системах в нефтехимии и нефтепереработке	10
ПЛ-3 <u>Музафаров А.М.</u> , Татарина Е.А., Тебенева Н.А., Мешков И.Б., Миленин С.А., Молодцова Ю.А., Мигулин Д.А., Тарасенков А.Н., Темников М.Н. Макромолекулы-частицы – новая форма высокомолекулярных соединений	11
ПЛ-4 Афанасьев П.В. Сульфиды переходных металлов в гидропереработке, электрокатализе и фотокатализе: общие черты и различия; модели и реальность	13
ПЛ-5 Кожевников И.В. Гетерополикислоты в катализе: научные основы и промышленное использование	15
ПЛ-6 Романенко А.В. Углеродные материалы в катализе	16
Ключевые лекции	17
КЛ-1 <u>Мартьянов О.Н.</u> , Кожевников А.В., Нестеров Н.С., Трухан С.Н., Чибиряев А.М., Шалыгин А.С. Физико-химические особенности применения сверхкритических флюидов в гетерогенном катализе	19
КЛ-2 Доронин В.П. Современные катализаторы крекинга нефтяных фракций	21
КЛ-3 Варфоломеев С.Д. Суперкомпьютерные технологии в исследовании механизмов каталитических реакций: катализ ферментами	23
КЛ-4 Шакун А.Н. Промышленные катализаторы и процессы изомеризации бензиновых фракций	24
КЛ-5 <u>Адонин Н.Ю.</u> , Тимофеева М.Н., Приходько С.А. Катализаторы процессов получения алкилароматических соединений	27
КЛ-6 Каичев В.В. Применение <i>in situ</i> методов для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций	28
КЛ-7 <u>Локтева Е.С.</u> , Лихолобов В.А., Лунин В.В. Взаимодействие металлов с углеродной подложкой в катализе	29
КЛ-8 <u>Пай З.П.</u> , Пармон В.Н. Каталитические процессы производства малотоннажных органических соединений	30

КЛ-9 <u>Гиязов О.В.</u> , Шалупкин Д.Н., Чупарев Е.В., Степанов К.А., Девятков С.Ю. Новый реакционно-ректификационный отечественный процесс изомеризации бензиновых фракций	31
Приглашенные устные доклады	33
УДп-1 Климов О.В. Технология регенерации/реактивации катализаторов гидроочистки дизельного топлива	35
УДп-2 Нейман К.М. Компьютерное конструирование биметаллических катализаторов для ускорения их целенаправленного приготовления	37
УДп-3 <u>Кондратенко Е.В.</u> , Гоелден В., Отрощенко Т., Хан Т., <u>Кондратенко В.А.</u> , Линке Д., Родемерк У. Альтернативные технологии и катализаторы для целенаправленного производства пропилена	38
УДп-4 <u>Озерин А.Н.</u> , Иванчев С.С. Синтез реакторных порошков СВМПЭ для прямого твердофазного формования в конечные изделия. Чего хотели бы материаловеды?	41
Устные доклады	43
Секция 1. Физико-химические основы катализа	
С1 УД-01 Мурзин Д.Ю. Кинетический анализ влияния растворителя в сложных многостадийных каталитических реакциях	45
С1 УД-02 <u>Охлопкова Л.Б.</u> , Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. Исследование кинетических закономерностей реакции гидрирования диметилэтилкарбинола в микрокапиллярном реакторе на Pd_xZn_{1-x}/TiO_2 покрытиях	47
С1 УД-03 <u>Брук Л.Г.</u> , Насыбулин Ф.Д., Пастухова Ж.Ю., Кацман Е.А., Путин А.Ю., Сулимов А.В., Флид В.Р. Кинетика и механизм эпоксидирования аллилового спирта пероксидом водорода на титансиликалите TS-1	49
С1 УД-04 <u>Барабанов А.А.</u> , Сукулова В.В., Мацько М.А., Захаров В.А. Кинетика полимеризации этилена и сополимеризации этилена с гексен-1 на титанмагниевого катализаторах на основе новых данных о числе активных центров и константах скорости роста	51
С1 УД-05 <u>Файнгольд Е.Е.</u> , Панин А.Н., Бабкина О.Н., Саратовских С.Л., Бравая Н.М. Металлоценовые каталитические системы полимеризации олефинов и диенов, содержащие арилоксиды изобутилалюминия в качестве новых активаторов	53
С1 УД-06 <u>Ришина Л.А.</u> , Kissin Y.V., Лалаян С.С., Крашенинников В.Г., Перепелицина Е.О., Мединцева Т.И. Новая эффективная каталитическая система полимеризации олефинов на основе $Ti(Oiso-C_3H_7)_4$	55

C1 УД-07 <u>Свиницкий Д.А.</u> , Славинская Е.М., Кардаш Т.Ю., Стонкус О.А. Чупахин А.П., Стадниченко А.И., Пахаруков И.Ю., Пармон В.Н., Боронин А.И. Каталитические свойства частиц оксида меди в реакции окисления монооксида углерода	57
C1 УД-08 <u>Синева Л.В.</u> , Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Вклад воды во вторичные превращения углеводов в синтезе Фишера–Тропша	59
C1 УД-09 <u>Гутерман В.Е.</u> , Беленов С.В., Табачкова Н.Ю., Алексеенко А.А. Стабильность и активность нанесенных Pt/C и Pt-M/C электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов: роль морфологии и архитектуры наночастиц	61
C1 УД-10 <u>Пыряев П.А.</u> , Мороз Б.Л., Кузнецов А.Н., Зюзин Д.А., Симонов А.Н. Просвириин И.П., Бухтияров В.И. Катализаторы электрохимического окисления водорода, содержащие палладий и золото: исследование влияния состава биметаллических частиц на каталитическую активность и толерантность к CO	63
C1 УД-11 <u>Садыхов В.А.</u> , Смаль Е.А., Пинаева Л.Г., Симонов М.Н., Садовская Е.М. Рогов В.А., Авдеев В.И., Бобин А.С., Чесалов Ю.А., Краснов А.В., Ван Вин А.К. Механизм трансформации этанола в синтез-газ на шпинели MnCr₂O₄, промотированной Pt, Ru, Ni+Ru: исследования <i>in situ</i> и квантово-химический анализ	65
C1 УД-12 <u>Чесалов Ю.А.</u> , Андрушкевич Т.В. <i>In situ</i> исследование механизма образования никотиновой и изоникотиновой кислот при газофазном окислении β- и γ-пиколина на ванадий-титановых оксидных катализаторах	67
C1 УД-13 <u>Шилина М.И.</u> , Удалова О.В., Глоризов И.П., Жидомиров Г.М. Полиядерные катионные комплексы кобальта в каталитическом окислении монооксида углерода. Эксперимент и расчет	69
C1 УД-14 <u>Пичугина Д.А.</u> , Полинская Ю.Г., Кузьменко Н.Е. Структурные и электронные эффекты диссоциации кислорода на кластерах золота и серебра	70
C1 УД-15 <u>Дохликова Н.В.</u> , Гришин М.В., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р. Атомная и электронная структура кластеров Au_nH_y	72
C1 УД-16 <u>Шамсиев Р.С.</u> , Данилов Ф.О. Квантово-химическое исследование механизма гидрирования фенилацетилена на поверхности палладиевых частиц	73
C1 УД-17 <u>Лалетина С.С.</u> , Шор Е.А., Маматкулов М., Юданов И.В., Каичев В.В., Бухтияров В.И. Теоретическое исследование дегидрирования метанола на кластерах платины	74
C1 УД-18 <u>Шамов А.Г.</u> , Гарифзянова Г.Г., Храпковский Г.М. Квантовохимическое исследование акватермолиза органических сульфидов и тиофена	76
C1 УД-19 <u>Долуда В.Ю.</u> , Ткаченко О.П., Сидоров А.И., Кустов Л.М., Сульман Э.М. Изучение Zn/Cu смешанных оксидных катализаторов на основе сверхсшитого полистирола методом XAS	78

C1 УД-20 <u>Филатова А.Е.</u> , Матвеева В.Г., Долуда В.Ю., Сульман Э.М. Кинетическое исследование гидрирования нитробензола	80
C1 УД-21 Адаму А., Гаврилова Н.Н., Губин С.А., Кислов В.Р., <u>Скудин В.В.</u> Кнудсенский режим транспорта в мембранных катализаторах	82
C1 УД-22 Конищева М.В., Потемкин Д.И., Снытников П.В., <u>Собянин В.А.</u> Избирательное метанирование СО в присутствии СО₂ на катализаторах Ni/CeO₂, промотированных галогенами (F, Cl, Br)	84
C1 УД-23 <u>Никульшина М.С.</u> , Можаяев А.В., Lancelot С., Blanchard P., Payen E., Briois V., Lamonier С., Никульшин П.А. Синергетический эффект Mo-W в полиметаллических (Ni)WMo/Al₂O₃ катализаторах гидроочистки	86
C1 УД-24 <u>Солманов П.С.</u> , Максимов Н.М., Моисеев А.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Влияние содержания фосфора в носителе P-Ni-Mo-W катализаторов на морфологию активной фазы и каталитическую активность в реакции гидрогенолиза дибензотиофена	88
C1 УД-25 <u>Сущенко Е.Д.</u> , Харламова Т.С., Изаак Т.И., Водянкина О.В. Влияние соотношения Mg:V в нанесенных MgO-V₂O₅/γ-Al₂O₃ катализаторах на состав и строение поверхностных ванадатов магния и их каталитические свойства в реакции окислительного дегидрирования пропана	90
C1 УД-26 <u>Тарханова И.Г.</u> , Зеликман В.М., Анисимов А.В., Белецкая И.П. Селективное галогенирование и окисление органических соединений, катализируемое иммобилизованными ионными жидкостями	92
C1 УД-27 <u>Ильин А.Б.</u> , Ермилова М.М., Орехова Н.В., Жилыева Н.А., Ярославцев А.Б. Применение каркасных катализаторов со структурой NASICON для каталитического превращения спиртов	93
C1 УД-28 <u>Флид В.Р.</u> , Шамсиев Р.С., Дураков С.А., Замалютин В.В. Ключевые интермедиаты в катализируемых никелем и палладием реакциях с участием норборнадиена	95
C1 УД-29 <u>Жижина Е.Г.</u> , Гогин Л.Л., Родикова Ю.А. Высокоэффективные катализаторы на основе гетерополикислот для окисления органических соединений в жидкой фазе	97
C1 УД-30 <u>Чистяков А.В.</u> , Жарова П.А., Николаев С.А., Цодиков М.В. Превращение сверхкритических этанола и изопропанола в бутанол-1 и пентанол-2 в присутствии биметаллических золото содержащих катализаторов	98
C1 УД-31 <u>Ростовщикова Т.Н.</u> , Голубина Е.В., Локтева Е.С., Маслаков К.И., Кожевин В.М. Гуревич С.А., Явсин Д.А., Славинская Е.М. Влияние соотношения СО:О₂ и степени заполнения поверхности наночастицами Pt, осажденными лазерным электродиспергированием, на свойства Pt/Al₂O₃ катализаторов в окислении СО	100
C1 УД-32 <u>Гришин М.В.</u> , Гатин А.К., Дохлокова Н.В., Кирсанкин А.А., Колченко Н.Н., Кулак А.И., Сарвадий С.Ю., Слуцкий В.Г., Шуб Б.Р. Управление адсорбционными свойствами нанесенных наночастиц: влияние электрического потенциала	102

C1 УД-33 <u>Игнатов С.К.</u> , Гаджиев О.Б., Охупкин А.И., Разуваев А.Г. Реакции и динамика водорода на химически модифицированных наночастицах платины и их агрегатах в электрическом поле. Квантовохимическое и молекулярно-динамическое исследование	104
C1 УД-34 <u>Харлампида Х.Э.</u> , Нуруллина Н.М., Батыршин Н.Н. Непереходные металлы – катализаторы окисления алкилароматических углеводородов	106
C1 УД-35 <u>Бухтияров А.В.</u> , Просвирин И.П., Худорожков А.К., Четырин И.А., Бухтияров В.И. Биметаллические Pd-Pt/Al ₂ O ₃ катализаторы полного окисления метана: <i>in situ</i> РФЭС исследование.....	107
C1 Удк-01 <u>Боева О.А.</u> , <u>Евдокименко Н.Д.</u> , Одинцов А.А., Соловов Р.Д., Абхалимов Е.В., Ершов Б.Г. Каталитические и адсорбционные свойства наночастиц золота размером 4.6 нм и 19.4 нм, полученные цитратным методом	109
C1 Удк-02 <u>Сукулова В.В.</u> , Барабанов А.А., Захаров В.А., Мацько М.А. Исследование процесса формирования поверхностных титан-алкильных соединений – предшественников активных центров нанесенных титанмагниевого катализаторов полимеризации олефинов.....	111
C1 Удк-03 <u>Недорезова П.М.</u> , Аладышев А.М., Клямкина А.Н., Чапурина А.В., Монахова Т.В., Марголин А.Л., Костюк С.В., Пискун Ю.А., Юпат Т.С. Сополимеризация пропилена с метилвинилкетонем или его полимеризация в присутствии полилактида – перспективный путь к созданию полипропилена с контролируемой скоростью деструкции	112
C1 Удк-04 <u>Болтенков В.В.</u> , Таран О.П., Яшник С.А., Пархомчук Е.В., Аюшеев А.Б., Бабушкин Д.Э., Пармон В.Н. Сравнительное исследование пероксидного окисления метана, метанола и муравьиной кислоты в присутствии катализаторов Fe-ZSM-5.....	114
C1 Удк-05 <u>Зиядуллаев О.Э.</u> , Отамухамедова Г.К., Узехбергенев А.А. Гомогенное и гетерогенное каталитическое винилирование ацетиленовых спиртов	116
C1 Удк-06 <u>Максимов Н.М.</u> , Пимерзин А.А., Томина Н.Н., Роганов А.А. Исследование кинетических особенностей реакций гидродесульфурзации легкого газойля каталитического крекинга	117
C1 Удк-07 <u>Пирютко Л.В.</u> , <u>Иванов Д.П.</u> , Харитонов А.С. Влияние морфологии цеолита MFI на его каталитические свойства в реакции гидроксирования фенола закисью азота	119
C1 Удк-08 <u>Ларина Е.В.</u> , Курохтина А.А., Ярош Е.В., Лагода Н.А., <u>Шмидт А.Ф.</u> Операндо исследование процессов превращения катализатора за пределами каталитического цикла реакции арилирования алкенов ангидридами ароматических кислот.....	121
C1 Удк-09 <u>Кибис Л.С.</u> , Кардаш Т.Ю., Деревянникова Е.А., Стонкус О.А., Славинская Е.М., Боронин А.И. Исследование окислительно-восстановительных свойств поверхности катализаторов на основе Rh/CeO _x	123
C1 Удк-10 <u>Кунгурова О.А.</u> , Штерцер Н.В., Чермашенцева Г.К., Водянкина О.В., Хасин А.А. Ru-промотированные кобальт-алюминиевые катализаторы синтеза Фишера-Тропша.....	125

C1 Удк-11 Мерк А.А., Салаев М.А., Водянкина О.В., Мамонтов Г.В. Влияние соединений Cu и Zn на структуру и свойства алюмохромовых катализаторов дегидрирования легких парафинов	127
C1 Удк-12 Родикова Ю.А., Жижина Е.Г. Особенности кинетики и механизма окисления диалкилфенолов в присутствии водных растворов Mo-V-P гетерополикислот	129
C1 Удк-13 Петьков В.И., Шипилов А.С., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Суханов М.В., Миронова Е.Ю., Лыткина А.А., Ярославцев А.Б. Синтез цирконий содержащих молибдат- и ванадат-фосфатов, их каталитические свойства в превращениях метанола.....	131
C1 Удк-14 Шуляка С.Е., Бухаркина Т.В., Синицин С.А. Окисление смеси ксилолов в присутствии солей переходных металлов	133
C1 Удк-15 Эберт Д.Ю., Савельева А.С., Водянкина О.В. Нанесенные Mo-Fe-O/SiO₂ катализаторы окисления пропиленгликоля	134
C1 Удк-16 Чикунов А.С., Таран О.П. Пармон В.Н., Коваль В.В. Стабилизированные крахмалом микрогетерогенные коллоидные Mn, Fe, Co и Co катализаторы реакции окисления воды в присутствии комплекса трехвалентного трисбипиридил рутения как функциональная модель кислородвыделяющего комплекса фотосистемы II.....	136
C1 Удк-17 Пестов А.В., Привар Ю.О., Первова М.Г., Модин Е.Б., Устинов А.Ю., Братская С.Ю. Влияние характеристик полимерной матрицы на активность палладий- и никельсодержащих катализаторов гидрирования и гидродегидрохлорирования	138
C1 Удк-18 Магомедова М.В., Пересыпкина Е.Г., Бондаренко Г.Н., Хаджиев С.Н. Синтез этилена и пропилена из ДМЭ в различных реакционных средах: вопросы химии и технологии.....	139
Секция 2. Научные основы производства катализаторов	
C2 УД-01 Паренаго О.П., Баграташвили В.Н., Тимашев П.С., Лажко А.Э., Караханов Э.А., Максимов А.Л., Золотухина А.В. Нанокатализаторы гидрирования, полученные в сверхкритических средах	141
C2 УД-02 Матус Е.В., Охлопкова Л.Б., Сухова О.Б., Кузнецов В.В., Исмагилов И.З., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р. Влияние состава носителя на физико-химические и каталитические свойства Ni -катализаторов.....	143
C2 УД-03 Локтев А.С., Дедов А.Г., Мухин И.Е., Комиссаренко Д.А., Мазо Г.Н., Шляхтин О.А., Малышев С.А., Маркин С.В., Толпина М.Д., Моисеев И.И. Новые селективные катализаторы кислородной и углекислотной конверсии метана в синтез-газ	145
C2 УД-04 Беспалко Ю.Н., Садыков В.А., Павлова С.Н., Еремеев Н.Ф., Скрыбин П.И., Садовская Е.М., Краснов А.В., Кригер Т.А., Уваров Н.Ф. Синтез оксидов со смешанной ионной-электронной проводимостью для среднетемпературных кислород/протонпроводящих мембран.....	147
C2 УД-05 Гаврилова Н.Н., Мячина М.А., Скудин В.В., Назаров В.В. Синтез мембранных катализаторов Mo₂C/Al₂O₃ с различной архитектурой и их каталитическая активность в реакции углекислотной конверсии метана.....	149

C2 УД-06	<u>Степанова Л.Н.</u> , Бельская О.Б., Василевич А.В., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А.	
	Механохимический синтез катализаторов Pt(Pd)/Mg(Li)AlO_x для реакций дегидрирования алканов	151
C2 УД-07	Немыгина Н.А., Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Шифрина З.Б., Юзик-Климова Е.Ю., Кучкина Н.В., Сорокина С.А., <u>Сульман Э.М.</u> , Бронштейн Л.М.	
	Перспективы использования магнитно-разделяемых палладиевых катализаторов в реакциях селективного гидрирования	153
C2 УД-08	<u>Тихов С.Ф.</u> , Садыков В.А., Валеев К.Р., Саланов А.Н., Черепанова С.В., Минюкова Т.П., Романенков В.А., Петюшик Е.Е.	
	Пористые керамометаллические микрооболочечные носители и катализаторы на основе порошкообразных Me-Al (Me = Fe, Cu, Cr, Co) сплавов, полученных механохимической обработкой	155
C2 УД-09	<u>Юнусов М.П.</u> , Саидов У.Х., Насуллаев Х.А., Гуломов Ш.Т.	
	Новые подходы к синтезу катализаторов и адсорбентов для переработки жидкого и газообразного углеводородного сырья	157
C2 УД-10	<u>Нецкина О.В.</u> , Комова О.В., Симагина В.И., Просвирин И.П., <u>Кочубей Д.И.</u> , Канажевский В.В., Малыхин С.Е., Келлерман Д.Г.	
	Исследование кобальтовых катализаторов гидролиза боргидрида натрия, восстановленных <i>in situ</i> в реакционной среде гидрида	159
C2 УД-11	<u>Казакова М.А.</u> , Семиколенова Н.В., Кузнецов В.Л., Андреев А.С., Ищенко А.В., Селютин А.Г., Мацько М.А., Захаров В.А.	
	Новый подход к синтезу функциональных композитных материалов на основе полиэтилена и многослойных углеродных нанотрубок, модифицированных наночастицами Со	161
C2 УД-12	<u>Чернавский П.А.</u> , Панкина Г.В., Строкова Н.Е., Казак В.О.	
	Влияние промотирования калием на динамику формирования каталитически активной поверхности в системах Fe/SiO₂ и Fe/C	163
C2 УД-13	<u>Красников Д.В.</u> , Кузнецов В.Л., Коваленко Г.А., Казакова М.А., Мосеенков С.И., Ткачев Е.Н., Романенко А.И., Смирнова Т.Е., Сусяев В.И., Дорофеев И.О.	
	Одностадийное получение аэрогелей углеродных нанотрубок путем тонкой настройки катализатора их синтеза	164
C2 УД-14	<u>Куриганова А.Б.</u> , Леонтьева Д.В., Ульянкина А.А., Александрин А.С., Попова Е.А., Фаддеев Н.А., Леонтьев И.Н., Смирнова Н.В.	
	Синтез активных материалов в условиях нестационарного электролиза для фото- и электрокатализа	166
C2 УД-15	<u>Перейма В.Ю.</u> , Климов О.В., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Носков А.С.	
	Синтез и свойства нанесенных сульфидных вольфрамсодержащих катализаторов гидропереработки нефтяных фракций	168
C2 УД-16	Кокатев А.Н., Лукиянчук И.В., <u>Яковлева Н.М.</u> , Руднев В.С., Чупахина Е.А., Яковлев А.Н., Степанова К.В.	
	Каталитически активные композитные материалы с пористой алюмооксидной матрицей, модифицированной наночастицами γ- MnO₂	169
C2 УД-17	<u>Шалыгин А.С.</u> , Нестеров Н.С., Нуждин А.Л., Бухтиярова Г.А., Мартьянов О.Н.	
	Новые подходы для синтеза полифункциональных материалов с использованием сверхкритических флюидов	171

C2 УД-18 <u>Голубина Е.В.</u> , Локтева Е.С., Харланов А.Н., Ерохин А.В., Зубавичус Я.В. Влияние свойств поверхности наноалмаза на формирование нанесенных частиц металла и их каталитическую активность	173
C2 УД-19 <u>Бауман Ю.И.</u> , Шорсткая Ю.В., Плюснин П.Е., Мишаков И.В., Шубин Ю.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А. Активность и стабильность Ni_{1-x}Pd_x и Ni_{1-x}Pt_x катализаторов в разложении хлоруглеродородов с получением углеродного материала	175
C2 УД-20 <u>Бычков В.Ю.</u> , Тюленин Ю.П., Слинько М.М., Соколов С., Корчак В.Н. Эффект ускоренного развития поверхности Ni и Pd и увеличения их каталитической активности под действием автоколебаний	177
C2 УД-21 <u>Нартова А.В.</u> , Ковтунова Л.М., Дубков А.А., Худорожков А.К., Штерк Г.В., Квон Р.И., Бухтияров В.И. Влияние условий приготовления на характеристики алюмоплатиновых катализаторов	179
C2 УД-22 <u>Джикия О.В.</u> , Смоликов М.Д., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Боронин А.И., Кошечев С.В., Паукштис Е.А., Белый А.С. Исследование влияния содержания палладия и условий активации катализаторов Pd/SO₄²⁻/ZrO₂/Al₂O₃ на показатели в реакции изомеризации n-гексана	181
C2 УД-23 <u>Сименцова И.И.</u> , Плясова Л.М., Минюкова Т.П. Влияние состава и условий синтеза на физико-химические свойства Cu-Cr/Al оксидных соединений со структурой шпинели	182
C2 УД-24 <u>Комова О.В.</u> , Нецкина О.В., Кайль Н.Л., Дербиллина А.В., Муха С.А., Одегова Г.В., Булавченко О.А., Симагина В.И. Влияние режимов горения биметаллических глицин-нитратных предшественников на фазовый состав образующихся продуктов	184
C2 Удк-01 <u>Ласкин А.И.</u> , Ильясов И.Р., Ламберов А.А. Генезис активного компонента катализатора селективного гидрирования метилацетилена и пропандиена в процессе ислительно-восстановительной активации	186
C2 Удк-02 <u>Гавриленко А.В.</u> , Степачёва А.А., Маркова М.Е., Молчанов В.П., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Субкритический синтез катализаторов для процесса Фишера-Тропша	188
C2 Удк-03 <u>Яковлева И.С.</u> , Болотов В.А., Танашев Ю.Ю., Булавченко О.А., Исупова Л.А. Особенности микроволнового воздействия на нитратные и цитратные смеси при синтезе перовскитов	190
C2 Удк-04 <u>Литвякова Н.Н.</u> , Садливская М.В., Зайковский В.И., Мамонтов Г.В. Ag-CeO₂/SBA катализаторы окисления VOCs	192
C2 Удк-05 <u>Иванова Ю.А.</u> , Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А. Влияние состава и способа модифицирования на каталитическую активность Ni_xCo_{3-x}O₄ (X=0-1) оксидов в реакции низкотемпературного разложения N₂O	194
C2 Удк-06 <u>Волочаев В.А.</u> , Беленов С.В., Высочина Л.Л., Алексеенко А.А., Гутерман В.Е. Возможности идентификации структур типа ядро-оболочка в катализаторах Pt-M методом порошковой дифракции	196
C2 Удк-07 <u>Прозоров Д.А.</u> , Афинеевский Д.А., Гундоров В.О. Контроль адсорбционных свойств переходных металлов, как научно-обоснованный подход к синтезу катализаторов гидрогенизации	198

Секция 3. Перспективные каталитические процессы

С3 УД-01 Кузнецов Б.Н., Гарынцева Н.В., Судакова И.Г., Яценкова О.В., Шарыпов В.И., Скрипников А.М. Оптимизация интегрированных процессов каталитической переработки низкосортной древесины	200
С3 УД-02 Манаенков О.В., Матвеева В.Г., Кислица О.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М., Раткевич Е.А., Сидоров А.И., Бронштейн Л.М. Гидрогенолиз целлюлозы до гликолей с использованием Ru-содержащего магнитного катализатора	202
С3 УД-03 Сальникова К.Е., Стригина В.А., Матвеева В.Г., Быков А.В., Сульман Э.М. Каталитическое гидрирование фурфурола	204
С3 УД-04 Букина З.М., Колесниченко Н.В., Курумов С.А., Хаджиев С.Н. Регулирование состава синтетических углеводов, получаемых из альтернативного сырья	206
С3 УД-05 Цодиков М.В., Бондаренко Г.Н., Арапова О.В., Константинов Г.И., Эллерт О.Г. Микроволновое излучение в скоростных процессах приготовления катализаторов, деградации загрязнителей и плазменно-каталитическом риформинге лигнина	208
С3 УД-06 Таран О.П., Громов Н.В., Аюшеев А.Б., Сорокина К.Н., Пармон В.Н. Жидкофазные каталитические процессы переработки основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы в ценные химические продукты	209
С3 УД-07 Мерчински П., Давид Б., Чешельски Р., Закшевски М., Мосиньска М., Кедзьора А., Дубков С., Манецки Т. Синтез Фишера-Тропша на катализаторах Fe-Ru/Al₂O₃-Cr₂O₃ в качестве эффективного способа получения топливных компонентов	212
С3 УД-08 Сидоренко А.Ю., Агабеков В.Е., Гуторова А.В., Ахо А., Кузнецова Т.Ф., Мурзин Д.Ю. Каталитическая изомеризация эпоксида α-пинена в камфоленовый и изо-камфоленовый альдегиды	214
С3 УД-09 Смирнова Н.В., Чернышев В.М., Клушин В.А., Кашпарова В.П., Леонтьева Д.В. Каталитические процессы получения 5-гидроксиметилфурфурола и некоторых его производных из сырья растительного происхождения	216
С3 УД-10 Потемкин Д.И., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Лапкин А.А., Собянин В.А. Прямой синтез H₂O₂ на нанесенных Pd-Au катализаторах, приготовленных с использованием ДКС [Pd(NH₃)₄][AuCl₄]₂	217
С3 УД-11 Лядов А.С., Кочубеев А.А., Маркова Е.Б., Хаджиев С.Н. Получение органических карбонатов из многоатомных спиртов и карбамида	219
С3 УД-12 Селиванова Н.В., Бердникова П.В., Пай З.П. Каталитический синтез янтарной кислоты с применением экологически благоприятного окислителя	221
С3 УД-13 Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А., Сукнев А.П., Маколкин Н.В. Селективное/энантиоселективное гидрирование водных растворов L-яблочной кислоты на Pt-ReOx/C катализаторе	222
С3 УД-14 Пестов А.В., Мехаев А.В., Галимова А.Н., Привар Ю.О., Братская С.Ю. Каталитическое дигидроксилирование активированной двойной связи с участием системы хитозан-Au(III)	224

СЗ УД-15 <u>Кузнецова Н.И.</u> , Бальжинимаев Б.С., Bhattacharyya A., Walenga J.T. Новая стратегия в производстве терефталевой кислоты с низким содержанием п-карбокситбензалдегида. Применение ацетата аммония и ионных жидкостей в синтезе и окислительной очистке	226
СЗ УД-16 <u>Манецки Т.</u> , Закшевски М., Давид Б., Чешельски Р., Мосиньска М., Кедзьора А., Дубков С., Мерчински П. Новый эффективный метод для получения синтез-газа из биогаза через переработку биомассы на катализаторах Ni-Ru / Al ₂ O ₃	228
СЗ УД-17 <u>Грабченко М.В.</u> , Мамонтов Г.В., Зайковский В.И., Водянкина О.В. Исследование роли взаимодействия Ag-CeO ₂ в Ag/CeO ₂ и Ag/CeO ₂ /SiO ₂ катализаторах в реакции окислительного дегидрирования этанола	229
СЗ УД-18 <u>Симакова И.Л.</u> , Демидова Ю.С., М.Н. Симонов, Мурзин Д.Ю. Синтез C10 спиртов изостроения конденсацией n-пентанола по реакции Гербе-Марковникова на металлах VIII группы	231
СЗ УД-19 <u>Яшник С.А.</u> , Винокуров З.С., Ищенко А.В., Каичев В.В., Исмагилов З.Р. Низкопроцентные Pd-Pt-катализаторы для камер сгорания ГТУ малой мощности	233
СЗ УД-20 <u>Гогин Л.Л.</u> , Жижина Е.Г., Пай З.П. Перспективы использования растворов Мо-V-фосфорных гетерополикислот в качестве бифункциональных катализаторов процессов получения антрахинона и его замещенных производных	235
СЗ УД-21 <u>Бельская О.Б.</u> , Лихолобов В.А. Роль начальных стадий синтеза катализаторов в формировании свойств нанесенного металла Pt(Pd) на носителях различной природы.....	237
СЗ УД-22 <u>Снытников П.В.</u> , Потемкин Д.И., Беляев В.Д., Шигаров А.Б., Кириллов В.А., Собынин В.А., Сивак А. В., Кашин А.М. Риформер дизельного топлива для энергоустановок на основе ТОТЭ	238
СЗ УД-23 <u>Добрынкин Н.М.</u> , Батыгина М.В, Носков А.С. Каталитические технологии для повышения эффективности нефтеотдачи пластов	240
СЗ УД-24 <u>Ларичев Ю.В.</u> , Мартыанов О.Н. In situ исследование динамики процессов агрегации асфальтенов в тяжелых нефтях методом малоуглового рентгеновского рассеяния	242
СЗ УД-25 <u>Пимерзин А.А.</u> , Никульшин П.А., Томина Н.Н. Высокоактивные сульфидные катализаторы для гидрогенизационных процессов нефтепереработки	244
СЗ УД-26 <u>Величкина Л.М.</u> , Канашевич Д.А., <u>Восмерилов А.В.</u> Применение псевдобемита и гидрагиллита в качестве компонентов цеолитсодержащих катализаторов обогащения прямогонных бензиновых фракций нефти	245
СЗ УД-27 <u>Яковенко Р.Е.</u> , Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Митченко С.А. Получение моторных топлив из попутного нефтяного газа	247
СЗ УД-28 <u>Восмерикова Л.Н.</u> , Зайковский В.И., Восмерилов А.В. Элементоалюмосиликаты – перспективные катализаторы для процесса ароматизации низших алканов.....	248

СЗ УД-29 <u>Новокшонова Л.А.</u> , Кудинова О.И., Бревнов П.Н. Процессы каталитической полимеризации <i>in situ</i> для получения наполненных композиционных материалов на основе полиолефинов	250
СЗ УД-30 <u>Кузнецов В.Л.</u> , Рабинович О.С., Циценко (Блинова) А.Н., Красников Д.В., Мосеенков С.И., Шмаков А.Н., Просвирин И.П., Калинин А.В. Модель каталитического синтеза многослойных углеродных нанотрубок в реакторе с псевдооживленным слоем катализатора	252
СЗ УД-31 <u>Исупова Л.А.</u> , Пинаева Л.Г., Сутормина Е.Ф., Иванова Ю.А. Удаление закиси азота в производстве азотной кислоты	254
СЗ УД-32 <u>Шешко Т.Ф.</u> , Серов Ю.М., <u>Крючкова Т.А.</u> , Зимина В.Д., Яфарова Л.В., Зверева И.А. Исследование каталитических свойств сложных оксидов $GdMn_xFe_{1-x}O_3$ в углекислотной конверсии природного газа	256
СЗ УД-33 <u>Воротынцев А.В.</u> , Петухов А.Н., Коперсак И.Ю., Воротынцев В.М. Новые аспекты низкотемпературного каталитического гидрирования, диспропорционирования и восстановления хлорсиланов для производства поликремния	257
СЗ УД-34 <u>Хаджиев С.Н.</u> , <u>Куликова М.В.</u> , Дементьева О.С., Иванцов М.И. Новые наноразмерные металл-полимерные катализаторы трехфазного синтеза Фишера-Тропша	259
СЗ УД-35 <u>Варакин А.Н.</u> , Лыжова А.О., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Изучение роли носителя (Co)MoS₂-катализаторов на селективность и активность в ГДО олеиновой кислоты	261
СЗ УД-36 <u>Соснин Г.А.</u> , Елецкий П.М., Мироненко О.О., Яковлев В.А. Паровой крекинг тяжелой нефти в присутствии никель- и молибденсодержащих дисперсных катализаторов	263
СЗ Удк-01 <u>Сашкина К.А.</u> , Полухин А.В., Лабко В.С., Аюпов А.Б., Лысиков А.И., Рудина Н.А., Пархомчук Е.В. Гетерогенные катализаторы Фентона на основе Fe-силикалита-1 для выделения радиокобальта из хелатов с ЭДТА	265
СЗ Удк-02 <u>Беленов С.В.</u> , Прядченко В.В., Табачкова Н.Ю., Волочаев В.А., Меньщиков В.С., Срабионян В.В., Шемет Д.Б., Михейкин А.С., Гутерман В.Е. Особенности фазовых превращений Pt-Cu/C катализаторов с различной архитектурой наночастиц в процессе их термической обработки	267
СЗ Удк-03 <u>Виниченко Н.В.</u> , Голинский Д.В., Пашков В.В., Белый А.С., Кроль О.В., Затолокина Е.В. Исследование закономерностей неокислительной активации метана в присутствии нанесённых металлических катализаторов	269
СЗ Удк-04 <u>Свириденко Н.Н.</u> , Кривцов Е.Б., Головка А.К., Восмериков А.В., Аглиуллин М.Р. Кутепов Б.И. Деструкция высокомолекулярных компонентов природных битумов на мезопористом алюмосиликате	270
СЗ Удк-05 <u>Уваркина Д.Д.</u> , Пирютко Л.В., Климов О.В., Харитонов А.С., Носков А.С. Влияние соотношения Si/Al в исходном цеолите на свойства получаемого дизельного топлива в процессе гидроизодепарафинизации на Pd-ZSM-23/Al₂O₃	272

С3 Удк-06 <u>Коклюхин А.С.</u> , Можаяев А.В., Сальников В.А., Никульшин П.А. Использование триметаллических NiCoMoS катализаторов в совместной гидроочистке растительного и нефтяного сырья	274
С3 Удк-07 <u>Медведева Т.Б.</u> , Громов Н.В., Тимофеева М.Н., Таран О.П. Гидролитическое гидрирование целлюлозы в присутствии бифункциональных Ru/CsГПК катализаторов для получения сорбитола	276
С3 Удк-08 <u>Куликов А.Б.</u> , Самойлов В.О., Рамазанов Д.Н., Яновский Л.С., Фёдоров Е.П., Варламова Н.И., Попов И.М., Максимов А.Л. Получение из угля синтетических реактивных топлив, взаимозаменяемых с нефтяными топливами типа Джет А-1 и Т-8В	278
С3 Удк-09 <u>Наранов Е.Р.</u> , Садовников А.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Влияние условий синтеза на свойства микро-мезопористых носителей типа ZSM-5/MCM-41 для сульфидных катализаторов гидрирования	280
С3 Удк-10 <u>Тополук Ю.А.</u> , Максимов А.Л. Полимер-металлические прекурсоры для формирования in situ катализаторов гидрирования бициклических углеводородов	282
С3 Удк-11 <u>Бугрова Т.А.</u> , Мамонтов Г.В. Влияние добавок ZrO ₂ и CeO ₂ на состояние активного компонента и активность CrO _x /Al ₂ O ₃ катализаторов в дегидрировании изобутана	284
С3 Удк-12 <u>Яновский Л.С.</u> , Варламова Н.И., Казаков А.И. Катализаторы как средство повышения эксплуатационных характеристик авиационных топлив	286
С3 Удк-13 <u>Мироненко Р.М.</u> , Бельская О.Б., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. Селективное каталитическое гидрирование фурфурола до циклопентанола	288
С3 Удк-14 <u>Томина Н.Н.</u> , Максимов Н.М., Роганов А.А., Моисеев А.В., Пимерзин А.А. Сравнение активности Co-Mo/Al ₂ O ₃ и Ni-W/Al ₂ O ₃ катализаторов в гидрировании компонентов легкого газойля каталитического крекинга в процессе гидроочистки	290
С3 Удк-15 <u>Морозов М.А.</u> , Федущак Т.А., Акимов А.С., Журавков С.П., Восмерилов А.В. Исследование активности катализаторов на основе кобальта и карбида вольфрама в процессе переработки тяжелого нефтяного сырья	292
С3 Удк-16 <u>Гуляева Л.А.</u> , Шмелькова О.И., Красильникова Л.А., <u>Груданова А.И.</u> , Болдушевский Р.Э. Пилотные испытания катализатора издепарафинизации среднестиллятных фракций для получения дизельного топлива для арктических условий и авиационного керосина	294
Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы	
С4 УД-01 <u>Медведев Д.А.</u> , Молчанов С.А., Брюхов А.А., Исаев А.В., Кручинин М.М. Разработка, внедрение и опытно-промышленные испытания новых адсорбентов для подготовки газа	296
С4 УД-02 <u>Воропаев И.Н.</u> Практика выбора катализаторов в компании СИБУР: критерии, подходы, результаты	298
С4 УД-03 <u>Потапенко О.В.</u> , Алтынкович Е.О., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Крекинг бензиновых фракций на цеолитсодержащих катализаторах	299

C4 УД-04 <u>Сладковский Д.А.</u> , Семикин К.В., Кузичкин Н.В., Мурзин Д.Ю. Применение коротких циклов реакции и экстракционных методов регенерации в разработке промышленного процесса алкилирования изобутана олефинами на твердых катализаторах	301
C4 УД-05 <u>Голосман Е.З.</u> , Ефремов В.Н., Дульнев А.В., Обысов М.А. Каталитическая очистка коксовых газов от аммиака	303
C4 УД-06 Котельников Г.Р., <u>Сиднев В.Б.</u> , Беспалов В.П., Кужин А.В., Басимова Р.А., Логоза Д.Ю., Глотов А.П., Зарипов Р.Р. Российский катализатор дегидрирования этилбензола. Опыт промышленной эксплуатации	305
C4 УД-07 Исмагилов З.Р., <u>Хайрулин С.Р.</u> , Шабалин О.Н., Комаров Ф.Ф. Прямое гетерогенно-каталитическое окисление сероводорода для очистки попутных нефтяных газов	306
C4 УД-08 Ламберов А.А. Катализаторы нефтехимии. Теория и практика.....	308
C4 УД-09 <u>Яблокова С.С.</u> , Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е., Затолюкина Е.В., Загоруйко А.Н., Белый А.С. Технологические исследования новых катализаторов риформинга для установок со стационарным и движущимся слоем катализатора	309
C4 УД-10 <u>Смоликов М.Д.</u> , Кирьянов Д.И., Голинский Д.В., Белый А.С. Опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга серии ПР.....	310
C4 Удк-01 <u>Кирьянов Д.И.</u> , Смоликов М.Д., Белопухов Е.А., Шкуренок В.А., Белый А.С. «Экоформинг-2» – новый процесс переработки бензиновых фракций для производства автобензинов Евро-5, 6 и перспективных классов.....	312
C4 Удк-02 <u>Казаков М.О.</u> , Дик П.П., Надеина К.А., Климов О.В., Данилова И.Г., Корякина Г.И., Перейма В.Ю., Просвирин И.П., Герасимов Е.Ю., Сорокина Т.П., Доронин В.П., Носков А.С. Гидрокрекинг смесевых вакуумных дистиллятов на многослойных пакетах NiMo(W) катализаторов	314
C4 Удк-03 <u>Кортиков В.Е.</u> Группа компаний АНАЛИТ – крупнейший генеральный дистрибьютор SHIMADZU в России	316
C4 Удк-04 <u>Шкуренок В.А.</u> , Смоликов М.Д., Яблокова С.С., Кирьянов Д.И., Белый А.С. Влияние ароматических углеводородов на изомеризацию n-гептана в присутствии Pt/WO ₃ /ZrO ₂ и Pt/MOR/Al ₂ O ₃ катализаторов	318
C4 Удк-05 <u>Федоров А.В.</u> , Ермаков Д.Ю., Языков Н.А., Яковлев В.А. Исследование сферических CuO-Fe ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ катализаторов глубокого окисления для процесса сжигания бурого угля в кипящем слое	320
C4 Удк-06 <u>Слободяник С.Н.</u> , Вишневский К.О. Технологический форсайт как инструмент ответа на глобальные вызовы в сфере катализаторов	322
C4 Удк-07 <u>Горбунов Д.Н.</u> , Сафронова Д.С., Кардашева Ю.С., Караханов Э.А. Новые иммобилизованные металлокомплексные катализаторы для процесса селективного гидроформилирования.....	324

C4 Удк-08 <u>Брайко А.С.</u> , Кириллов В.А., Шигаров А.Б., Кузин Н.А., Киреев В.В. Воздушная конверсия метана на металлопористых структурированных катализаторах при повышенных давлениях: эксперимент и математическое моделирование.....	325
C4 Удк-09 <u>Опаркин А.В.</u> , Васильев В.А., Каралин Э.А., Харлампида Х.Э. Механическая прочность промышленных алюмооксидных катализаторов дегидратации 1-фенилэтанола	327
C4 Удк-10 <u>Нарочный Г.Б.</u> , Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Митченко С.А., Сулима С.И. Синтез длинноцепочечных углеводородов C ₃₅₊ из СО и Н ₂ по методу Фишера–Тропша	329
C4 Удк-11 <u>Мамонтов Г.В.</u> Алюмохромовые катализаторы дегидрирования лёгких парафиновых углеводородов в стационарном слое: проблемы масштабирования	330
Стендовые доклады	333
Секция 1. Физико-химические основы катализа	
C1 СД-01 <u>Бикметова Л.И.</u> , Смоликов М.Д., Казанцев К.В., Затолокина Е.В., Белый А.С. Pt/SO ₄ /ZrO ₂ катализаторы, нанесенные на модифицированный оловом Al ₂ O ₃ , в изомеризации n-гексана	335
C1 СД-02 <u>Булавченко О.А.</u> , Афонасенко Т.Н., Цырульников П.Г., Цыбуля С.В. Влияние условий приготовления на структурные и каталитические свойства MnO _x /Al ₂ O ₃ и MnO _x /Ga ₂ O ₃ катализаторов окисления СО.....	336
C1 СД-03 <u>Герасимов Е.Ю.</u> , Куликовская Н.А., Исупова Л.А., Цыбуля С.В. Формирование микроструктурных особенностей LaMn _{1-x} Fe _x O ₃ в средах с различным парциальным давлением кислорода.....	338
C1 СД-04 <u>Долуда В.Ю.</u> , Сульман М.Г., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман Э.М. Исследование каталитической активности модифицированного алюмосиликата H-ZSM-5 в процессе трансформации метанола в углеводороды	339
C1 СД-05 <u>Дубков К.А.</u> , Семиколенов С.В., Иванов Д.П., Бабушкин Д.Э., Харитонов А.С. Влияние строения алифатических алкенов на механизм их селективного окисления закисью азота	341
C1 СД-06 <u>Зеликман В.М.</u> , Тарханова И.Г., Гантман М.Г., Сигеев А.С., Белецкая И.П. Нанесенные хлоридные комплексы Cu(I) и Cu(II) с ионными жидкостями – эффективные катализаторы реакции Задмейера.....	343
C1 СД-07 <u>Иванов Е.В.</u> , Колесников И.М., Колесников С.И., Трофимов А.Ю., Винокуров В.А. Кинетика кумулятивного накопления кокса на катализаторах риформинга и крекинга.....	344
C1 СД-08 <u>Казак В.О.</u> , Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В. Влияние калия на процесс активации Fe/Сибунит катализаторов синтеза Фишера-Тропша	346
C1 СД-09 <u>Калинкин А.В.</u> , Смирнов М.Ю., Бухтияров В.И. Окисление платиновой фольги диоксидом азота	348

C1 СД-10 <u>Калугина Е.А.</u> , Банзаракцаева С.П., Чумаченко В.А., Овчинникова Е.В. Исследование теплового режима процесса дегидратации биоэтанола в этилен в трубчатом реакторе на алюмооксидном катализаторе в форме кольца	350
C1 СД-11 <u>Каплин И.Ю.</u> , Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Черняк С.А., Леванов А.В., Строкова Н.Е. Ce_{1-x}Zr_xO₂ и CuO/Ce_{1-x}Zr_xO₂ катализаторы низкотемпературного окисления CO, полученные с использованием древесных опилок в качестве темплата	351
C1 СД-12 <u>Клоков С.В.</u> , Локтева Е.С., Голубина Е.В., Маслаков К.И., Черняк С.А., Тренихин М.В., Лихолобов В.А. Гидродеchlorирование хлорбензола на Pd-Co катализаторах, полученных пиролизом древесных опилок, пропитанных раствором нитратов металлов	353
C1 СД-13 <u>Колесников И.М.</u> , Котелев М.С., Гушин П.А., Тиунов И.А., Колесников С.И., Борщ В.Н., Иванов Е.В. Кинетика риформинга низкооктанового бензина в стационарных и нестационарных условиях	355
C1 СД-14 <u>Машковский И.С.</u> , Рассолов А.В., Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., Якушев И.А., Варгафтик М.Н., Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Стахеев А.Ю. «Моноатомные» (single-atom) катализаторы реакций жидкофазного гидрирования алкиновых соединений на основе наночастиц PdAg	357
C1 СД-15 <u>Мерчински П.</u> , Мосиньска М., Давид Б., Чешельски Р., Закшевски М., Кедзьора А., Дубков С., Манецки Т. Стимулирующий эффект Pd и Rh на каталитические и физико-химические свойства меди и никеля катализатора в кислородно-паровом риформинге метанола	359
C1 СД-16 <u>Мерчински П.</u> , Мосиньска М., Давид Б., Чешельски Р., Закшевски М., Кедзьора А., Дубков С., Манецки Т. Медные катализаторы, нанесенные на системы ZrO₂-Al₂O₃ для кислородно-парового риформинга метанола	360
C1 СД-17 <u>Низовский А.И.</u> , Бельская О.Б., Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Бухтияров В.И. Новые возможности исследования методом РФЭС нанесенных Pt/AlMeO_x катализаторов	361
C1 СД-18 <u>Пай З.П.</u> Бифункциональные пероксокомплексы вольфрама перспективные катализаторы для тонкого органического синтеза	363
C1 СД-19 <u>Панкина Г.В.</u> , Казак В.О., Чернавский П.А., Лунин В.В. Влияние меди на процесс активации Fe/Сакт катализаторов гидрирования монооксидом углерода	365
C1 СД-20 <u>Петухов А.Н.</u> , Воротынцев А.В., Воротынцев В.М. Каталитическая активность анионообменных смол модифицированных ионными жидкостями в реакции диспропорционирования трихлорсилана	367
C1 СД-21 <u>Путин А.Ю.</u> , Кацман Е.А., Темкин О.Н., Брук Л.Г. Равновесия комплексообразования в растворах бромидов палладия и лития в тетрагидрофуране и ацетонитриле	368
C1 СД-22 <u>Панченко В.Н.</u> , Демидова Ю.С., Симонов М.Н., <u>Симакова И.Л.</u> , Мурзин Д.Ю. Изучение природы активных центров Pt/Al₂O₃ в реакции конденсации спиртов по реакции Гербе-Марковникова	370

C1 СД-23 <u>Симонов М.Н.</u> , Федорова В.Е., Смирнова М.Ю., Садыков В.А. Исследование кинетики углекислотной конверсии метана на катализаторе Ni/CeZrO₂, полученного путем непрерывного синтеза в сверхкритических условиях	372
C1 СД-24 <u>Смирнов М.Ю.</u> , Калинин А.В., Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Вовк Е.И., Нартова А.В., Бухтияров В.И. Применение метода РФЭС для определения размера частиц благородного металла в модельных нанесенных катализаторах	374
C1 СД-25 <u>Смирнов М.Ю.</u> , Калинин А.В., Вовк Е.И., Симонов П.А., Герасимов Е.Ю., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. Сравнительное исследование методом РФЭС взаимодействия модельных и реальных катализаторов Pt/C с NO₂	376
C1 СД-26 <u>Соломоник И.Г.</u> , Агафонов Ю.А. Исследование методом DRIFT активации катализатора процесса Фишера-Тропша	378
C1 СД-27 <u>Степачёва А.А.</u> , Сапунов В.Н., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Кинетическое исследование процесса гидродеоксигенирования жирных кислот	380
C1 СД-28 <u>Стонкус О.А.</u> , Славинская Е.М., Носков А.С., Боронин А.И. Высокоактивные и стабильные Pd/Fe₂O₃ катализаторы низкотемпературного окисления СО в присутствии паров воды	382
C1 СД-29 <u>Филатова А.Е.</u> , Манаенков О.В., Кислица О.В., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Сульман Э.М., Сидоров А.И., Ребров Е.В. Кинетика конверсии целлюлозы в субкритической воде с использованием катализаторов нового типа	384
C1 СД-30 <u>Абасов С.И.</u> , Тагиев Д.Б., Агаева С.Б., Наджафова М.А., Мамедова М.Т., Искендерова А.А., Иманова А.А., Насибова А.Р. Каталитические и физико-химические свойства Co/H-цеолит-SO₄²⁻/ZrO₂ композиционных систем низкотемпературной переработки прямогонных бензинов	386
C1 СД-31 <u>Агафонов Ю.А.</u> , Гайдай Н.А., Лapidус А.Л. Особенности механизма дегидрирования пропана на нанесённых галлиевых катализаторах	388
C1 СД-32 <u>Бороноев М.П.</u> , Максимов А.Л., Караханов Э.А. Катализаторы гидропроцессов на основе NiW сульфидных наночастиц, синтезированных <i>in situ</i> в термостабильных мезопористых фенолформальдегидных полимерах	390
C1 СД-33 <u>Забалов М.В.</u> , Левина М.А., Тигер Р.П. Каталитический аминолиз циклокарбонатов в присутствии триазибициклодецена. Теоретическое и экспериментальное исследование механизма реакции	391
C1 СД-34 <u>Козлов В.А.</u> , <u>Иванов С.Н.</u> , Койфман О.И. Каталитическое сульфирование аренов и протодесульфирование аренсульфоновых кислот как одностадийный процесс	393
C1 СД-35 <u>Каленчук А.Н.</u> , Богдан В.И. Каталитическое гидрирование полициклических ароматических углеводородов на Pt/C	395
C1 СД-36 <u>Радостин С.Ю.</u> , <u>Калинина А.А.</u> , Македошин А.С., Соколова Т.Н., Каргашов В.Р. Новый взгляд на роль биокатализа в коррозии металлов	396

C1 СД-37 <u>Курамшин А.И.</u> , Адельшина М.В., Плотникова А.В., Галкин В.И. Катализируемое гомокарбонильными комплексами металлов 6 группы получение фенилфосфоната из йодбензола	397
C1 СД-38 Бенько Е.М., <u>Мамлеева Н.А.</u> , Митрофанова А.Н., Лунин В.В. Каталитическое окисление озоном лигнина и его структурных моделей в присутствии ионов переходных металлов	398
C1 СД-39 Пидько Е.А. Природа активных центров и механизм селективного окисления метана на медь- и железосодержащих катализаторах на основе цеолитов и металлоорганических каркасов	399
C1 СД-40 Курамшин А.И., Адельшина М.В., <u>Плотникова А.В.</u> , Галкин В.И. Гомокарбонильные комплексы металлов группы хрома в катализе электрофильного варианта реакции Пудовика	401
C1 СД-41 <u>Рохина Е.Ф.</u> , Шевченко Г.Г., Рохин А.В. Применение катализаторов нефтепереработки для гидрогенизации смол из углей различной степени метаморфизма	402
C1 СД-42 <u>Силина И.С.</u> , Брук Л.Г., Кацман Е.А., Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Флид М.Р. Механизм реакций процесса окислительного хлорирования метана под давлением	404
C1 СД-43 <u>Тверитинова Е.А.</u> , Житнев Ю.Н., Кулакова И.И., Черняк С.А., Архипова Е.А., Савилов С.В., Лунин В.В. Роль углеродной структуры и состава функциональных поверхностных групп углеродных наноматериалов в каталитической конверсии C₂-C₄-спиртов	406
C1 СД-44 <u>Шекунова В.М.</u> , Филофеев С.В., Цыганова Е.И., Обьедков А.М., Некоркина Т.А. Конверсия легких алканов на хромсодержащих зольных микросферах	408
C1 СД-45 <u>Петров Р.В.</u> , Зирка А.А., Решетников С.И. Исследование кинетических закономерностей газофазного синтеза пентафторэтана (хладон-125) на Cr-Al катализаторе	410
C1 СД-46 <u>Петров Л.В.</u> , Психа Б.Л., Спирин М.Г., Соляников В.М. Закономерности окисления эпоксида стирола в присутствии анилина и гидрохинона в кислых полярных средах	411
 Секция 2. Научные основы производства катализаторов	
C2 СД-01 <u>Белопухов Е.А.</u> , Белый А.С. Исследование прочностных характеристик композиционных носителей катализаторов на основе Al₂O₃ и цеолитов	413
C2 СД-02 <u>Борщ В.Н.</u> , Жук С.Я., Сачкова Н.В. Активация поверхности монокристаллических катализаторов	414
C2 СД-03 <u>Егорова С.Р.</u> , Мухамедьярова А.Н., Бекмухамедов Г.Э., Ламберов А.А. Особенности формирования бемита при дегидратации крупных флокул гиббсита в гидротермальных условиях в технологии микросферического носителя	416
C2 СД-04 <u>Ефимов М.Н.</u> , Павлов А.А., Миронова Е.Ю., Жилиева Н.А., Дзидзигури Э.Л., Земцов Л.М., Карпачева Г.П. Формирование высокопористых металл-углеродных катализаторов на основе карбонизованного ПАН и наночастиц Co-Ru	418

C2 СД-05 Жуликов В.В., Гамбург Ю.Д., Крутских В.М., Кузнецов В.В., Баталов Р.С. Получение каталитически активного сплава Re-Ni электроосаждением и химико-каталитическим способом.....	419
C2 СД-06 Загайнов И.В., Либерман Е.Ю., Коновалов А.А. Катализаторы на основе твердых растворов диоксида церия	420
C2 СД-07 Заев Д.А., Михаленко И.И., До Май Тхюи, Трофимов Н.С., Чехлова Т.К. Приготовление из органогелей и тестирование в фотостимулированных процессах порошков и пленок TiO₂ с Au, Cu, Ni, Co, Fe	421
C2 СД-08 Иванова Н.А., Морозова М.А., Пак Ю.С. Синтез, изучение, применение термостойкого гидрофобного Pt -катализатора в реакции окисления водорода	423
C2 СД-09 Кадиева М.Х., Догова Е.С., Кадиев Х.М., Хаджиев С.Н. Синтез и стабилизация наноразмерных частиц катализаторов гидроконверсии в углеводородных средах.....	425
C2 СД-10 Казак В.О. Влияние калия на процесс приготовления железо-нанесенных катализаторов Fe/Сибунит синтеза Фишера-Тропша.....	426
C2 СД-11 Казакова М.А., Бокова-Сирош С.Н., Ищенко А.В., Красников Д.В., Образцова Е.Д., Кузнецов В.Л. Катализаторы роста многослойных углеродных нанотрубок на основе бикомпонентных Fe-Mo и Co-Mo систем, полученных методом Пикини	427
C2 СД-12 Киргизов А.Ю., Ильясов И.Р., Ласкин А.И., Ламберов А.А. Исследование генезиса поверхности высокопористого ячеистого материала в процессе электрохимического синтеза.....	429
C2 СД-13 Коскин А.П., Габова Н.Е. Разработка высокоэффективной и стабильной каталитической системы газофазного нитрования бензола	430
C2 СД-14 Крашенинникова О.В., Сыров Е.В., Князев А.В., Буланов Е.Н. Получение наноразмерного фотокатализатора Bi₂WO₆ со структурой фаз Ауривиллиуса.....	432
C2 СД-15 Кругляков В.Ю., Исупова Л.А., Глазырин А.В., Данилевич В.В. Управление текстурными характеристиками сферических гранул на основе оксида алюминия получаемых дисковым (тарельчатым) гранулированием продуктов термохимической активации гидрагиллита	434
C2 СД-16 Либерман Е.Ю., Цодиков М.В., Наумкин А.В., Михайличенко А.И. Катализаторы Au/M_xSe_{1-x}O₂ , где Au –Mn, Sn, Zr, Pr , для низкотемпературной конверсии монооксида углерода	436
C2 СД-17 Дедов А.Г., Локтев А.С., Караваяев А.А., Исаева Е.А., Левченко Д.А., Маркин С.В., Толпина М.Д., Иванов В.К., Моисеев И.И. Гидротермально-микроволновой синтез и использование в катализе цеолитов MFI и микро-мезопористого MFI/MCM-41	437
C2 СД-18 Лукин М.В., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю. Модификация поверхности как способ регулирования активности и селективности каталитических систем на основе скелетного никеля	438

C2 СД-19 <u>Маркова Е.Б.</u> , Красильникова О.К., Шешко Т.Ф., Серов Ю.М. Особенности пористой структуры нановолокнистого аэрогеля оксида алюминия в реакционной среде при крекинге пропана	440
C2 СД-20 Куликова Л.Н., <u>Маркова Е.Б.</u> , Борисов Р.С., Серов Ю.М. Структурное модифицирование переплетенных нанонитей TiO₂/Al₂O₃ в упорядоченные нанотрубки под воздействием молекулярного водорода	442
C2 СД-21 Машковский И.С., Рассолов А.В., Марков П.В., Брагина Г.О., Баева Г.Н., <u>Стахеев А.Ю.</u> Изучение закономерностей формирования наночастиц интерметаллида PdZn методом высокотемпературного синтеза	443
C2 СД-22 <u>Мордкович В.З.</u> , Асалиева Е.Ю., Кульчаковская Е.В., Синева Л.В. Структурные факторы, определяющие каталитические свойства кобальт-алюминий-цеолитных систем	445
C2 СД-23 <u>Мухин В.М.</u> , Гурьянов В.В. Новые углеродные носители для катализаторов	448
C2 СД-24 <u>Новомлинский И.Н.</u> , Волочаев В.А., Гутерман В.Е. Электроосаждение платины на высокодисперсный углеродный носитель	450
C2 СД-25 <u>Пимерзин Ал.А.</u> , Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Влияние лимонной кислоты и триэтиленгликоля на результаты регенерации катализаторов гидроочистки	452
C2 СД-26 Плясова Л.М., Зайковский В.И., Минюкова Т.П., Молина И.Ю., <u>Сименцова И.И.</u> , Юрьева Т.М. Влияние химической природы катиона Me⁽³⁺⁾ на структуру и каталитические свойства шпинелей CuMe₂O₄	454
C2 СД-27 <u>Подъячева О.Ю.</u> , Субоч А.Н., Еременко Н.К., Лисицын А.С., Свинцицкий Д.А., Кибис Л.С., Боронин А.И., Стонокс О.А., Исмагилов З.Р. Физико-химические и каталитические свойства палладиевых наночастиц, нанесенных на углеродные наноматериалы, допированные азотом	456
C2 СД-28 <u>Прокофьев В.Ю.</u> , Гордина Н.Е. Алюмо-цинк-кальциевый хемосорбент для тонкой очистки технологических газов от паров HCl	458
C2 СД-29 Гордина Н.Е., <u>Прокофьев В.Ю.</u> , Кульпина Н.Е., Храмцова А.П., Чередникова Д.С. Синтез гранулированного цеолита типа NaA с использованием механоактивации метакаолина	459
C2 СД-30 Садливская М.В., <u>Литвякова Н.Н.</u> , Зайковский В.И., Мамонтов Г.В. Синтез core-shell Ag@CeO₂ катализаторов для окисления сажи и летучих органических соединений	460
C2 СД-31 <u>Трегубенко В.Ю.</u> , Белопухов Е.А., Казанцева Я.И., Белый А.С. Исследование характеристик катализаторов риформинга, приготовленных с добавлением отсева носителя для снижения потерь при производстве	462
C2 СД-32 <u>Хабарова Д.С.</u> , Тупикова Е.Н. Исследование реакций гидротермального разложения двойных комплексных солей и применение их для получения нанесенных катализаторов	463

C2 СД-33 <u>Шабельская Н.П.</u> , Власенко А.И., Кузьмина Я.А. Изучение условий синтеза и каталитической активности сложных оксидных систем	465
C2 СД-34 <u>Яшник С.А.</u> , Шикина Н.В., Сальников А.В., Ищенко А.В., Просвирин И.П., Данилова И.Г., Носков А.С. Хлорированный оксид алюминия: Влияние фазовой модификации оксида алюминия на взаимодействие с тетрахлористым углеродом	467
C2 СД-35 Алиева А.М., Эфенди А.Дж., Кожарова Л.И., Магеррамова Л.Г., Фараджев Г.М., <u>Меликова И.Г.</u> Формирование активной поверхности катализаторов, содержащих оксид Zr с V, Mo, Fe, Co в реакциях окисления метанола, этанола	469
C2 СД-36 <u>Петров А.Ю.</u> , Нефедова Н.В., Синицин С.А., Ванчурин В.И. Перспективная каталитическая платформа на базе структурно модифицированных оксидных материалов	470
C2 СД-37 <u>Русских О.В.</u> , Остроушко А.А. Комплексный анализ процессов синтеза перовскитоподобных сложнооксидных соединений для каталитических систем	472
C2 СД-38 <u>Шаркина В.И.</u> , Серегина Л.К., Боевская Е.А., Щанкина В.Г. Особенности аммиачно-карбонатной технологии в производстве катализатора конверсии оксида углерода НТК-4	474
C3 СД-39 Боева О.А., Сергеев М.О., <u>Ревина А.А.</u> , Жаворонкова К.Н. Наноразмерные частицы родия как каталитические системы для процесса изотопного обмена в молекулярном водороде	476
C2 СД-40 <u>Алексеевко А.А.</u> , Беленов С.В., Волочаев В.А., Меньщиков В.С., Могучих Е.А., Табачкова Н.Ю. Получение и исследование каталитически активных материалов содержащих биметаллические наночастицы с архитектурой «оболочка-ядро»	478
Секция 3. Перспективные каталитические процессы	
C3 СД-01 <u>Акопян А.В.</u> , Анисимов А.В. Использование метода окислительного обессеривания для удаления сернистых соединений из нефти и продуктов ее переработки	480
C3 СД-02 <u>Антонов Д.О.</u> , Федотов А.С., Цодиков М.В., Уваров В.И., Хаджиев С.Н. Особенности превращения органических субстратов в гибридном мембранно-каталитическом реакторе	482
C3 СД-03 <u>Ахметзянова У.Р.</u> , Кихтянин О.В., Тишлер З. Каталитические свойства нитридов, карбидов и фосфидов переходных металлов в процессе гидродеоксигенации стеариновой кислоты	484
C3 СД-04 Давлетбаева И.М., Давлетбаев Р.С., <u>Ахметшина А.И.</u> , Воротынцев И.В. Особенности синтеза аминоэфиров борной кислоты под действием каталитических систем на основе хлоридов переходных металлов	486
C3 СД-05 <u>Бадмаев С.Д.</u> , Сморгыгина А.С., Печенкин А.А., Беляев В.Д., Паукштис Е.А., Собынин В.А. Газофазное карбонилирование диметоксиметана в метилметоксиацетат на твердых кислотах: влияние кислотности на каталитическую активность	487

СЗ СД-06 <u>Бальжинимаев Б.С., Сукнев А.П., Ковалев Е.В., Паукштис Е.А., Riley Mark G.</u> N-модифицированные силикатные стекловолокна как новый класс сорбентов кислых газов	489
СЗ СД-07 <u>Банзаракцаева С.П., Овчинникова Е.В., Верниковская Н.В., Чумаченко В.А.</u> Оптимизация процесса каталитической дегидратации этанола в этилен в трубчатом реакторе	491
СЗ СД-08 <u>Бердникова П.В., Селиванова Н.В., Пай З.П.</u> Катализаторы на основе пероксополиоксвольфрамов в реакциях получения карбоновых кислот из α-алкенов	492
СЗ СД-09 <u>Боева О.А., Шепелева М.С., Кузнецов М.А., Одинцов А.А., Ревина А.А.</u> Исследование свойств катализаторов на основе нанесённых наночастиц рения на оксиде алюминия	493
СЗ СД-10 <u>Борецкая А.В., Ильясов И.Р., Ламберов А.А., Борецкий К.С.</u> Гидрирование бутадиена-1,3 на Pd/γ-Al₂O₃ катализаторах, обладающих различной кислотностью носителя	494
СЗ СД-11 <u>Быков А.В., Демиденко Г.Н., Самойлова Г.В.</u> Исследование формирования и стабильности системы Ru/MN100 в реакции N-алкилирования анилина	496
СЗ СД-12 <u>Быков А.В., Забруская А.В., Евдокимова Д.В., Демиденко Г.Н.</u> Каталитическое жидкофазное восстановление ароматического ядра на платине, стабилизированной в полимерной сетке	497
СЗ СД-13 <u>Винникова М.А., Куликов Л.А., Максимов А.Л., Караханов Э.А.</u> Гидродеароматизация и гидрооблагораживание ЛГКК на Ni-W-S катализаторах, иммобилизованных в мезопористые ароматические каркасы	498
СЗ СД-14 <u>Голубев О.В., Акопян А.В., Караханов Э.А.</u> Модифицированные мезопористые алюмосиликаты как катализаторы деструкции сульфонов в прямогонных фракциях нефти	500
СЗ СД-15 <u>Городецкая А.В., Демченко А.И., Стороженко П.А., Поливанов А.Н., Музафаров А.М., Демченко Н.В. Шункевич А.А., Поликарпов А.П., Прохорцев В.В.</u> Использование волокнистого сульфокатионита «ФИБАН К-1» в качестве катализатора при получении полиэтилсилоксановых жидкостей	501
СЗ СД-16 <u>Григорьева Н.Г., Филиппова Н.А., Гатаулин А.Р., Аглиуллин М.Р., Хазипова А.Н., Талипова Р.Р., Кутепов Б.И.</u> Кристаллические и аморфные алюмосиликаты в синтезе пиридинов и хинолинов	503
СЗ СД-17 <u>Бубеннов С.В., Бикбаева В.Р., Хазипова А.Н., Аглиуллин М.Р., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.</u> Кристаллические и аморфные алюмосиликаты в синтезе олигомеров пентенов	504
СЗ СД-18 <u>Бубеннов С.В., Бикбаева В.Р., Аглиуллин М.Р., Просочкина Т.Р., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.</u> Олигомеризация высших α-олефинов под действием кислотных ионных жидкостей	505
СЗ УД-19 <u>Ивашкина Е.Н., Назарова Г.Ю., Иванчина Э.Д., Белинская Н.С., Францина Е.В.</u> Оптимизация работы цеолитсодержащих катализаторов крекинга с применением математической модели процесса	506

СЗ СД-20 <u>Демидова Ю.С.</u> , Симакова И.Л., Суслов Е.В., Волчо К.П., Салахутдинов Н.Ф., Симаков А.В., Мурзин Д.Ю.	
Аминирование терпеновых спиртов в присутствии золотосодержащих катализаторов для синтеза биологически активных соединений	508
СЗ СД-21 <u>Дмитриев К.И.</u> , Потапенко О.В., Бобкова Т.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П.	
Разработка отечественных добавок к катализаторам крекинга для снижения выброса окислов СО и NO_x в дымовых газах регенерации	510
СЗ СД-22 Парфенов М.В., <u>Дубков К.А.</u> , Иванов Д.П., Харитонов А.С.	
Газофазное окисление бутан-бутеновой фракции закисью азота	512
СЗ СД-23 <u>Евдокименко Н.Д.</u> , Кустов А.Л., Ким К.О., Игонина М.С., Боева О.А.	
Каталитические свойства нанесенных катализаторов переходных металлов в реакции прямого гидрирования СО₂ в сверхкритических условиях, а также в реакциях орто-пара конверсии протия и гомомолекулярного изотопного обмена водорода	514
СЗ СД-24 <u>Елецкий П.М.</u> , Мироненко О.О., Соснин Г.А., Яковлев В.А.	
Термокаталитическое облагораживание тяжелой нефти в присутствии воды и Мо-содержащего дисперсного катализатора	515
СЗ СД-25 <u>Жарова П.А.</u> , Кривенцов В.В., Шаповалов С.С., Чистяков А.В., Цодиков М.В.	
Переработка растительных масел в алканы и линейные α-олефины в присутствии оригинального Pt-Sn/Al₂O₃ катализатора	517
СЗ СД-26 <u>Жиляева Н.А.</u> , Михайловский С.В., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Малыгин А.А., Ярославцев А.Б.	
Окислительное дегидрирование этана с использованием наноструктурированных оксидных систем (Mo, Nb, V)/γ-Al₂O₃	519
СЗ СД-27 Дян О.Т., Кулагина М.А., <u>Заикин П.А.</u>	
Каталитическое гидродефторирование полициклических α,α -дифторкетонов	521
СЗ СД-28 <u>Захарян Е.М.</u> , Максимов А.Л.	
Гидрирование бициклических ароматических углеводородов в присутствии Мо-катализаторов	523
СЗ СД-29 <u>Игнатьева В.И.</u> , Бороноев М.П., Максимов А.Л., Караханов Э.А.	
Триметаллические Ni-Mo-W и Co-Mo-W сульфидные наноразмерные катализаторы на основе мезопористых фенолформальдегидных полимеров в гидрировании нафталина	525
СЗ СД-30 <u>Коклин А.Е.</u> , Хасянова Г.М., Богдан В.И.	
Конденсация ацетона на катализаторах CaO-SnO₂ и MgO-SnO₂	526
СЗ СД-31 Лapidус А.Л., Крючков В.А., <u>Крючков М.В.</u>	
Исследование каталитических покрытий металлических поверхностей в реакции Фишера-Тропша	528
СЗ СД-32 Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Яковлев В.А., <u>Мирошникова А.В.</u> , Кузнецов Б.Н.	
Термическая конверсия ацетонлигнина в сверхкритическом бутаноле в присутствии никельсодержащих катализаторов	530
СЗ СД-33 Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., <u>Пестунов А.В.</u> , Восмерилов А.В., <u>Кузнецов Б.Н.</u>	
Каталитическая конверсия в сверхкритическом этаноле мехактивированной древесины осины	532

СЗ СД-34 Яценкова О.В., Скрипников А.М., Береговцова Н.Г., <u>Кузнецов Б.Н.</u> Оптимизация процесса получения из древесины березы глюкозных гидролизатов для синтеза биоэтанола с применением серноокислотного катализатора	534
СЗ СД-35 <u>Куликов Л.А.</u> , Теренина М.В., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Наноразмерные сульфидные катализаторы гидродеароматизации на основе мезопористых ароматических каркасов	536
СЗ СД-36 <u>Кульчаковская Е.В.</u> , Асалиева Е.Ю., Грязнов К.О., Синева Л.В., Мордкович В.З. Синтез Фишера–Тропша в присутствии композитных кобальтовых катализаторов с различными теплопроводящими добавками	538
СЗ СД-37 Кашпарова В.П., Жукова И.Ю., <u>Леонтьева Д.В.</u> , Клушин В.А., Кашпаров И.С., Ильчибаева И.Б., Каган Е.Ш., Чернышев В.М., Смирнова Н.В. Новая высокоэффективная каталитическая система на основе нитроксильных радикалов и пиридиновых оснований для селективного окисления спиртов	540
СЗ СД-38 <u>Лыткина А.А.</u> , Федорович К.Л., Волков А.О., Орехова Н.В., Ермилова М.М., Ярославцев А.Б. Влияние состава и структуры биметаллических катализаторов на выход водорода в процессе парового риформинга метанола	542
СЗ СД-39 Макаров А.А. Новые высокопористые ячеистые катализаторы получения «эндо-газа» для термической обработки низкоуглеродистых сталей	544
СЗ СД-40 Сульман А.М., <u>Матвеева В.Г.</u> , Долуда В.Ю., Григорьев М.Е., Филатова А.Е. Жидкофазная каталитическая конверсия n-бутанола до 2-этилгексанола	547
СЗ СД-41 <u>Миронова Е.Ю.</u> , Ермилова М.М., Орехова Н.В., Ефимов М.Н., Земцов Л.М., Карпачева Г.П., Ярославцев А.Б. Получение водорода паровым риформингом этанола на Pd-, Ru-, Co-содержащих наноалмазах	549
СЗ СД-42 <u>Мишанин И.И.</u> , Богдан В.И. Fe-Sr нанесённые оксидные системы в реакции окислительного дегидрирования этана	550
СЗ СД-43 <u>Мыгарева А.И.</u> , Бокарев Д.А., Баева Г.Н., Белянкин А.Ю., Стахеев А.Ю. Композитный катализатор для комплексной очистки выхлопных газов дизельных двигателей	551
СЗ СД-44 Боева О.А., Одинцов А.А., Жаворонкова К.Н., <u>Ревина А.А.</u> , Соловов Р.Д., Абхалимов Е.В., Ершов Б.Г. Размерный эффект в каталитических свойствах наночастиц золота в реакциях дейтеро-водородного обмена и орто-пара конверсии протия	553
СЗ СД-45 <u>Онищенко М.И.</u> , Куликов А.Б., Максимов А.Л. Гидрокрекинг вакуумного газойля на Ni-W-содержащих дисперсных катализаторах	555
СЗ СД-46 <u>Павлова С.Н.</u> , Арапова М.В., Садыков В.А., Бобин А.С., Рогов В.А., Кригер Т.А., Ищенко А.В., Ларина Т.В. Углекислотная и кислород-углекислотная конверсия метана на катализаторах на основе перовскитов	557
СЗ СД-47 <u>Петров А.Н.</u> , Витковская Р.Ф., Румынская И.Г., Петров С.В., Чупринская Т.Д. Газофазное окисление органических кислот на стекловолокнистом катализаторе	559

СЗ СД-48 <u>Петрухина Н.Н.</u> , Нагиева М.В., Куликов А.Б., Максимов А.Л. Нанесенные и нанесенные сульфидные катализаторы процесса гидрирования нефтеполимерных смол	561
СЗ СД-49 <u>Роганов А.А.</u> , Томина Н.Н., Максимов Н.М., Солманов П.С., Пимерзин А.А. Исследование реакций гидрирования компонентов легкого газойля каталитического крекинга на Ni-W катализаторах в процессе гидроочистки	563
СЗ СД-50 <u>Ролдугина Е.А.</u> , Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидродеоксигенация фенольных соединений бионефти на катализаторах на основе благородных металлов, содержащих мезопористые материалы	565
СЗ СД-51 <u>Семейкина В.С.</u> , Полухин А.В., Лысиков А.И., Пархомчук Е.В. Трехстадийная переработка тяжелой нефти на новых катализаторах с регулярной макропористостью	567
СЗ СД-52 Семикин К.В. Получение ароматических углеводородов путем прямой конверсии метана	569
СЗ СД-53 <u>Сизова И.А.</u> , Петрухина Н.Н., Панюкова Д.И., Максимов А.Л. Гидропревращение высокоароматических отходов коксохимических производств на NiW-катализаторах, полученных <i>in situ</i>	571
СЗ СД-54 <u>Демидова Ю.С.</u> , <u>Симонов М.Н.</u> , <u>Чикунев А.В.</u> , <u>Громов Н.В.</u> , <u>Симакова И.Л.</u> Роль носителя и размерный эффект в каталитическом гидрировании валериановой кислоты на Ir и Ir-Re катализаторах	573
СЗ СД-55 <u>Синицин С.А.</u> , Гаврилов Ю.В., Петров А.Ю. Межфазно-каталитическое воздействие на термолит тяжелых и остаточных нефтепродуктов	575
СЗ СД-56 <u>Сладковская Е.В.</u> , Сладковский Д.А., Мурзин Д.Ю. Получение водорода путем каталитического водяного риформинга сахарных спиртов: разработка технологической схемы процесса и техно-экономический анализ	577
СЗ СД-57 <u>Смирнова Д.А.</u> , Семенова О.И., Кузичкин Н.В. Снижение ресурсопотребления в процессе гидроочистки тяжелых нефтяных фракций	578
СЗ СД-58 <u>Солтыс Е.В.</u> , Харламова Т.С. Особенности фазовых превращений и каталитических свойств молибдатов меди различного состава	579
СЗ СД-59 <u>Степанов А.А.</u> , Коробицына Л.Л., Восмерилов А.В. Исследование неокислительной конверсии метана на модифицированных цеолитных катализаторах	581
СЗ СД-60 <u>Степанова К.В.</u> , Яковлева Н.М., Кокатев А.Н., Петтерссон Х. Фотокаталитические свойства анодированного порошкового сплава Ti-40вес.%Al	583
СЗ СД-61 <u>Степачёва А.А.</u> , Мигунова Е.С., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Эффект растворителя в каталитическом восстановлении карбоксильной группы высших кислот	585
СЗ СД-62 <u>Стоцкая О.А.</u> , Саблина Н.А., Розенцвет В.А. Катионная полимеризация изопрена под действием высокоэффективных титановых каталитических систем	587

СЗ СД-63 <u>Фёдорова Т.М.</u> , Соловьёва Л.И., Шевченко Е.Н., Бутенин А.В., Лукьянец Е.А., Калия О.Л. Новые данные по селективному гидроксигированию кислородом ароматических аминов в фотокаталитическом процессе в присутствии фталоцианинов	588
СЗ СД-64 <u>Филиппова Н.А.</u> , Григорьева Н.Г., Хазипова А.Н., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. Селективный способ синтеза диалкилпиридинов на аморфных мезопористых алюмосиликатах	590
СЗ СД-65 <u>Филиппова Н.А.</u> , Григорьева Н.Г., Гатаулин А.Р., Ишбульдин Д.Ф., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. Мезопористые алюмосиликаты в синтезе алкилдигидрохинолинов.....	591
СЗ СД-66 <u>Филиппова Н.А.</u> , Григорьева Н.Г., Гатаулин А.Р., Ишбульдин Д.Ф., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. Кристаллические и аморфные алюмосиликаты в синтезе диалкилхинолинов	592
СЗ СД-67 <u>Чибиряев А.М.</u> , Филиппов А.А., Кожевников В.И., Мартьянов О.Н. Гетерогенно-катализируемые реакции переноса водорода как альтернатива процессам традиционного гидрирования.....	593
СЗ СД-68 <u>Шаманаев И.В.</u> , Антонов И.М., Делий И.В., Герасимов Е.Ю., Пахарукова В.П., Бухтиярова Г.А. Гидродеоксигенация метилпальмитата на Ni фосфидных катализаторах: влияние метода приготовления	595
СЗ СД-69 <u>Шиманская Е.И.</u> , Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Гидроочистка лигнина в присутствии 5%Pd/C с получением компонентов биотоплив	597
СЗ СД-70 <u>Шишилов О.Н.</u> , Кампора Х., Пальма П., Ахмадуллина Н.С., Флид В.Р. Направленный синтез катализаторов и исследование механизма селективного аэробного окисления спиртов.....	599
СЗ СД-71 <u>Белинская Н.С.</u> , Францина Е.В., Луценко А.С., Иванчина Э.Д. Математическая модель нестационарного процесса гидродепарафинизации дизельных фракций	602
СЗ СД-72 <u>Шойнхорова Т.Б.</u> , Снытников П.В., Потемкин Д.И., Беляев В.Д., Симонов П.А., Кириллов В.А., Собянин В.А. Катализаторы конверсии дизельного топлива в синтез-газ для питания энергоустановок на основе ТОГЭ	604
СЗ СД-73 <u>Бачурихин А.Л.</u> Трехстадийный безотходный процесс получения алкилбензинов из метанола на основе цеолитных катализаторов.....	606
СЗ СД-74 <u>Бачурихин А.Л.</u> , Голосман Е.З. Комплексная безотходная технология получения анилина и N-монометиланилина с использованием гетерогенных медьсодержащих катализаторов	607
СЗ СД-75 <u>Танцырев А.П.</u> , <u>Ганенко Т.В.</u> , Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. Сульфатированный арабиногалактан как рециклизуемый твердый кислотный катализатор получения перекиси трициклоацетона	608
СЗ СД-76 <u>Денисов М.С.</u> , Павлоградская Л.В. Органокатализ N-гетероциклическими карбенами. Получение эфиров крезола, ферроценола и ванилина из ароматических альдегидов и борных кислот	610

СЗ СД-77 <u>Караханов Э.А., Максимов А.Л., Золотухина А.В.</u> Гибридные материалы на основе наночастиц благородных металлов, иммобилизованных в пористых дендример-содержащих носителях, как активные катализаторы гидрирования левулиновой кислоты	612
СЗ СД-78 <u>Кондратенко А.Д., Жагфаров Ф.Г., Карпов А.Б.</u> Ингибирование коксообразования при пиролизе синтетической бензиновой фракции	614
СЗ СД-79 <u>Корнеев Д.С., Меленевский В.Н., Певнева Г.С., Головки А.К.</u> Исследование структуры молекул нефтяных асфальтенов методом ступенчатого термолита	616
СЗ СД-80 <u>Мамедова М.Т.</u> Превращение природного газа в метанол на протопорфиринсодержащих катализаторах	619
СЗ СД-81 <u>Алимарданов Х.М., Наджафова М.А., Мусаева Э.С., Дадашова Н.Р., Касумов Р.Дж.</u> Влияние природы модифицирующих добавок оксидов рзэ на свойства молибден- и вольфрамсодержащих гетерополисоединений	621
СЗ СД-82 <u>Никитин О.М., Новикова Н.С., Золотухина Е.В., Воротынецев М.А., Магдесиева Т.В.</u> Каталитическое тиоарилрование арилбромидов с участием полипиррольных нанокомпозитов: Pd(0) vs. CuI	622
СЗ СД-83 <u>Кузнецов П.Н., Обухова А.В., Кузнецова Л.И.</u> Исследование окислительной регенерации платина-содержащих катализаторов на основе наноструктурированных анион-модифицированных оксидов	623
СЗ СД-84 <u>Пантелеев М.А., Смирнов А.В., Кривецкий В.В., Гаськов А.М.</u> Особенности каталитического окисления несимметричного диметилгидразина на нанесённом оксиде меди (II)	625
СЗ СД-85 <u>Супранков К.А. Наливайко Е.Ю., Максимов А.Л.</u> Влияния нафтената кобальта на процесс получения синтетической нефти	627
СЗ СД-86 <u>Хазипов М.Р., Галимова А.Т., Кожеватов В.А., Сагдеев А.А., Гумеров Ф.М.</u> Использование сверхкритического флюидного CO₂-экстракционного процесса в задачах регенерации ионно-обменных катализаторов	628
СЗ СД-87 <u>Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Сахибгареев С.Р., Меньшенина Л.А.</u> Каталитический пиролиз на катализаторах на основе неорганических хлоридов	630
СЗ СД-88 <u>Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Менчикова Г.Н., Ткаченко О.П., Кустов Л.М., Куликов А.В.</u> Газофазное окисление на гетерогенизированных металлокомплексных каталитических системах	632
СЗ СД-89 <u>Черенков И.А., Никитина Е.С., Сергеев В.Г.</u> Стимуляция перитонеальных макрофагов бактериальным липополисахаридом в электрохимической модели с поли(толуидиновым синим)	634
СЗ СД-90 <u>Аликин Е.А., Денисов С.П., Бубнов К.В., Синев А.Б.</u> Эффект регенерации трехмаршрутных катализаторов при ускоренном старении на моторном стенде	636
СЗ СД-91 <u>Колобов Н.С., Селищев Д.С., Козлов Д.В.</u> Фотокаталитическое окисление монооксида углерода под действием УФ излучения на Pd-содержащих катализаторах, синтезированных разложением Pd(acac)₂	638

С3 СД-92 <u>Аюшеев А.Б.</u> , Шашков М.В., Сашкина К.А., Семейкина В.С., Пархомчук Е.В., Таран О.П., Пармон В.Н. Деполимеризация органосольвентного лигнина в среде сверхкритического этанола в присутствии твердых кислотных/основных катализаторов	640
С3 СД-93 <u>Курганова Е.А.</u> , Кошель Г.Н., Сапунов В.Н., Дахнави Э.М. Каталитическое окисление циклогексил- и <i>втор</i> -алкиларенов до третичных гидропероксидов в присутствии <i>N</i> -гидроксифталимида	642
Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы	
С4 СД-01 Афанасьева Д.А., <u>Белинская Н.С.</u> , Францина Е.В., Иванчина Э.Д. Повышение ресурсоэффективности использования сырья с помощью модели процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив	643
С4 СД-02 <u>Гайсина А.У.</u> , Хамзин Ю.А. Регенерация катализаторов в сверхкритических условиях	645
С4 СД-03 <u>Голосман Е.З.</u> , Ефремов В.Н. О сохранении устойчивости промышленных катализаторов метанирования к воздействию различных абсорбентов CO ₂	647
С4 СД-04 <u>Гурьевских С.Ю.</u> Организация проведения испытаний катализаторов на единственной в России пилотной установке FCC	649
С4 СД-05 <u>Дубков А.А.</u> , Ковтунова Л.М., Бухтияров В.И. Активный компонент на углеродном носителе как тип модельного катализатора окисления сажи в автомобильных выхлопах	651
С4 СД-06 <u>Липин П.В.</u> , Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. Модифицирование цеолита ZSM-5 различными катионами для повышения селективности образования олефинов C ₃ и C ₄ в условиях каталитического крекинга вакуумного газойля	653
С4 СД-07 <u>Минаев П.П.</u> , Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Исследование влияния природы носителей на состав и морфологию наноразмерной активной фазы NiWS катализаторов	655
С4 СД-08 <u>Нехиджа Ю.</u> , Ламберов А.А. Оптимизация условий промышленной технологической схемы дегидрирования метилбутоленов в изопрен	656
С4 СД-09 Ткаченко С.Н., Егорова Г.В., <u>Ткаченко И.С.</u> , Семашко А.Ю., Лунин В.В. Синтез катализаторов разложения озона с использованием железосодержащих отходов озонирования природной воды	657
С4 СД-10 <u>Дубков А.А.</u> , Шнайдер М.А., Карберри Б.П., Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Бухтияров В.И. Изменения состава приповерхностного слоя LNT при старении (статистическая обработка данных XPS с Ar ⁺ травлением)	659
С4 СД-11 <u>Чернякова Е.С.</u> , Винидиктова М.В., Кокшаров А.Г., Серикова Н.П., Иванчина Э.Д. Прогнозирование работы катализатора RG-682 на установке большой единичной мощности методом математического моделирования	661

C4 СД-12 <u>Чузлов В.А.</u> , Ильчубаева Р., Иванчина Э.Д. Анализ эффективности процесса каталитической гидроизомеризации бензолсодержащей фракции в реакторах риформинга методом математического моделирования	663
C4 СД-13 <u>Шайжанов Н.С.</u> Ахметов А.В. Ахметов А.Ф. Разработка технологии получения высокоплотного компонента реактивного топлива для сверхзвуковой авиации	665
C4 СД-14 <u>Шелдаисов-Мещеряков А.А.</u> , Никульшин П.А. Окислительное обессеривание углеводородного сырья на смешанных гетерополикислотах структуры Кеггина	666
C4 СД-15 Иванчина Э.Д., Францина Е.В., Белинская Н.С., <u>Попова Н.В.</u> Моделирование процесса каталитической депарафинизации дизельных топлив с учетом дезактивации катализатора	668
C4 СД-16 Ameer Abed Jaddoa, <u>Билалов Т.Р.</u> , Гумеров Ф.М., Габитов Ф.Р., Яруллин Р.С., Пимерзин А.А., Никульшин П.А. Регенерация никель-молибденового катализатора гидроочистки DN-3531 с использованием сверхкритического диоксида углерода	670
C4 СД-17 Цадкин М.А., Бадикова А.Д., Хафизов Р.Р., <u>Докшин И.Ю.</u> , Катаманов В.Л. Деструктивно-каталитическая переработка углеводородного сырья в присутствии хлоридов металлов	673
C4 СД-18 <u>Кряжева И.Ю.</u> , Горбунов Д.Н., Теренина М.В., Караханов Э.А. Новые гетерогенные катализаторы гидроформилирования на основе мезопористых ароматических каркасов	675
C4 СД-19 <u>Овсиенко О.Л.</u> , Томин В.П., Караванов А.Н., Лапин А.Н., Целютина М.И., Спиридонов А.С. Опыт эксплуатации катализатора парового риформинга АКН-М	676
C4 СД-20 <u>Островский Ю.В.</u> , Заборцев Г.М., Хмелев Н.Б., Варфоломеев Н.В. Установка каталитического окисления паров аммиака	677
C4 СД-21 <u>Петров Р.В.</u> , Решетников С.И. Математическое моделирование динамики выжигания кокса на Cr-Mg катализаторе синтеза пентафторэтана	678
C4 СД-22 <u>Сергеев Е.Е.</u> , Андреев Д.В., Грибовский А.Г., Макашкин Л.Л., Пай З.П., Пармон В.Н. Каталитический синтез иминодиуксусной кислоты в микропотоке	679
C4 СД-23 Сулимов А.В., <u>Овчарова А.В.</u> , Трушечкина М.А., Флид М.Р. Перспективы совершенствования процесса получения эпихлоргидрина	680
C4 СД-24 <u>Татаурщиков А.А.</u> , Иванчина Э.Д., Кривцова Н.И. Моделирование дезактивации катализатора гидроочистки дизельного топлива HR-538	682
C4 СД-25 <u>Мурзабекова А.Б.</u> , Каримова А.Р., Махмутова О.Н., Якупов Н.В., Хамзин Ю.А., Теляшев Э.Г. Влияние сверхкритических условий на выход углеводородов изостроения в синтезе Фишера-Тропша	684

Школа "Физико-химические методы исследования – ключ к пониманию принципов каталитического действия"	687
---	-----

Пленарные лекции

ПЛш-1 Зима А.М., Лякин О.Ю., Брыляков К.П., <u>Талзи Е.П.</u> Применение ЯМР и ЭПР спектроскопии в гомогенном катализе	689
--	-----

ПЛш-2 <u>Иванова-Шор Е.А.</u> , Лалетина С.С., Шор А.М., Наслузов В.А. Применение метода функционала плотности для моделирования катализаторов и механизмов каталитических реакций	690
--	-----

ПЛш-3 Герасимов Е.Ю. Возможности применения просвечивающей электронной микроскопии в исследовании состава и структуры функциональных материалов	691
---	-----

ПЛш-4 Булавченко О.А. Применение <i>in situ</i> рентгеновской дифракции для исследования оксидных и металл-оксидных катализаторов	692
---	-----

Устные доклады

УДш-01 <u>Субоч А.Н.</u> , Черепанова С.В., Кибис Л.С., Столкус О.А., Свиницкий Д.А., Аюшеев А.Б., Романенко А.И., Исмагилов З.Р., Подъячева О.Ю. Исследование дефектности и моделирование структуры углеродных нанотрубок, допированных азотом	693
---	-----

УДш-02 <u>Дорошева И.Б.</u> , Валева А.А., Козлова Е.А., Вайнштейн И.А., Ремпель А.А. Фотокаталитические свойства нанотубулярной пленки диоксида титана, полученной методом анодного окисления	695
--	-----

УДш-03 <u>Деревянникова Е.А.</u> , Кардаш Т.Ю., Кибис Л.С., Стадниченко А.И., Муравьев В.В., Иванова А.С., Столкус О.А., Боронин А.И. Структурные особенности стабилизации ионной формы Pd, Pt и Rh в структуре диоксида церия	697
--	-----

УДш-04 <u>Шаманаев И.В.</u> , Антонов И.М., Делий И.В., Герасимов Е.Ю., Пахарукова В.П., Коденев Е.Г., Аюпов А.Б., Андреев А.С., Яковлев И.В., Лапина О.Б., Бухтиярова Г.А. Особенности формирования фосфидов никеля на SiO ₂ для процесса гидродеоксигенации метилпальмитата	699
--	-----

УДш-05 <u>Немыгина Н.А.</u> , Семенова Е.В., Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г., Сульман Э.М., Kiwi-Minsker L. Исследование природы каталитически активной фазы в реакции кросс-сочетания Сузуки с использованием безлигандных катализаторов на основе сверхсшитого полистирола	701
--	-----

УДш-06 Проценко И.И., <u>Абусук Д.А.</u> , Никошвили Л.Ж., Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. Наночастицы диоксида рутения, стабилизированные сверхсшитым полистиролом, как катализаторы селективного гидрирования левулиновой кислоты до гамма-валеролактона	703
--	-----

УДш-07 <u>Голосная М.Н.</u> , Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. Исследование активных центров лигандированного кластера Au ₄ в окислении СО на основе квантово-химических данных	705
---	-----

УДш-08	Губин С.А., <u>Кислов В.Р.</u> , Скудин В.В. Углекислотная конверсия метана с использованием мембранных катализаторов на основе двойных карбидов	707
УДш-09	Мерчински П., <u>Чешельски Р.</u> , Закшевски М., Давид Б., Мосиньска М., Кедзьора А., Дубков С., Манецки Т. Исследование и характеристика нагара в процессе парового риформинга метана	709
УДш-10	Назимов Д.А., Климов О.В., Трухан С.Н., Черепанова С.В., Носков А.С. Влияние типа кристаллической модификации Al_2O_3 на устойчивость к необратимой дезактивации алюмохромовых катализаторов дегидрирования	710
УДш-11	<u>Черняк С.А.</u> , Сулова Е.В., Иванов А.С., Маслаков К.И., Егоров А.В., Савилов С.В., Лунин В.В. Процесс Фишера-Тропша на катализаторах Со/УНТ: особенности протекания, эволюция структуры катализатора и носителя	712
УДш-12	<u>Четырин И.А.</u> , Просвирын И.П., Пахаруков И.Ю., Бухтияров В.И. Особенности применения методов <i>in situ</i> РФЭС и масс-спектрометрии для исследования концентрационного гистерезиса в окислении метана на алюмоплатиновых катализаторах	714
УДш-13	<u>Арапова О.В.</u> , Бондаренко Г.Н., Чистяков А.В., Цодиков М.В. Исследование методом высокотемпературной ИК спектроскопии <i>in situ</i> гетерогенно-каталитической конверсии лигнина	716
УДш-14	<u>Кайль Н.Л.</u> , Горлова А.М., Дербиллина А.В., Филиппов Т.Н., Нецкина О.В., Колинько П.А., Комова О.В., Симагина В.И. Исследование каталитического гидротермолиза амминборана	718
СДш-23 (УДш-15)	<u>Кирсанкин А.А.</u> , Гришин М.В., Сарвадий С.Ю., Шуб Б.Р. Адсорбционные свойства наночастиц меди, синтезированных различными методами	720
УДш-16	<u>Шарова А.Ю.</u> , Саломатина Е.В., Чесноков С.А., Смирнова Л.А. Исследование фотокаталитической активности полититаноксида, легированного наночастицами Au (Ag) в органической полимерной матрице	721
Стендовые доклады		
СДш-01	<u>Александров А.В.</u> , Михалева С.Н., Гаврилова Н.Н., Назаров В.В. Оценка каталитической активности частиц золей триоксида вольфрама в процессе фотодеструкции метиленового синего	723
СДш-02	<u>Вутолкина А.В.</u> , Занина А.В., Махмутов Д.Ф., Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование/гидродесульфуризация модельных субстратов на биметаллических Ni-Mo сульфидных катализаторах в системах H_2O/CO и $H_2O/CO/H_2$	725
СДш-03	<u>Гаврилова А.А.</u> , Шикина Н.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. Использование метода «Solution-Combustion Synthesis» в приготовлении катализаторов	727
СДш-04	<u>Глотов А.П.</u> , Левшаков Н.С., Никифорова А.Г., Пахомов А.Л., Лысенко С.В., Караханов Э.А. Серопонижающие добавки на основе модифицированных мезопористых оксидов кремния в каталитическом крекинге вакуумного газойля	729

СДш-05	Гутерман В.Е. Физико-химия платиносодержащих электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов: проблемы, решения, методы исследования	731
СДш-06	<u>Гущин П.А.</u> , Любименко В.А., Аникушин Б.М., Иванова Л.А., Чудаков Я.А., Колесников И.М. Квантово-химический расчёт механизма каталитических процессов	732
СДш-07	<u>Дураков С.А.</u> , Замалютин В.В., Марцинкевич Е.М., Дегтярева Л.Ю., Флид В.Р. Особенности функционирования Ni, Pd- каталитических систем в реакции аллилирования норборнадиена в присутствии P- и N- содержащих лигандов	734
СДш-08	<u>Яковина О.А.</u> , Лисицын А.С. Катализаторы с нанесенными нано- и субнано-кластерами Pt: изучение адсорбционными методами	736
СДш-09	<u>Карычева Э.И.</u> , Коскин А.П., Ларичев Ю.В. Получение сульфатированных углеродных материалов путем одностадийной утилизации кислых гудронов	738
СДш-10	<u>Куренкова А.Ю.</u> , Козлова Е.А., Колинко П.А., Сараев А.А., Черепанова С.В. Влияние гидротермальной обработки на активность катализаторов на основе Cd _{0.3} Zn _{0.7} S в реакции выделения водорода под действием видимого излучения	739
СДш-11	<u>Ларина Е.В.</u> , Курохтина А.А., Ярош Е.В., Лагода Н.А., Шмидт А.Ф. Дифференциальная селективность реакции прямого арилирования гетероароматических соединений по С-Н-связи	741
СДш-12	<u>Латыпова А.Р.</u> , <u>Курсин М.Е.</u> , Лефедова О.В. Кинетические закономерности жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина и азобензола на нанесенных палладиевых катализаторах в водных растворах 2-пропанола с добавками кислоты и основания	742
СДш-13	<u>Мальцева Н.В.</u> , Головин В.А., Чикунова Ю.О., Грибов Е.Н. Влияние модификации поверхности углеродного материала гетероатомами на его электрохимические свойства	744
СДш-14	<u>Гавриленко А.В.</u> , Степачёва А.А., <u>Маркова М.Е.</u> , Молчанов В.П., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Синтез Фишера-Тропша для получения жидких углеводородов	746
СДш-15	<u>Никитина Н.А.</u> , Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е. Квантово-химическое исследование взаимодействия кластеров золота, стабилизированных лигандами, с кислородом	748
СДш-16	<u>Салиев А.Н.</u> , Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Зубков И.Н., Соромотин В.Н. Композитный катализатор для синтеза компонентов моторных топлив из СО и Н ₂	749
СДш-17	<u>Старчак Е.Е.</u> , Ушакова Т.М., Крашенинников В.Г., Гринев В.Г. Новокшонова Л.А. Полимер-полимерные смеси сверхвысокомолекулярного полиэтилена с сополимерами этилен/гексен-1, полученные на гомогенном металлоценовом катализаторе	751
СДш-18	<u>Надеина К.А.</u> , Климов О.В., <u>Столярова Е.А.</u> , Ватутина Ю.В., Герасимов Е.Ю., Просвирин И.П., Носков А.С. Катализаторы гидроочистки дизельного топлива на алюмосиликатных носителях: выбор типа псевдобемита в качестве связующего	753

СДш-19 <u>Чикун</u> А.С., Таран О.П., Коваль В.В., Пармон В.Н. Изучение структуры стабилизированных крахмалом гидроксидных коллоидных Mn, Fe, Cu и Co-содержащих катализаторов реакции окисления воды одноэлектронным окислителем	755
СДш-20 Ворожцов Д.Л. Экспрессный способ определения серного ангидрида в портландцементе с использованием элементного CHNS-анализатора	757
СДш-21 <u>Калашникова</u> В.А., Хоанг Ань, Филиппов Д.В. Жидкофазная гидрогенизация соединений, содержащих несколько реакционных групп	759
СДш-22 <u>Милонова</u> М.В., Шаронов Н.Ю., Немцева М.П. Кинетика реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина на скелетном никеле	760
УДш-15 (СДш-23) <u>Алексеева</u> М.В., Пашков М.В., Смирнов А.А., Гуляева Ю.К. Модифицирование фосфором катализаторов на основе никеля как способ увеличения их стабильности в процессе гидрообработки бионефти	762
СДш-24 <u>Шикина</u> Н.В., Бессуднова Е.В., Левина А.С., Репкова М.Н., <u>Гаврилова</u> А.А., Зарытова В.Ф., Исмагилов З.Р. Исследование нанозолей на основе оксидов кремния и титана для создания нанокомпозитов с фрагментами нуклеиновых кислот	764
Круглый стол «Образование и катализ»	767
КС1 УД-02 <u>Синев</u> М.Ю., Стахеев А.Ю. Лекционный курс по катализу в рамках аспирантской программы компании Хальдор Топсё	769
КС1 УД-03 <u>Сульман</u> М.Г., Демиденко Г.Н., Сульман Э.М. Каталитические процессы в научно-исследовательской работе в рамках подготовки магистров по направлениям «Химия», «Химическая технология»	770
КС1 УД-04 <u>Касьянов</u> И.А., Романовский Б.В., Иванова И.И. Из опыта преподавания катализа на кафедре физической химии МГУ имени М.В. Ломоносова	772
КС1 УД-05 Голубина Е.В. Интеграция теоретических знаний и практических навыков в рамках специализированных курсов по катализу	773
КС1 УД-06 Локтева Е.С. Как участвовать в образовательной, научной и организационной деятельности ИЮПАК	774
КС1 УД-07 Мурзин Д.Ю. Использование последних достижений науки в базовом курсе гетерогенного катализа для инженеров-химиков	775
Список участников	776
Содержание	793
Рекламные страницы	827

III Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»

Сборник тезисов

Под общей редакцией академика В.Н. Пармона, д.х.н. В.А. Яковлева
и д.т.н. А.С. Носкова

Тезисы докладов опубликованы в представленном авторами виде,
ответственность за содержание тезисов остается за авторами

Составители	М.С. Суворова М.А. Ключа
Компьютерная обработка	Ю.В. Климова А.А. Спиридонов
Обложка	Е.К. Гулина

Научное издание

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
630099, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
<http://catalysis.ru>
E-mail: bic@catalysis.ru Тел. (383) 330-80-56

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН
E-mail: pub@catalysis.ru Тел. (383) 326-97-15
Объем: 120 Мб. 1 эл. опт. диск CD-R.
Подписано в тираж: 10.05.2017. Тираж: 400 экз.
Системные требования: i486; Adobe Reader (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-17-6



РОСКАТАЛИЗ

III РОССИЙСКИЙ КОНГРЕСС ПО КАТАЛИЗУ

22-26 мая 2017
НИЖНИЙ НОВГОРОД

РЕКЛАМНЫЕ СТРАНИЦЫ

«Газпромнефть-Аэро» — лидер среди российских компаний по развитию сбытовой сети и объему розничных продаж авиатоплива. До 2025 года «Газпромнефть-Аэро» планирует сформировать собственную сбытовую сеть из 60 ТЗК, расположенных в отечественных и зарубежных аэропортах.



60^{2025**}
аэропортов*

47²⁰¹⁶
аэропортов*

7²⁰¹⁰
аэропортов*

На правах рекламы

*Количество аэропортов, в которых «Газпромнефть-Аэро» осуществляет свою деятельность.

**В соответствии со «Стратегией развития «Газпром нефти» до 2025 года».



www.gazprom-neft.ru

СТРЕМИТЬСЯ К БОЛЬШЕМУ

Дороги — это основа развития каждого города, региона, страны. «Газпром нефть» — лидер по производству и продажам битумных материалов в России — помогает строить качественные и надежные дороги. Мы предлагаем новые битумные материалы и технологии, чтобы вы чувствовали себя уверенно на пути к новым достижениям.

БИТУМЫ «ГАЗПРОМ НЕФТЬ»

ТЕХНОЛОГИИ СОВРЕМЕННЫХ ДОРОГ



ПРЯМЫЕ ПОСТАВКИ
ПО ВСЕЙ РОССИИ



СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНО-
ЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА



ШИРОКИЙ АССОРТИМЕНТ
БИТУМНЫХ МАТЕРИАЛОВ



На правах рекламы



www.gazprom-neft.ru

СТРЕМИТЬСЯ К БОЛЬШЕМУ

ПЕРВЫЕ В РОССИЙСКОЙ АРКТИКЕ

«Приразломная» — первый проект
по добыче нефти на арктическом
шельфе России



www.gazprom-neft.ru

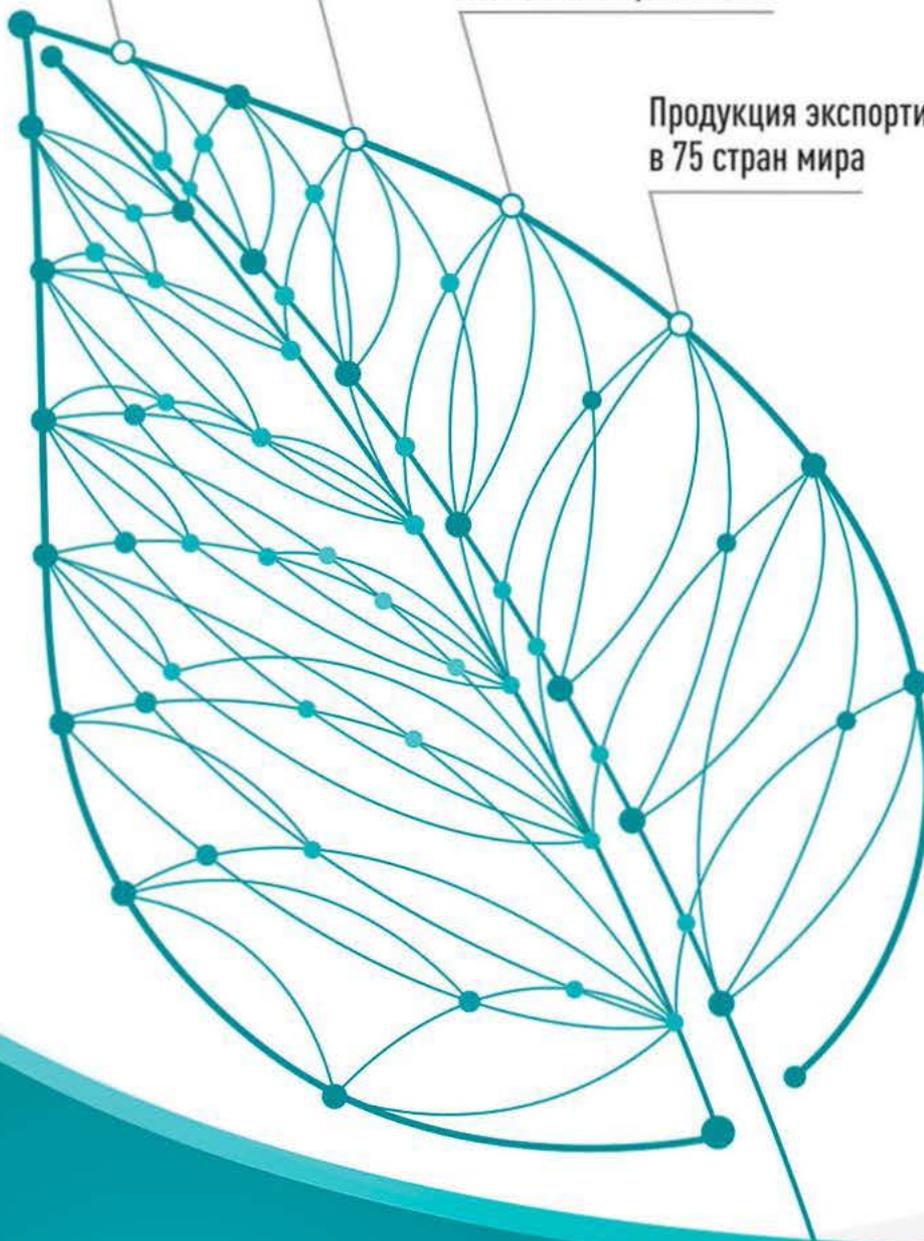
СТРЕМИТЬСЯ К БОЛЬШЕМУ

СИБУР является крупнейшей в России интегрированной газоперерабатывающей и нефтехимической компанией

Компания работает на 26 собственных производственных площадках

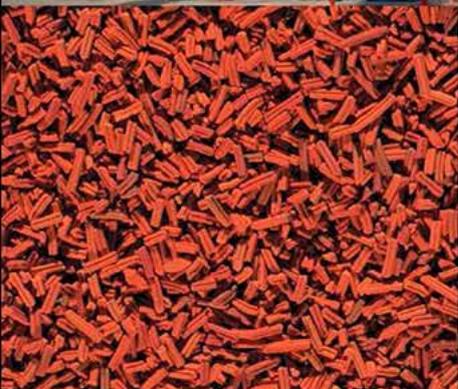
Компания реализует продукцию для 1400 потребителей

Продукция экспортируется в 75 стран мира



ZEOLYST

INTERNATIONAL



- **Мировой лидер по поставкам специализированных цеолитов**
- **Порошкообразные, а также формованные цеолиты**
- **Для производства катализаторов и адсорбции**
- **Для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности**

Представитель в Российской Федерации:

ФИЗЛАБПРИБОР ООО
Москва

Телефон: (495) 280 13 48
Факс: (495) 740 54 06
Электронная почта: info@fizlabpribor.ru
Контакт: Нина Сенаторова

Zeolyst International торговый офис в Европе:
Германия

Телефон: + 49 6181 675 0768
Факс: + 49 6181 675 0769
Электронная почта: uwe.ohlrogge@pqcorp.com

Одна Компания ■ Сотни Цеолитов ■ Тысячи Применений ■ Миллионы Возможностей



Салаватский
Катализаторный
Завод

www.skatz.ru

Крупнейший производитель катализаторов и адсорбентов в России

Салаватский катализаторный завод предоставляет услуги в сфере нефтепереработки, нефтехимии, газопереработки, переработки природного и попутного нефтяного газов.



О компании

ООО «Салаватский катализаторный завод» — крупнейший российский производитель и поставщик катализаторов и адсорбентов, а также сопутствующих услуг в сфере нефтепереработки, нефтехимии и переработки природного и попутного нефтяного газов. Шестидесятилетний успешный опыт производства, наличие современной производственной базы и высококвалифицированных специалистов, тесное взаимодействие с фундаментальной наукой в области адсорбции и катализа позволяют заводу предлагать комплексные решения с применением высококачественных российских катализаторов и адсорбентов, отвечающие требованиям заказчиков.

Ассортимент продукции постоянно расширяется, и сегодня возможности завода позволяют закрыть всю потребность рынка в адсорбентах, исключив применение импортной продукции. Сервисные услуги по катализаторам и адсорбентам включают подбор оптимальной сорбционной системы, загрузку/выгрузку катализаторов, содействие при пуске, сопровождение процесса с выдачей рекомендаций по оптимизации производства. Уникальные инженеринговые решения компании реализуются на многих газо- и нефтеперерабатывающих заводах.

Продукция Салаватского катализаторного завода, применяемая в нефтепереработке, нефтехимии, газопереработке и химической промышленности изготавливается в соответствии со стандартом качества ISO-9001 с использованием самых современных технологий.

Салаватский катализаторный завод тесно сотрудничает с ведущими научно-исследовательскими центрами, такими как: Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск), ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (г. Москва), Национальный исследовательский Томский государственный университет и др.

ООО «СкатЗ» готово реализовать комплексные решения любой сложности по адсорбционным процессам, подготовке углеводородных потоков различного состава, технических газов, включая широкий спектр газоразделительных технологий.

Контактная информация

453256, РФ, Республика Башкортостан,
г. Салават, ул. Молодогвардейцев, д. 30, литер А, помещение №19
тел.: (3476) 39-20-30, (3476) 39-28-24
факс: (3476) 39-43-46
e-mail: market@skatz.ru
www.skatz.ru

Группа компаний «ГалаХим» предлагает все необходимое для успешной работы в лаборатории!



Аналитические приборы

- Жидкостные хроматографы Hitachi, Agilent
- Масс-спектрометры
- Препаративные хроматографы PuriFlash
- Спектрофотометры и спектрофлуориметры

Реактивы

Реактивы производства Sigma-Aldrich, Merck, ABCR, Alfa-Aesar и других поставщиков, фармакопейные и аналитические стандарты



Лабораторное оборудование и расходные материалы

- Мешалки, насосы, сушильные шкафы, центрифуги, испарители и многое другое
- Лабораторное стекло
- Расходные материалы для хроматографии



Все для ЯМР

Растворители, ампулы, крышки, пипетки, очистители и многое другое

Группа компаний Центр «ХромоСиб» – Дилер и Сервисный центр по лабораторному хроматографическому и технологическому оборудованию: газовые хроматографы «ХРОМОС ГХ-1000», каталитические установки и системы водо- и газоподготовки. Предлагаем полный комплекс работ и услуг – подготовка ТЗ на производство оборудования, комплектация, поставка, ввод в эксплуатацию, гарантийное/техническое/методическое сопровождение.



ГАЗОВЫЙ ХРОМАТОГРАФ «ХРОМОС ГХ-1000»

Технические и функциональные характеристики:

- компактный моноблок с размещением до 4-х детекторов, нескольких систем ввода пробы (газовой и/или жидкой)
- одновременная работа всей группы детекторов при вводе пробы
- установка до 8 хроматографических колонок
- высокотемпературное «on-line» подключение к технологическим стендам (парогаз до 250 гр.С)

- одновременный анализ состава газовой смеси - постоянные газы (He, H₂, O₂, N₂, CO, CO₂ – 0.01÷99%), C₁-C_{6/15}/органические соединения разных классов
- детальный анализ фракций УВ бензинового диапазона (ДУА/ДНА); имитированная дистилляция (SimDis); детальный анализ C_{1-6/15} из широких фракций УВ (дизель, газойль, нефть)
- комбинированные хроматографы, включающие два модуля анализа: газ и жидкость

Вспомогательное оборудование и комплектующие:

- генераторы водорода, воздуха, азота; системы очистки
- фазы, носители, сорбенты, насадочные колонки
- капиллярные колонки ведущих мировых производителей и Российские
- септы, ферулы, шприцы и микрошприцы, виалы, ГСО, ПГС

*И тысячи других наименований для ГХ/ВЭЖХ
от Agilent, SGE, Restek, VICI, Supelco !*



ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ

- каталитические установки низкого и высокого давления: проточные и проточно-циркуляционная
- установка определения общей поверхности и пористости твердых тел «МУЛЬТИСОРБ»
- установка определения активной поверхности нанесенных металлов «ХЕМОСОРБ»
- газовый «формирователь/калибратор» и измерители газовых потоков



644050, г. Омск, ул. Химиков 25
т/ф. (3812)67-23-35, 90-66-33, 51-60-98
mail@chromosib.ru, www.chromosib.ru



АНАЛИТ

WWW.ANALIT-SPB.RU

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ДИСТРИБЬЮТОР

SHIMADZU

Excellence in Science

СИСТЕМНЫЙ ПОДХОД ПРИ РЕШЕНИИ ЛЮБЫХ АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Автоматическая система концентрирования LabTech

Одновременное концентрирование до 8 образцов. Упаривание образцов до определенного объема или досуха.

Автоматическая система для твердофазной экстракции на дисках и картриджах LabTech

Одновременная обработка образцов в автоматическом режиме.

Системы очистки воды Millipore

Газовые хроматографы Shimadzu серии GC-2010 Plus, GC-2014, Tracera

Генераторы газов Peak Scientific, ЦветХром

Газовые хроматомасс-спектрометры Shimadzu GCMS-QP2010SE, Ultra, TQ-8040

Системы двухстадийной термодесорбции Markes Int.

Термическая десорбция является мощной техникой анализа летучих и полуметучих органических соединений в самых разнообразных матрицах.

Автоматические парофазные дозаторы Shimadzu

Позволяют проводить статическую парофазную экстракцию летучих и полуметучих компонентов из жидких и твердых образцов.

Методические разработки

Жидкостные хроматографы Shimadzu серии LC-20, LC-30

Моноблочные жидкостные хроматографы i-серии

Ротационные испарители LabTech, BUCHI

EnviroESCA™

ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО
АНАЛИЗА В УСЛОВИЯХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

КЛЮЧЕВЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ

- Быстрый Контроль Качественных характеристик
- Высокая Чувствительность Анализа
- Контролируемая Атмосфера
- Революционная технология
- Эргономичный дизайн
- Полностью автоматизированная система контроля эксперимента



SPECS Surface Nano Analysis GmbH

T +49 (0)30 46 78 24-0
E info@specs.com
H www.specs.com

SPECS™



НИЖЕГОРОДСКИЕ СОРБЕНТЫ

Производство и продажа
продуктов неорганической химии

+7 (831) 411-53-62, +7 (831) 411-54-42,

www.nisorbent.ru, info@nisorbent.ru, trade@nisorbent.ru,

Россия, 603074, г. Нижний Новгород, ул. Народная, д. 2А



Предприятие находится в центральной полосе России в городе Нижний Новгород. Оно основано на базе Опытного завода Всесоюзного научно-исследовательского института по переработке нефти и газа, созданного в 1957 году.

ЗАО «Нижегородские Сорбенты» разрабатывает и производит высококачественные катализаторы, цеолиты и адсорбенты для нефтеперерабатывающей, нефтехимической, газоперерабатывающей и других отраслей промышленности.

ЗАО "Нижегородские Сорбенты" сочетает большой научный потенциал, накопленный за годы совместной работы с ведущими институтами (ВНИИ НП, ВНИИНефтехим, институт катализа РАН, ВНИИ ОС, САПР-Нефтехим, ВНИПИгазпереработка) и заводами отрасли, с производственной базой по выпуску катализаторов и разнообразных цеолитов.

Предприятие постоянно проводит работу по наращиванию производственных мощностей.

ТОРГОВЫЙ ДОМ

Ведущими направлениями деятельности нашей компании являются поставка сырья для производства катализаторов, используемых на нефтеперерабатывающих предприятиях, а также оказание комплекса услуг по их обслуживанию.

Перечень продукции, поставляемой на катализаторные производства

- Оксалат церия
- Аммоний молибденовокислый
- Никель углекислый
- Никель азотнокислый
- Цирконил азотнокислый
- Кобальт уксуснокислый
- Кобальт азотнокислый
- Кобальт углекислый
- Растворы азотнокислые лантана
- Растворы азотнокислые РЗЭ



Для обслуживания катализаторов мы предлагаем услуги по регенерации и реактивации отработанных импортных и отечественных катализаторов. ООО «ЦТ Лантан» является партнером крупнейшего в Азии завода по регенерации и реактивации. Завод располагает самым современным оборудованием и возможностью производить регенерацию до 80 тонн катализаторов в сутки. Наша компания готова предложить комплексное решение по оказанию услуг проведения регенерации и реактивации катализаторов, поставке катализаторов, защитных слоев и керамических шаров для загрузки катализаторных систем. Компания ООО «ЦТ Лантан» имеет опыт поставок керамических шаров и защитных слоев российского производства.



Также мы занимаемся поставками широкого спектра химической продукции, производства России, КНР и стран СНГ по следующим категориям:

- Оксиды редкоземельных металлов высокой чистоты
- Активированный оксид алюминия (как носитель для ряда катализаторов)
- Гидроокись калия, в том числе в виде плава
- Реагенты для водоподготовки: ингибиторы солеотложения и коррозии, комплексообразователи (ОЭДФ и НТФ к-ты, гидразин-гидрат и др.)
- Добавки для производства полиолефинов и синтетических каучуков: антиоксиданты, светостабилизаторы, пластификаторы
- Реагенты для нужд нефтедобывающих производств (компоненты для приготовления буровых растворов, кислоты, комплексообразователи)
- Соединения фтора на нужды машиностроительных производств
- Хлорорганические растворители (перхлорэтилен, тетрахлорэтилен)
- Углеаммонийные соли, бикарбонат аммония
- Компоненты моющих средств (TAED, перкарбонат натрия)



ООО «ЦЕНТР ТЕХНОЛОГИЙ ЛАНТАН»:

105082, г. Москва, Рубцовская
набережная, д.2, стр.4.

Тел/факс:

(495) 232-04-01; (495) 232-04-02.

www.ctlanthan.org

E-mail: info@ctlanthan.org

Генеральный директор

Прибыльский Георгий Витальевич

Моб.: (+7) 916-606-52-22; g.pribylskii@ctlanthan.org

Директор производства

Сен Анатолий Челсуевич

Моб: (+7) 923-192-10-75 a.sen@ctlanthan.com

Зам.генерального директора:

Михеев Владимир Викторович

Моб.: (+7) 916-282-05-39; mikheev@ctlanthan.org

Коммерческий директор:

Парфенов Евгений Михайлович

Моб. 916-056-55-50; e.parfenov@ctlanthan.org

Ведущий специалист:

Ларин Владимир Александрович

Моб. 926-532-85-97 info@ctlanthan.org

Анализаторы удельной поверхности/текстурных характеристик серии **СОРБОМЕТР™** (свидетельство №55098-13 об утверждении типа средств измерений)

СОРБОМЕТР

(одноточечный метод БЭТ)

- Измерение удельной поверхности одноточечным методом БЭТ



СОРБОМЕТР-М

(многоточечный метод БЭТ и STSA)

- Измерение удельной поверхности многоточечным методом БЭТ и STSA
- Измерение изотермы адсорбции
- Измерение объёма микро- и мезопор
- Расчёт распределения мезопор по размерам

Характеристики

- Диапазон измерения удельной поверхности: 0,1 - 2000 м²/г
- Диапазон парциальных давлений газа-адсорбата: 0,01 – 0,98
- Полная автоматизация циклов адсорбция-десорбция
- Автоматическая калибровка
- Интегрированная станция подготовки образцов к измерению
- Измерение, обработка и хранение результатов под управлением ЭВМ

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

- Производство катализаторов и сорбентов
- Химическая промышленность
- Атомная промышленность
- Горно-обогатительная промышленность
- Производство огнеупорных и строительных материалов
- Научные исследования
- Учебный процесс





СКТБ
КАТАЛИЗАТОР

Реализация технологической инициативы



АО «СКТБ «Катализатор» в Национальном рейтинге российских быстрорастущих компаний «ТехУспех – 2016» награжден Дипломом Лауреата и вошел в ТОП-10 в категории крупных компаний России, в ТОП-15 по темпам роста и в ТОП-10 компаний, обладающих высоким экспортным потенциалом.

По итогам конкурса Министерства экономического развития РФ, АО «СКТБ «Катализатор» включен в Проект «Поддержка частных высокотехнологичных компаний-лидеров» (Национальные чемпионы). Всего, для участия в проекте, отобраны 30 российских высокотехнологичных экспортно-ориентированных компаний.

г. Новосибирск,
ул. Тихая, 1,
тел. (383) 306-63-18,
info@katcom.ru



Катализаторы
гидроочистки

Катализаторы
изомеризации
и риформинга

Экологические
катализаторы
очистки
газовых
выбросов
от ЛОС

Катализаторы
для азотной
промышленности

Катализаторы
гидрирования

Катализаторы
дегидрирования
низших
парафиновых
углеводородов
в олефины в
псевдоожигенном
слое.

АО «СКТБ«КАТАЛИЗАТОР» - крупнейший производитель катализаторов, сорбентов и носителей для катализаторов в России. Мы создали целый комплекс предприятий, способных решать задачи промышленного катализа, начиная от разработки катализаторов и технологий их промышленного приготовления до крупномасштабного производства высокоэффективных катализаторов, имеющих повышенный спрос на рынке.

г. Новосибирск,
ул. Тихая, 1,
тел. (383) 306-63-18,
info@katcom.ru



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА

КРУПНЕЙШИЙ В РОССИИ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА

www.catalysis.ru

Наша миссия

Повышать уровень эффективности, энергосбережения и экологической безопасности российского химического комплекса. В течение многих десятилетий Институт сотрудничает с российскими исследовательскими организациями и промышленными предприятиями для улучшения существующих и разработки новых катализаторов, материалов и технологий для российской промышленности.

Наш научный потенциал

Более 400 научных сотрудников, включая 4 членов Российской академии наук, 73 доктора наук, более 200 кандидатов наук.

Наши партнеры

Крупнейшие российские корпорации, среди которых ПАО «Газпром нефть», ПАО «НК «Роснефть», ПАО «СИБУР холдинг», ПАО «ГМК «Норильский никель», ПАО «Газпром», а также зарубежные компании и исследовательские центры США, Англии, Германии, Китая и других стран.

Контакты

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, Россия, Новосибирск
проспект Ак. Лаврентьева, 5

E-mail: bic@catalysis.ru
<http://www.catalysis.ru>

Наши приоритеты

Катализаторы и каталитические процессы:

- Конверсия легких углеводородов и природного газа
- Нефтепереработка
- Нефтехимия
- Фармацевтика
- Агрехимия
- Полимеризация олефинов
- Защита окружающей среды
- Переработка возобновляемых ресурсов и угля
- Нетрадиционные источники энергии



Адсорбенты и композитные материалы с заданными свойствами:

- Пористые оксиды
- Цеолиты
- Углеродные материалы и технический углерод
- Наполнители на основе дисперсных материалов
- Селективные сорбенты воды, углекислого газа и т.д.



Нижегородский государственный
университет им. Н.И. Лобачевского

НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ХИМИИ

основан в 1944 году

Фундаментальные и прикладные исследования

Разработка ресурсосберегающих технологий

Создание высокотехнологичных производств



www.ichem.unn.ru

КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ



CATALYSIS
IN INDUSTRY

Учредители журнала:

Сибирское отделение РАН,
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ООО «Калвис».

Главный редактор – академик РАН В.Н.Пармон.

В составе редколлегии – ведущие ученые и специалисты
России в области катализа.

Журнал издается на русском (ООО «Калвис») и английском (с 2009 г., PLEIADES PUBLISHING, Springer) языках.
Входит в перечень журналов Высшей аттестационной комиссии (ВАК), включен в базы данных Web of Science (RSCI), РИНЦ (русская версия) и Scopus (английская версия).
Импакт-фактор журнала в 2012–2014 гг. составил 0,6–0,8.

Тематика журнала

- Технология приготовления катализаторов, носителей, сорбентов
- Промышленные каталитические процессы и реакторы
- Опыт эксплуатации катализаторов в нефтеперерабатывающей, химической и нефтехимической промышленности
- Методы и оборудование для производства и контроля качества катализаторов
- Катализ и охрана окружающей среды
- Катализ и энергетика
- Ферментативный катализ
- Кинетика промышленных каталитических реакций
- Математическое моделирование каталитических процессов
- Экономика промышленного катализа

Подписчики журнала

- Предприятия нефтепереработки, химии и нефтехимии
- Научно-исследовательские и проектные институты
- Предприятия по производству катализаторов и сорбентов
- Высшие учебные заведения (университеты)

Адрес издательства: 119034,
г. Москва, а/я 48, ООО "Калвис",
т/ф (495) 913-80-94, 955-01-97,
e-mail: ctls@kalvis.ru,
info@kalvis.ru <http://www.kalvis.ru>



CATALYSIS FOR SUSTAINABLE ENERGY

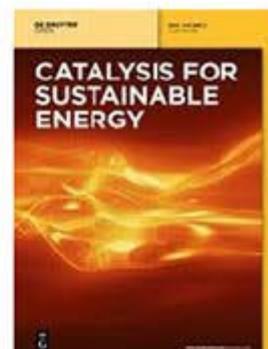
ISSN: 2084-6819

Language of Publication: English

Journal Editors:

Dmitry Yu. Murzin, Åbo Akademi University, Finland

Vladislav A. Sadykov, Boreskov Institute of Catalysis, Russia



Catalysis for Sustainable Energy is an open access, peer-review journal that publishes papers covering all aspects of catalysis relevant for sustainable energy generation, including design of catalysts, their characterization, kinetics and mechanisms of reactions, deactivation/regeneration, design of fuel cells and reactors, estimation of process parameters, their modeling and optimization.

Additional information related to editorial policy, paper writing guide, reference citation, scope of journal can be found at <http://www.degruyter.com/view/j/cse>.

Why submit a manuscript to Catalysis for Sustainable Energy?

- ✓ multidisciplinary journal addressing the fundamental science and technology in catalysis for sustainable energy,
- ✓ no publication charge for articles published in the first two volumes,
- ✓ venue for dissemination original, rigorous, and scholarly contributions,
- ✓ authoritative articles on fundamentals and applications of the catalysts for sustainable energy,
- ✓ appealing to both academic and industrial scientists,
- ✓ research on all aspects of catalysis relevant for sustainable energy generation is welcome, including fuel cells, production of syngas and hydrogen; biodiesel and green diesel; upgrading of fats, oils, glycerol; bio-oil; conversion of carbohydrates to fuels; depolymerization of lignin; pyrolysis of biomass; BTL; CO₂ to fuels, as well as other sustainable energy related topics
- ✓ fast and constructive peer review,
- ✓ convenient, web-based submission and manuscript tracking system – Editorial Manager,
- ✓ high-quality electronic publication technology,
- ✓ you retain the copyright to your papers.

HOW TO SUBMIT:

<http://www.editorialmanager.com/cse/>

ПОДПИСКА на научно-технический журнал «НефтеГазоХимия»

Оформить подписку можно
в редакции по телефонам:
+7(916)318-38-10, +7(916)593-05-29
E-mail: info@neftegazohimiya.ru

Стоимость подписки на 2017 год:

На год – 5 160 руб.

На 6 месяцев – 2 580 руб.

Цена одного номера – 1 290 руб.



НефтеГазоХимия

Агентство «Роспечать» по каталогу «Издания органов НТИ»
Подписной индекс 58754
Каталог «Пресса России»
Подписной индекс 43221





РОСКАТАЛИЗ

III РОССИЙСКИЙ КОНГРЕСС ПО КАТАЛИЗУ

22-26 мая 2017
НИЖНИЙ НОВГОРОД

