

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения РАН



II РОССИЙСКИЙ КОНГРЕСС
ПО КАТАЛИЗУ

РОСКАТАЛИЗ

2-5 октября 2014 г., Самара

СБОРНИК ТЕЗИСОВ Том I

ISBN 978-5-906376-07-7



9 785906 376077

Новосибирск-2014

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет»

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

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Толчьева РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения РАН

II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ»

2 - 5 октября 2014 г.

СБОРНИК ТЕЗИСОВ

Том I

Новосибирск-2014

УДК 554.47+66.097

ББК 24.54

P75

II Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» [Электронный ресурс]:

P75 тезисы докладов конгресса, 2-5 октября 2014, Самара / ИК СО РАН. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2014.
– 1 USB-флеш-накопитель. ISBN 978-5-906376-07-7

В надзаг.:

- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Самарский государственный технический университет», Самара
- Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Московский государственный университет
имени М.В. Ломоносова», Москва
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
- Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск

Том I Сборника включает тезисы пленарных и ключевых лекций, устных докладов:

Секция 1. Физико-химические основы катализа

Секция 2. Научный основы производства катализаторов

Секция 3. Перспективные каталитические процессы

Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы

Симпозиум 1. “Углеродные материалы и композиты на их основе”

Симпозиум 2. “Малотоннажная химия: состояние и перспективы”

УДК 554.47+66.097

ББК 24.54

ISBN 978-5-906376-07-7

©Институт катализа СО РАН, 2014

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНГРЕССА

- ❑ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск
- ❑ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Самарский государственный технический университет», Самара
- ❑ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», Москва
- ❑ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
- ❑ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
- ❑ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, Омск



ПРИ ПОДДЕРЖКЕ:



НП «Национальное
каталитическое
общество»



Правительства
Самарской
области

При финансовой поддержке



Российский фонд фундаментальных исследований

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР



ОАО "НК "Роснефть"

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР



САНОРС
НЕФТЕХИМИЧЕСКИЙ ХОЛДИНГ

Нефтехимический холдинг САНОРС

СЕРЕБРЯНЫЙ СПОНСОР:



ЗАО "Хальдор Топсе"



ОАО "СИБУР Холдинг"



лабораторное оборудование

ООО "Промэнерголаб"



КуйбышевАзот

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

ОАО "КуйбышевАзот"



ООО "Сервис-центр "ХромоСиб"



Компания ТехноИнфо Лтд.



Фармконтракт
группа компаний

ГК "Фармконтракт"



SPECS Surface Nano Analysis
GmbH

СПОНСОР:



ООО "Брукер"



ОАО "Газпромнефть-
ОНПЗ"



ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

ЗАО «ЭПАК-Сервис»



ООО «Болид»



ООО "Салаватский
катализаторный завод"



K-Системы

ООО «Каталитические
Системы»



ООО «Петролеум Технолджи»



ООО "Сигм плюс
инжиниринг"



Омск Карбон
Групп

ООО «Омсктехуглерод»



ООО "Элемент"



ООО "Реолгрейд сервис"

Общество с ограниченной ответственностью
"Реолгрейд сервис"



ООО «РИОС – Инжиниринг»

Сервис-оператор
Конгресса: ООО
"Дескриптор", Самара



Информационная поддержка

Журнал «Кинетика и катализ»

Журнал «Катализ в промышленности»

Журнал «НЕФТЬ. ГАЗ. НОВАЦИИ»

СОВЕТ КОНГРЕССА

В.Н. Пармон, академик РАН

*Научный совет по катализу ОХМН РАН,
Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

Члены совета:

С.М. Алдошин, академик РАН

Президиум РАН, Москва

А.А. Берлин, академик РАН

ИХФ РАН, Москва

В.И. Бухтияров, член-корр. РАН

Президиум СО РАН, Новосибирск

Д.Е. Быков, д.т.н.

СамГТУ, Самара

М.Б. Грязнов

Департамент переработки нефти и газа

Министерство энергетики РФ, Москва

А.Г. Дедов, член-корр. РАН

РГУ нефти и газа, Москва

У.М. Джемилев, член-корр. РАН

Президиум УНЦ РАН, Уфа

М.П. Егоров, академик РАН

ИОХ РАН, Москва

В.П. Иванов, к.т.н.

Российский Союз химиков, Москва

З.Р. Исмагилов, член-корр. РАН

ИУХМ СО РАН, Кемерово

С.В. Калюжный, д.х.н.

ОАО «РОСНАНО», Москва

В.М. Капустин, д.т.н.

ОАО «ВНИПИНефть», Москва

В.А. Лихолобов, член-корр. РАН

Президиум ОНЦ СО РАН, Омск

В.В. Лунин, академик РАН

Московский государственный университет

имени М.В. Ломоносова, Москва

ИНХС РАН, Москва

А.Л. Максимов, д.х.н.

ООО «Газпром-ВНИИГАЗ», Москва

А.В. Мамаев, к.т.н.

Правительство Самарской области, Самара

Н.И. Меркушкин

ОАО «НК «Роснефть», Москва

В.Д. Миловидов

ИОНХ РАН, Москва

И.И. Моисеев, академик РАН

ИК СО РАН, Новосибирск

А.С. Носков, д.т.н.

РФФИ, Москва

В.Я. Панченко, академик РАН

СамГТУ, Самара

А.А. Пимерзин, д.х.н.

ОАО «Сибур Холдинг», Москва

В.В. Разумов

Ассоциация нефтепереработчиков и

нефтехимиков России, Москва

В.А. Рябов

ИОФХ РАН, Казань

О.Г. Синяшин, академик РАН

ИОХ РАН, Москва

А.Ю. Стахеев, д.х.н.

«ГНИИХТЭОС», Москва

П.А. Стороженко, член-корр. РАН

ИриХ СО РАН, Иркутск

Б.А. Трофимов, академик РАН

ИНХС РАН, Москва

С.Н. Хаджиев, академик РАН

ИОС УрОРАН, Екатеринбург

В.Н. Чарушин, академик РАН

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатель: академик В.Н. Пармон

Сопредседатель: академик В.В. Лунин

Сопредседатель: академик С.Н. Хаджиев

Секция 1. Физико-химические основы катализа

Чл.-корр. В.И. Бухтияров, ИК СО РАН, Новосибирск – координатор

Д.х.н. И.И. Иванова, МГУ, Москва

К.х.н. Я.В. Зубавичус, ИХЭОС РАН, Москва

Д.х.н. А.Ю. Стахеев, ИОХ РАН, Москва

Д.х.н. В.Н. Корчак, ИХФ РАН, Москва

Секция 2. Научные основы производства катализаторов

Чл.-корр. В.А. Лихолобов, ИППУ СО РАН, Омск – координатор

Д.х.н. М.В. Цодиков, ИНХС РАН, Москва

Д.х.н. А.А. Пимерзин, СамГТУ, Самара

К.х.н. Н.Г. Зубрицкая, ФГУП РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург

Д.х.н. А.С. Иванова, ИК СО РАН, Новосибирск

Секция 3. Перспективные каталитические процессы

Д.х.н. А.Л. Максимов, ИНХС РАН, МГУ, Москва – координатор

Чл.-корр. С.Д. Варфоломеев, ИБХФ РАН, МГУ, Москва

Д.х.н. Б.Н. Кузнецов, ИХХТ СО РАН, Красноярск

Д.х.н. В.И. Савченко, ИПФХ РАН, Черноголовка

Чл.-корр. РАН А.Б. Ярославцев, ИНХС РАН, Москва

Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы

Д.т.н. А.С. Носков, ИК СО РАН, Новосибирск – координатор

Д.х.н. А.С. Белый, ИППУ СО РАН, Омск

Д.т.н. В.М. Капустин, ОАО «ВНИПИНефть», Москва

К.т.н. А.Н. Шакунов, ОАО НПП «Нефтехим», Краснодар

Д.т.н. Р.С. Яруллин, ОАО «Татнефтехиминвест – холдинг», Казань

ИСПОЛНИТЕЛЬНЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатель: А.С. Носков, ИК СО РАН, Новосибирск

Сопредседатель: Д.Е. Овчинников, Правительство г. Самары

Сопредседатель: А.А. Пимерзин, СамГТУ, Самара

Сопредседатель: Е.С. Локтева, МГУ, Москва

Сопредседатель: А.В. Лавренов, ИППУ СО РАН, Омск

Рабочая группа: Н.Ю. Адонин, А.С. Иванова, А.Н. Загоруйко, В.В. Каичев (ИК СО РАН); А.С. Белый (ИППУ СО РАН); Л.А. Замараева (МБНФ им. К.И. Замараева); Е.В. Суслова (МГУ)

Секретариат конгресса: Л.Я. Старцева (ИК СО РАН, Новосибирск); П.А. Никульшин (СамГТУ, Самара); Т.В. Соболева (ИНХС РАН), О.В. Турова (ИОХ РАН), Москва

Техническая группа:

Новосибирск: Н.С. Крылова, М.А. Ключа, А.А. Брылякова (ИК СО РАН)

Самара: Е.Е. Вишневская, Д.И. Ишутенко, С.В. Портнова (СамГТУ)

Москва: Е.В. Голубина (МГУ), О.А. Пахманова (ИНХС РАН)

Омск: Д.А. Шляпин (ИППУ СО РАН)



ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1 ÷ ПЛ-6

Адаптивный катализ комплексами и наночастицами металлов в современной органической химии

Анаников В.П.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, Москва
val@ioc.ac.ru*

Современный тонкий органический синтез является краеугольным камнем высокотехнологичных производств и составляет основу химической промышленности, фармацевтики и материаловедения. Не смотря на продолжительную и очень яркую историю развития органического синтеза в последние десятилетия, все базовые производства по-прежнему основаны исключительно на ограниченном числе исходных соединений. В то же время крупные природные источники органических соединений в подавляющем большинстве случаев представляют собой смеси (биомасса, нефть, природный газ, и пр.). Необходимость выделения в индивидуальной форме, обязательной очистки и экстенсивные многошаговые последовательности синтеза органических молекул приводят к высокой стоимости продуктов реакций, большим затратам энергии, потерям составляющих компонентов (е-фактор) и загрязнению окружающей среды.

В связи с чем, первостепенное значение имеет создание высокоэффективных катализаторов для решения одной из ключевых задач современного органического синтеза - разработки методов селективного получения ценных органических продуктов из смесей исходных соединений и природных источников. Ключевым направлением в данной области является дизайн синтетических методов нового поколения на основе адаптивных каталитических систем [1].

ПЛ-1

Целью работы является разработка методов получения целевых органических продуктов из дешевого и легкодоступного природного сырья. Для решения этой задачи были разработаны специальные каталитические системы, обладающие уникальными свойствами: стерео- и региоселективностью в сочетании с высокой избирательностью по отношению к отдельным компонентам смеси стартовых соединений.

Литература:

[1] Ananikov V.P. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 3550; *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 17640; *J. Org. Chem.*, 2013, 78, 11117; *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6637; *Organometallics* 2012, 31, 1595; *Organometallics* 2012, 31, 2302; *Chem. Rev.* 2011, 111, 1596; *Chem. Eur. J.*, 2011 17, 12623; *Chem. Sci.*, 2011, 2, 2332.

Активные центры в гетерогенных катализаторах: формирование и исследование методами *in-situ*

Бухтияров В.И.

*Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
vib@catalysis.ru*

В последние годы в гетерогенном катализе широкое распространение получил фундаментальный подход к разработке новых каталитических систем, отличающийся от более традиционного, эмпирического подхода тем, что в нем молекулярному дизайну (управляемой сборке) активного компонента предшествуют детальные исследования механизмов каталитических реакций и структуры активных центров. Очевидно, что эффективность данного подхода в определяющей степени зависит от уровня развития физических методов для исследования твердого тела, в том числе, и прежде всего, поверхностно чувствительных методов, составляющих основу такой области науки, как Surface Science (Наука о поверхности).

Более чем тридцатилетнее использование физических методов исследования поверхности существенно продвинуло понимание таких явлений как хемосорбция, взаимодействие в адсорбированных слоях, химические реакции на поверхности твердого тела. Вместе с тем, информация, регистрируемая в условиях проведения Surface Science экспериментов ($P < 10^{-4}$ Па), может иметь мало общего с реальной поверхностью работающего катализатора ($P > 10^2$ Па). Для решения данной проблемы в последние годы предпринимаются активные попытки развить новые или модернизировать известные методы исследования поверхности с целью проведения экспериментов при давлениях реального катализа. Среди методов, способных работать при высоких давлениях, следует упомянуть ИК абсорбционную спектроскопию с использованием поляризационной модуляции (PM IRAS) и спектроскопию генерации суммарной частоты (SFG), сканирующую туннельную и атомно-силовую микроскопию (STM и AFM) и ряд других. Особое место в этом ряду занимают методы

ПЛ-2

абсорбции рентгеновских лучей (XANES и EXAFS), а также рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), которая в силу своей универсальности привлекает особое внимание исследователей.

В данной лекции будет представлен обзор исследований структуры активных центров нанесенных металлических катализаторов непосредственно в ходе протекания каталитической реакции, т.е. в режимах *in-situ*. На примере реакций эпоксидирования этилена, гидрирования ацетиленовых углеводородов и окисления парафинов будет показано, как реакционная среда меняет химическое и фазовое состояние активного компонента, приводит к формированию новых адсорбционных состояний. Результаты, представленные в данной работе, показывают, что природа активного центра, ведущего каталитическую реакцию, может быть установлена только тогда, когда охарактеризование поверхности катализатора совмещается с тестированием каталитических свойств (активность и селективность) методами масс-спектрометрии или газовой хроматографии.

Наногетерогенные катализаторы конверсии тяжелых нефтяных остатков традиционных и нетрадиционных нефтей

Хаджиев С.Н., Кадиев Х.М.

*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва
khadzhiev@ips.ac.ru*

Гидрогенизационная переработка нефтяного сырья становится основным способом одновременного разрыва С-С связей и насыщения водородом продуктов деструкции компонентов тяжелого углеродсодержащего сырья, полученного из традиционных тяжелых высоковязких нефтей и битумов. Традиционная переработка такого сырья осложнена быстрой дезактивацией катализатора

Для решения этой проблемы ведутся интенсивные исследования и осуществляются или осуществлены демонстрационные и пилотные испытания гидрогенизационной переработки тяжелых нефтей и остатков на ультрадисперсных катализаторах в сларри-реакторах. Установлено, что в процессах с ультрадисперсным катализатором и сларри-реактором может быть переработано сырье с содержанием асфальтенов до 40 мас.% и металлов до 1500 частей/млн.

В докладе показано, что новые процессы со сларри-реактором имеют как ряд существенных преимуществ по сравнению с традиционными, так и ряд недостатков, что привело к исследованиям по созданию следующего поколения катализатора и процесса гидропереработки тяжелых нефтей и вакуумных остатков - процесса blacking с наноразмерным катализатором.

Приводятся данные, показывающие, что на данном этапе развития научных исследований лучшие результаты достигаются при синтезе наноразмерных катализаторов из обращенных микроэмульсий прекурсоров в углеводородной среде.

ПЛ-4

Топливо из возобновляемых органических материалов. Новые каталитические процессы

Варфоломеев С.Д.

*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва
Химический факультет Московского государственного
университета им. М.В. Ломоносова, Москва
sdvarf@sky.chph.ras.ru*

Анализируются современные тенденции и достижения конверсии биомассы и органических отходов в жидкое и газообразное топливо. Рассмотрены ресурсы возобновляемого сырья для получения энергоносителей, включая растительную биомассу, отходы сельскохозяйственного производства, полимерные материалы, торф; анализируются глобальные тенденции и потенциалы России.

Детально обсуждаются новые процессы конверсии возобновляемых органических материалов в топливо:

Биобензин - получение алифатических органических кислот кислотогенными биогазовыми микробными ассоциациями с последующей каталитической этерификацией этанолом. Процесс реализован с использованием технологий суперкритических жидкостей. Полученные эфиры использовались в качестве топлив для двигателей внутреннего сгорания и добавок повышающих октановое число бензинов.

Биокетали - разработаны основы процесса каталитического синтеза гидрофобизованных диолов и сахаров с получением растворимых в углеводородном топливе биокеталей. Процесс конверсии биомассы включает каталитический гидролиз полисахаридов с получением сахаров гексозного и пентозного ряда с последующей каталитической кетализацией. Полученные соединения испытаны в качестве добавок к топливам для двигателей внутреннего сгорания, повышающих октановое число и существенно улучшающих фазовую стабильность топлив.

Биоводород - обсуждается биокаталитическая система раздельного получения водорода и кислорода путем

фотолитического расщепления воды. Основой системы являются две группы биокатализаторов – фотосинтезирующие микроводоросли (стадия получения кислорода) и анаэробные водород продуцирующие бактерии (стадия получения водорода). Разработаны гетерогенные катализаторы обеих стадий процесса на основе иммобилизованных клеток.

Бионефть и синтезнефть – разработаны основы процесса каталитического пиролиза биомассы (получение бионефти) и полимеров (получение синтезнефти) методом импульсного воздействия токами высокой частоты. Разработаны основы метода, принципы « физического катализа» с разогревом материалов с различными температурами Кюри, реализована экспериментальная установка с проточным реактором непрерывного действия. Новые принципы конверсии возобновляемого сырья позволяют конвертировать в топливо органические отходы любого класса, включая различные виды биомассы, полимеры различной химической природы, отходы очистных сооружений и т.п.

Обсуждается динамика глобального внедрения возобновляемой энергетики, особенности национальной политики и роль биотопливной индустрии на ближайшие десятилетия.

ПЛ-5

Каталитические процессы в малотоннажной химии

Мурзин Д.Ю.

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

Катализ играет ключевую роль в синтезе целой группы продуктов тонной (малотоннажной) химии, как-то в производстве душистых веществ, гербицидов и пестицидов, пигментов, красителей и фармацевтики.

Одними из наиболее важных для синтеза таких продуктов являются реакции гидрирования, в том числе энантиоселективного, окислительного дегидрирования, прямого алкилирования аминов спиртами и изомеризации эпоксидов.

Примеры этих реакций с использованием разных типов гетерогенных катализаторов будут рассмотрены в докладе.

Литература:

- [1] *Simakova O., Smolentseva E., Estrada M., Murzina E., Beloshapkin S., Willför S., Simakov A., Murzin D. Yu.*//Journal of Catalysis, 2012, V. 291, P. 95.
- [2] *Stekrova M., Kumar N., Mäki-Arvela P., Aho A., Linden J., Volcho K.P., Salakhutdinov N. F., Murzin D.Yu.* /Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2013, V. 110, P. 449.
- [3] *Mäki-Arvela P., Kumar N., Faten Diaz S., Aho A., Tenho M., Salonen J., Leino A.-R., Kordas K., Laukanen P., Dahl J., Sinev I., Salmi T., Murzin D. Yu.*// Journal of Molecular Catalysis. A. Chemical, 2013, V. 366, P. 228.
- [4] *Prestianni A., Ferrante F., Simakova O. A., Duca D., Murzin D.Yu.*// Chemistry. A European Journal, 2013, V. 19, P. 4577.
- [5] *Långvik O., Mäki-Arvela P., Aho A., Saloranta T., Murzin D.Yu., Leino R.* // Catalysis Letters , 2013, V.143, P. 142.
- [6] *Martin G., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu., Salmi T.*// Catalysis Science and Technology, 2014, V. 4, P. 170.
- [7] *Stekrova M., Kumar N., Aho A., Sinev I., Grunert W., Dahl J., Roine J., Arzumanov S.S., Mäki-Arvela P., Murzin D.Yu.*//Applied Catalysis A. General, 2014, V. 470, P. 162.
- [8] *Demidova Yu.S., Simakova I.L., Wärnä J., Simakov A., Murzin D.Yu.*// Chemical Engineering Journal, 2014, V. 238, P. 164.

Каталитические процессы в «зеленой химии»

Гехман А.Е.

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Москва
gekhtan@igic.ras.ru*

Основной органический синтез – область химической индустрии, номенклатура которой – ключевые продукты и полупродукты органического синтеза. Мировое производство этой продукции составляет миллионы тонн. По мере развития химической индустрии все чаще возникала задача утилизации глобальных отходов, не находящихся рационального потребления, например, такого масштабного загрязнителя окружающей среды как углекислота. Переход на реальную «зеленую химию», в которой в качестве сырья используется этот «парниковый» газ, был продиктован не только заботой об охране среды обитания, но и – не в последнюю очередь, – экономикой.

Цель лекции – показать, как развитие технологии основного органического синтеза связано с экологией.



КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

КЛ-1 ÷ КЛ-18

Композитные системы для каталитической очистки выхлопных газов дизельных двигателей

Стахеев А.Ю.¹, Мытарева А.И.¹, Брагина Г.О.¹, Телегина Н.С.¹,
Кустов А.Л.², Грилл М.², Тёгерсен Й.Р.²

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

²*Haldor Topsøe A/S, Lyngby, Denmark*

st@ioc.ac.ru

Увеличение низкотемпературной активности ($T < 250^\circ\text{C}$) автомобильных нейтрализаторов селективного каталитического восстановления NO_x (СКВ) является одной из наиболее актуальных вопросов при создании нового поколения каталитических систем для дизельных двигателей. Возможным решением является использование Cu -содержащих цеолитных систем, однако низкая гидротермальная стабильность и высокая стоимость ограничивает их практическое применение.

Альтернативный подход к решению данной проблемы заключается в разработке композитных катализаторов, состоящих из цеолитного компонента (обладающего активностью в «быстром» СКВ) и окислительно-восстановительного (ОВ) компонента (эффективного в окислении NO до NO_2). Для таких систем был обнаружен выраженный синергетический эффект, заключающийся в резком увеличении активности композита по сравнению с активностью индивидуальных компонентов. Наиболее перспективные результаты получены для композитов состава $[\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{FeBETA}]$, $[\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 + \text{FeBETA}]$ и $[\text{Mn}/\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 + \text{FeBETA}]$.

Кроме высокой активности в СКВ, композитные системы обеспечивают также селективное окисление остаточного NH_3 и не требуют установки дополнительного катализатора ($\text{NH}_3\text{-slip catalyst}$). Композиты на основе $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ обладают также значительной активностью в окислении сажи, и могут быть использованы для создания интегрированных каталитических систем комплексной очистки выхлопных газов дизельных двигателей.

КЛ-2

Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза

Иванова И.И.^{1,2}, Князева Е.Е.^{1,2}, Маерле А.А.¹, Касьянов И.А.¹

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

²*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва
iiivanova@phys.chem.msu.ru*

В докладе будут рассмотрены последние достижения в области синтеза новых микро-мезопористых материалов, полученных рекристаллизацией цеолитов [1, 2]. В зависимости от степени рекристаллизации, материалы разделены на три группы: 1) мезопористые цеолиты (RZEO-1); 2) микро-мезопористые наноконкомпозиты (RZEO-2); 3) мезопористые материалы с цеолитными фрагментами (RZEO-3).

В первой части доклада будут проанализированы синтетические приёмы, ведущие к образованию различных типов рекристаллизованных молекулярных сит, и механизм их образования. Вторая часть будет посвящена взаимосвязи структуры, текстуры и пористости с кислотными и диффузионными свойствами рассматриваемых материалов. В третьей части будут обсуждены возможности каталитического применения рекристаллизованных материалов в процессах нефтехимического и органического синтеза. В заключительной части доклада будут обобщены основные преимущества микро-мезопористых молекулярных сит по сравнению с цеолитами и мезопористыми материалами, намечены пути их усовершенствования и создания новых каталитических систем на их основе.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-23-00094).

Литература:

- [1] *I.I. Ivanova, E.E. Knyazeva*// Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. 3671–3688.
- [2] *I.I. Ivanova, I.A. Kasyanov, A.A. Maerle, V.I. Zaikovskii*// Micropor. Mesopor. Mater. 2014. V. 189. 163–172.

Колебания скорости гетерогенных каталитических реакций

Слинько М.М.

*Институт химической физики имени Н.Н. Семенова, Москва
slinko@polymer.chph.ras.ru*

Временная и пространственно-временная синхронизация в гетерогенных каталитических системах представляет большой интерес для исследователей в области катализа, поскольку позволяет получать дополнительную информацию о механизме протекания каталитических реакций. В докладе будут обсуждены новые данные о колебательных реакциях, полученные в последнее время с применением сканирующей туннельной микроскопии (STM), рентгеновской фотоэлектронной микроскопии (РФЭС), рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS). Будут проанализированы условия, в которых были применены новые физические методы для изучения колебательных режимов и показана важность учета влияния процессов переноса на скорость реакции при интерпретации полученных экспериментальных данных.

Особое внимание будет уделено проблем синхронизации локальных осцилляторов на разных уровнях гетерогенной каталитической системы. На примере реакции окисления метана будет показано, насколько чувствительны колебания глобального изменения концентрации в реакторе идеального смешения к механизму возникновения кинетических колебаний скорости реакции на элементе поверхности металлического катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00282

СВЧ-активация в катализе

Кустов Л.М.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва
LMK@ioc.ac.ru*

В докладе обсуждаются литературные и собственные данные исследования различных процессов в условиях in-situ СВЧ-активации катализаторов:

Приготовление наноразмерных высокодисперсных катализаторов

- Катализаторы гидрирования-дегидрирования; показано, что СВЧ-активация позволяет значительно увеличить дисперсность нанесенных металлов
- Нанесенные металлокомплексы и органические прекурсоры активных металлов; установлено, что в условиях СВЧ-обработки высокодисперсные наночастицы металлов образуются, а органические фрагменты удаляются при более низких температурах, чем в термических процессах.

Каталитические процессы

- Конверсия пропана в акриловую кислоту;
- Окислительное дегидрирование низших парафинов;
- Полное окисление углеводородов и следовых количеств летучих органических соединений;
- Гидрирование ароматических углеводородов;
- Удаление ацетилена и фенилацетилена из олефинов (этилена и стирола);
- Гидрирование ароматических циклов и двойных связей в полимерах на гетерогенных катализаторах;
- Гидроконверсия лигнина и целлюлозы в низкомолекулярные продукты
- Окислительная конденсация метана;
- Конверсия метана (парциальное окисление кислородом или воздухом) в синтез-газ на ячеистых катализаторах.
- Ароматизация метана
- Скелетная изомеризация [../advertising/Ref.6,1,18.htm](http://.../advertising/Ref.6,1,18.htm) парафинов C₄-C₁₆;

КЛ-4

Для некоторых процессов установлены положительные эффекты СВЧ-обработки: (1) увеличение конверсии, (2) снижение температуры начала реакции, (3) увеличение селективности по целевым продуктам, (4) как следствие – улучшение стабильности работы катализатора.

В реакциях с участием водорода обнаружены нетермические эффекты, проявляющиеся в значительном увеличении эффективности нагрева за счет диссоциативной адсорбции водорода на наночастицах металла.

Использование СВЧ-установок резонаторного типа (100% поглощения СВЧ-мощности катализатором) позволило установить значительное влияние рабочей частоты на эффективность нагрева катализатора в СВЧ-поле при ее варьировании от 2.45 ГГц до 6 ГГц.

КЛ-5

Современное состояние и перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций

Белый А.С.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
belyi@ihcp.oscsbras.ru*

В докладе обобщены результаты исследований состояния платины в алюмоплатиновых катализаторах риформинга (КР), выполненных в ИППУ СО РАН за последние 20 лет. Основным результатом этих исследований является установление важной роли неметаллических состояний платины (Pt^{σ}) в процессах адсорбции и катализе реакций риформинга.

Приводятся результаты исследований модельных реакций гидрирования бензола, дегидрирования циклогексана и дегидроциклизации гептана. На основании анализа полученных результатов предложена видоизмененная классическая модель КР, согласно которой на поверхности окиси алюминия присутствуют Pt^{σ} - и Pt^0 -центры. Такая каталитическая система обладает высокой активностью и способствует протеканию реакции ароматизации с высокой селективностью.

На основании этих данных разработаны варианты оптимальных химических составов и рецептур приготовления новых марок катализаторов для производства ароматических углеводородов (бензола, толуола) и высокооктановых компонентов автобензинов в системах риформинга с неподвижным (экструдаты) и движущимися слоями (сфера) катализаторов.

Сформулированы основные принципы разработки технологий производства высокоэффективных катализаторов и их эксплуатации в промышленных условиях. Освоение производства состояло в разработке, создании и пуске технологий производства носителей (непрерывное осаждение гидроксида алюминия, пластификация и формовка в производстве сферического и экструдированного носителей) и катализаторов (вакуумное увлажнение и циркуляционные схемы пропитки носителей соединениями платины, рения и другими модифицирующими элементами, технологии восстановления, осернения и эксплуатации в рабочих режимах).

КЛ-5

Производство экструдированных катализаторов (ПР-71, ПР-81) освоено в промышленном масштабе. Всего выпущено более 500 т. катализаторов, которые успешно проявили себя при производстве ароматических углеводородов и высокооктановых бензинов на 12 промышленных установках России и Украины. Производство сферических катализаторов освоено в опытно-промышленном масштабе для систем риформинга с неподвижным слоем катализатора (ШПР-81). Первая опытно-промышленная партия катализатора ШПР-81 (22 т) наработана в 2011 г. и успешно эксплуатируется на установке Л-24-11/600 Омского НПЗ. Приготовление сферического катализатора РДС-С-4 освоено в опытном масштабе (1 кг). Проведены ресурсные испытания в широком диапазоне условий на пилотных установках. Полученные результаты свидетельствуют о его высоких потребительских свойствах, соответствующих современному мировому уровню.

Накопленный более чем 20-летний опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга ПР-51, ПР-71 и ПР-81, показал, что катализаторы серии ПР проявляют более высокую селективность, чем обычные катализаторы средневропейского уровня. Это проявляется в увеличении выхода риформата на 3-5 %мас. с октановым числом ИОЧ = 96-97, повышении (на 3÷5 %) концентрации водорода в циркулирующем газе, снижении содержания бензола и толуола при общем росте содержания ароматических углеводородов.

Исследование свойств новых катализаторов позволило открыть принципиально новую возможность их использования в процессах совместной переработки пропан-бутановой и бензиновых фракций в типичные компоненты высокооктановых моторных топлив. Реализацией этой возможности стала разработка трех модификаций новой технологии производства высокооктановых экологически безопасных бензинов с селективностью образования целевого продукта, близкой к 100 %. Важной особенностью новых вариантов технологий риформинга является возможность производства высокооктановых риформатов 4 и 5 класса в соответствии с действующим регламентом моторных топлив. Для этих целей в технологические схемы риформинга включены технологические блоки гидроизомеризации бензол- и гептан-содержащих фракций, а также селектокрекинга низкооктановых алканов нормального строения. При этом альтернативной заменой бензолу и толуолу в составе риформинг бензинов выступают экологичные метилциклопентан и его производные.

Особенности синтеза высокоактивных сульфидных катализаторов для процессов производства моторных топлив

Пимерзин А.А., Никульшин П.А., Томина Н.Н.

*Самарский государственный технический университет, Самара
pimerzin@sstu.smr.ru*

Гидрогенизационные процессы нефтепереработки являются сегодня активно развивающимся крупнотоннажным сектором отрасли. Гидрогенизационной переработке подвергается самый широкий спектр сырья, который начинается с газов и заканчивается нефтяными остатками. С увеличением молекулярной массы перерабатываемого сырья спектр гетероатомных соединений катастрофически расширяется, а их реакционная способность падает в сотни раз. При этом уровень требований, диктуемых экологической безопасностью к товарным нефтепродуктам по содержанию насыщенных углеводородов, непрерывно растет.

Возможность осуществления процесса гидрогенизации столь различающегося сырья при использовании схожих технологических приемов могут обеспечить только сульфидные катализаторы со специальным комплексом заданных свойств, которые в реализуемых условиях определяют производительность, селективность и стабильность процесса в целом.

В настоящей работе приводятся результаты, достигнутые коллективом кафедры «Химической технологии переработки нефти и газа» Самарского государственного технического университета в области научных основ синтеза высокоактивных сульфидных катализаторов и установления закономерностей «строение – активность» и «строение – селективность» в реакциях гидродесульфуризации, гидрирования, гидродеоксигенации и гидродеазотирования, протекающих на указанных катализаторах.

В заключении приведены примеры практической реализации разрабатываемых идей в синтезе высокоактивных сульфидных катализаторов для процессов селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга, глубокой гидроочистки дизельного топлива, гидрооблагораживания масляных фракций и гидроочистки вакуумного газойля.

Каталитические процессы в углехимии

Исмагилов З.Р.^{1,2}

¹*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
Кемерово*

²*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
IsmagilovZR@iccms.sbras.ru*

В лекции будет дан обзор наиболее ярких примеров фундаментальных исследований классических каталитических процессов в углехимии и общих тенденции развития каталитических технологий в переработке углей, в том числе:

Технология газификации углей с получением качественного синтез-газа и строительных материалов из золо-шлаковых остатков.

Технология получения жидких углеводородов из синтез-газа: моторные топлива по методу Фишера-Тропша, метанол, гликоли, диметиловый эфир, олефины, полимеры, пластмассы, углерод-композиционные материалы.

Технологии глубокой переработки бурых углей, включая низкосортные и окисленные угли.

Экстракционные технологии и производство гуминовых веществ из бурых углей, производство экологически безопасных высокоэффективных удобрений на основе гуматов.

Производство горного воска и сопутствующих продуктов.

Каталитические процессы в первичной термической переработки угля и коксохимии. Разработка вовлечения углей новых месторождений для производства металлургического кокса.

Энергосберегающие и экологически чистые технологии переработки каменноугольной смолы и пека.

Технологии получения до 300 наименований разнообразных продуктов химической переработкой угля, производство лекарственных препаратов и создание новых процессов тонкого органического синтеза.

Методы вовлечения в оборот низкосортных углей по замкнутому энерготехнологическому циклу, включая сжигание в каталитических котлах и отопительных устройствах.

КЛ-7

Производство углеродных материалов для электроники, компактных источников тока и суперконденсаторов.

Производство наноразмерных углерод-углеродных композитов нового поколения повышенной прочности и термостойкости для экстремальных условий эксплуатации, для боевой техники, космоса, авиастроения, машиностроения и медицины.

Производство молекулярных сит из антрацитов.

Производство адсорбентов для очистки питьевой воды из низкосортных и окисленных углей.

Технологии очистки, обогащения и химической утилизации угольного метана.

Перспективы развития каталитических процессов нефтепереработки и повышения в них роли катализаторов

Капустин В.М., Чернышева Е.А.

*ОАО «ВНИПИнефть», Москва
vniplineft@vniplineft.ru*

Общемировой тенденцией развития нефтяной отрасли является постоянный рост требований к качеству нефтепродуктов, а также увеличение глубины переработки нефти и, что определяет необходимость разработки и применения новых технологий и катализаторов, отличающихся гибкостью и универсальностью.

Важным аспектом является внедрение современных процессов, позволяющих получать топлива для холодного и арктического климата. Особое внимание уделено катализаторам процесса производства низкозастывающего дизельного топлива.

Отмечены основные тенденции в развитии процесса каталитического крекинга, связанные с утяжелением перерабатываемого сырья, совмещением топливного и нефтехимического вариантов, сокращением времени контакта сырья и катализатора и увеличением выхода дизельной фракции. Рассмотрены перспективы развития конкурентоспособных катализаторов крекинга. Описаны промышленные добавки в катализаторы крекинга. Приведены основные производители катализаторов каталитического крекинга для российских НПЗ, рассмотрено состояние и модернизация российских катализаторных фабрик по их производству.

Рассмотрены основные тенденции развития процесса гидрокрекинга, связанные с утяжелением сырья процесса, необходимостью увеличения выхода дизельного топлива, совмещением «дизельного» и «масляного» вариантов гидрокрекинга. Проанализированы перспективы применения технологии гидроконверсии тяжелых нефтяных остатков в движущемся слое наноразмерного суспендированного катализатора, разработанной ИНХС РАН.

Новое поколение технологии GTL: от лабораторной разработки к промышленному применению

Мордкович В.З.^{1,2}

¹*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Москва*

²*ООО «ИНФРА Технологии», Москва
mordkovich@tisnum.ru*

Современные промышленные технологии синтетического топлива (GTL) очень существенно отличаются от тех, что применялись на заре развития этого процесса, в 1930-40-е годы. Крупнотоннажные установки мощностью до 6 млн т/г, построенные недавно на Ближнем Востоке, относятся уже к третьему поколению технологии.

Показано, что наиболее острыми проблемами третьего поколения GTL являются высокая стоимость оборудования и слишком широкий спектр побочных продуктов. Из-за этих проблем GTL трудно конкурировать с другими способами монетизации газа, особенно в проектах среднего и малого масштабов.

Тем временем следующее, четвертое поколение, обещающее преодолеть многие недостатки третьего, уже вышло из стадии лабораторной разработки и проходит испытания в полупромышленном масштабе. Разработчики четвертого поколения используют новые высокопроизводительные структурированные катализаторы или микроканальные реакторы с интенсифицированным теплообменом, имеются и другие предложения разной степени проработанности.

Показаны основные результаты лабораторной разработки, масштабирования и опытной реализации процесса INFRA.xtl в Технологическом институте сверхтвердых и новых углеродных материалов.

Модификация катализатора как альтернатива модернизации установок каталитического крекинга

Левинбук М.А.

*Российский государственный университет нефти и газа, Москва
levinbuk.mi@gmail.com*

Каталитический крекинг вакуумного газойля является одним из основных процессов в нефтепереработке, так как решает следующие задачи: увеличивает глубину переработки нефти, производит один из важнейших высокооктановых компонентов общего бензинового фонда на НПЗ, полуфабрикат дизельного топлива, а также сырье для нефтехимии.

Основываясь на 10-летнем опыте успешной эксплуатации комбинированной установки каталитического крекинга Г-43-107 в ОАО «Газпромнефть-МНПЗ», в докладе рассматриваются вопросы, касающиеся специфики современных катализаторов, а также способы их совершенствования.

Поэтапное снижение содержания оксидов редкоземельных металлов (RE_2O_3) и повышение площади поверхности цеолита Y в зерне катализатора позволило обеспечить не только сохранение, но и рост выходов бензина, а также олефинов C3 и C4 при уменьшении соотношения катализатор/сырье с 5,6 до 4,5 т/т без проведения существенной модернизации действующего оборудования установки. Такой подход позволяет сократить капитальные затраты при увеличении производительности по сырью действующих установок каталитического крекинга.

Сегодня данный промышленный опыт имеет также и высокий международный интерес в связи с более чем десятикратным скачком мировых цен на RE_2O_3 в 2011 г.

Катализ – настоящее и будущее нефтехимии

Джемилев У.М.

*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа
ink@anrb*

В докладе будут рассмотрены разведанные запасы мировых источников углеводородного сырья (нефть, газ, уголь, биомасса), а также темпы добычи и потребления углеводородов на различных континентах и в государствах, располагающих этими ресурсами.

Большое внимание будет уделено сопоставительному анализу темпов добычи и потребления углеводородного сырья в различных нефтедобывающих регионах, включая Россию.

МИРОВЫЕ ЗАПАСЫ НЕФТИ И ОБЪЕМЫ ПЕРЕРАБОТКИ



Особый интерес и практическую ценность представляют данные о нетрадиционных, возобновляемых источниках углеводородного сырья, которые в будущем получают наибольшее развитие и потребуют создания принципиально новых технологий переработки этих потенциальных источников в ценные углеводороды.

В докладе, планируется обсудить новые химические технологии, а именно, технологии будущего, базирующиеся на применении возобновляемого сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ (Грант НШ-2136.2014.3)

Суперосновный катализ в химии ацетилена

Трофимов Б.А., Иванов А.В.

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск
ivanov@irioch.irk.ru*

Концепция суперосновности впервые сформулирована в работе [1]. Суперосновные системы типа гидроксид (алкоксид) щелочного металла/негидроксильный высокополярный растворитель (ДМСО, N-метилпирролидон, НМРА) обеспечивают основность среды в интервале 20-32 единиц рКа, недостижимую в водных или спиртовых растворах. В таких средах повышается концентрация и реакционная способность (основность и нуклеофильность) анионов вследствие их десольватации и разделения ионных пар за счет комплексообразования катионов щелочных металлов с растворителем. В них также происходит специфическая активация ацетилена, образующего с ДМСО водородные связи и молекулярные комплексы. В результате суперосновные среды предопределяют протекание в них еще неизвестных реакций ацетилена с анионами.

Суперосновный катализ позволил осуществить высокоэффективный одnoreакторный синтез пирролов из кетонов и ацетилена (через кетоксимы). За последние годы открыты реакции, принципиально дополняющие фундаментальную и препаративную химию ацетилена и кетонов. К ним относятся присоединение кетонов к ацетиленам, приводящее к β,γ -ненасыщенным кетонам; каскадный синтез гексагидроазуленов из арилацетиленов и 2-алкилциклогексанонов, каскадная сборка скелета фронталена (7-метилен-6,8-диоксабицикло[3.2.1]октанов) из ацетилена и кетонов, а также из ацетиленов и 1,5-дикетонов; трехкомпонентный «one-pot»-синтез 4-метилен-3-окса-1-азабицикло[3.1.0]гексанов из ацетилена, кетонов и кетоксимов; прямой синтез виниловых эфиров третичных ацетиленовых спиртов из ацетилена и кетонов.

Литература:

[1] *Трофимов Б.А., Амосова С.В., Михалева А.И. и др. // Фундаментальные исследования: Химические науки. – Новосибирск: Наука, 1977. – С. 174*

Гомогенные, двухфазные и нанесенные каталитические системы на основе ионных жидкостей в нефтехимическом синтезе

Караханов Э.А.¹, Максимов А.Л.^{1,2}

¹*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

²*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,
Москва*

kar@petrol.chem.msu.ru

Использование ионных жидкостей открывает широкие возможности для реализации каталитических процессов с применением различных типов систем – от металлокомплексов до наноструктурированных катализаторов. Ионные жидкости представляют собой соединения ионного строения, являющиеся жидкими по своему агрегатному состоянию в условиях проведения реакций. Они выступают в качестве «настраиваемой» реакционной среды, обеспечивающей как возможность повторного использования катализатора, так и проведение процесса в широком интервале температур с различными по полярности субстратами. Варьирование строения аниона и катиона не только дает возможность регулировать температуру плавления и вязкость такой жидкости, но и обеспечивает изменение ее полярности и достижение термической устойчивости при температурах до 380-400 °С. В докладе представлены результаты применения катализаторов и каталитических систем в ионных жидкостях в ряде таких процессов нефтехимии и нефтепереработки как аликирование, гидродеароматизация, гидроочистка, окислительная сероочистка, олигомеризация алкенов, селективное гидрирование, карбонилирование, окисление, активация диоксида углерода, гидроформилирование и др. Обсуждаются возможные пути иммобилизации ионных жидкостей с целью создания «нанесенных» гетерогенных катализаторов.

Каталитические превращения легких алканов: реальна ли "альтернативная нефтехимия"?

Синев М.Ю.

*Институт химической физики РАН, Москва
mysinev@rambler.ru*

Перспективы развития производства нефтехимической продукции в России следует рассматривать с двух точек зрения – наличия и приращения сырьевой базы и прогресса в создании новых технологических процессов. Можно утверждать, что именно второй – технологический – фактор может оказаться решающим, т.к. эффективные технологии позволяют сокращать потребление ценного сырья на единицу продукции, а также вовлекать в оборот сырьевые ресурсы, ранее не считавшиеся перспективными.

В полной мере это относится к вовлечению в производство базовых полупродуктов нефтехимического синтеза легких алканов (ЛА), являющихся основными компонентами природных и попутных нефтяных газов, а также побочными продуктами переработки иных видов органического сырья. Из всех возможных процессов на основе ЛА в настоящее время реализованными являются в основном технологии т.наз. "непрямой" переработки, в которых первой стадией является превращение исходных молекул в синтез-газ (смесь CO и H₂), – получение метанола и высших углеводов по Фишеру-Тропшу. Однако имеющиеся оценки показывают, что более эффективными могут быть процессы прямого превращения молекул ЛА в продукты с высокой добавленной стоимостью – олефины, ароматические и кислород-содержащие соединения.

Основная сложность практической реализации таких процессов связана с более высокой реакционной способностью целевых продуктов по сравнению с исходными ЛА. Обсуждаемые в докладе новые данные о кинетике и механизме окислительных каталитических превращений ЛА, а также технологические приемы открывают возможности для создания в ближайшей перспективе эффективных технологий, совокупность которых может рассматриваться как "альтернативная нефтехимия" на основе ненефтяного сырья.

**Силикатные стекловолоконистые катализаторы:
от науки к технологиям**

Бальжинимаев Б.С.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
balzh@catalysis.ru*

В работе представлен комплекс фундаментальных и поисковых исследований стекловолоконистых катализаторов (СВК) начиная с изучения молекулярной структуры стекловолокон, синтеза катализаторов, кинетики реакций и заканчивая промышленными испытаниями. Для этого были использованы NMR, FTIR, XPS HRTEM/STEM и др, в сочетании с кинетическими методами. Показано, что структура стекла характеризуется чередующимися случайным образом областями с плотной (SiO_4 тетраэдры) и рыхлой (ОН-группы) фазами. Закрепление и стабилизация кластеров Pt и Pd (~ 1 нм) происходит в объеме стекла на глубине 10-20 нм в результате ионного обмена с участием сильных протонов. Несмотря на очень низкое содержание Pt и Pd ($\leq 0,02\%$) СВК проявили уникальные каталитические свойства во многих реакциях. Так, в селективном гидрировании ацетилена при его полном превращении (остаточное содержание ≤ 3 ppm) Pd/СВК показал 60%-й прирост по этилену, что выше, чем на промышленных катализаторах. Столь высокая селективность вызвана способностью стекла растворять лишь легкополярные молекулы, как ацетилен. Поэтому, в отличие от нанесенных катализаторов, этан, как следует из данных SSITKA с $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$, образуется из ацетилена, но не из этилена.

Аналогично, Pt/СВК показали чрезвычайно высокую активность в глубоком окислении углеводородов, а также в деструкции хлорорганики, включая диоксины, хотя содержание платины на 1,5-2 порядка меньше. Эти результаты могут быть объяснены участием в реакции молекулярных форм кислорода, что подтверждается изотопными данными с использованием $^{18}\text{O}_2$.

Уникальные свойства СВК были успешно подтверждены в промышленности в процессах очистки бутадиена от винилацетилена (ОАО “СНХЗ” г. Стерлитамак) и отходящих газов завода Мономер (ОАО “Нижекамскнефтехим” г. Нижнекамск).

Технологические аспекты переработки возобновляемого сырья в крупнотоннажную химическую продукцию

Швец В.Ф.

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва
shvets@muctr.ru*

Стабилизация мировых объёмов добычи нефти и прогнозируемое удвоение её потребления к 2030 году, которое пока не обеспечивается гарантированным приростом её добычи по приемлемым ценам, приводит к всё большему вкладыванию средств в развитие технологий переработки возобновляемых источников сырья в моторное топливо и химические продукты. Начало этому процессу было положено в 70-е годы в Бразилии (спирт из сахарного тростника). К настоящему времени круг потенциальных источников возобновляемого сырья значительно расширен и включает в себя сельскохозяйственные культуры всех видов (пищевые, кормовые, с-х отходы), не сельскохозяйственная, бытовая и промышленная биомасса (древесная биомасса, органические отходы всех видов) и морская биомасса, бактерии и оксиды углерода (CO_2 и CO) из промышленных источников. Расчёты показывают, что возобновляемое сырьё только сельскохозяйственного происхождения способно полностью обеспечить растущие потребности населения в моторном топливе и химических продуктах. Так, посевные площади к 2040 году по прогнозам оставят 2,8 млрд. га. Для производства кормов и пищевых продуктов требуется не более 2 млрд. га. Из продуктов, выращиваемых на оставшейся площади (0,8 млрд. га) вместе с использованием отходов древесины, может быть произведено 49 млрд.т. топлива и 1 млрд.т. химических продуктов. Несмотря на наличие в перспективе достаточного количества возобновляемых ресурсов, темпы прироста продукции с их использованием постоянно оказываются ниже запланированных. В настоящее время НИОКР с целью разработки технологий производств моторного

КЛ-16

топлива и химических продуктов проводится с использованием всех перечисленных выше источников возобновляемого сырья. Однако, реализованные к настоящему моменту крупнотоннажные производства топлива и химических продуктов, основаны пока только на кукурузном крахмале (США), гидролизатах пшеницы (Европа), сахаре из тростника (Бразилия) и масличных культурах (Европа, США). В 2004 году были проанонсированы 12 базовых химических продуктов из возобновляемого сырья, последующее использование которых обеспечивало бы широкий спектр производства других важных промежуточных и потребительских продуктов. Из этих 12 продуктов к настоящему времени в промышленном масштабе сейчас производится только четыре: аспарагиновая, янтарная, глутаминовая и итаконовая кислоты. Основные трудности с организацией и наращиванием производства связаны с высокими производственными и технологическими издержками, не позволяющими обеспечить приемлемую себестоимость, в том числе и конкурентоспособную с нефтехимической. Факторами, обеспечивающими необходимые экономические показатели, являются селекция микроорганизмов в сочетании с биотехнологическими приёмами, обеспечивающими достаточную производительность по продукту 5-150 г/л*час, высокую концентрацию субстрата 20-150 г/л и приемлемую селективность, которая определяет экономику последующей стадии выделения и очистки продукта. Эта стадия зачастую оказывается наиболее капиталоемкой и энергоёмкой и затраты на её проведение могут достигать 70%. Она включает, как правило, различное сочетание следующих технологических приёмов: осаждение, кристаллизацию, ультра и нанофильтрацию, ионный обмен, хроматографическое разделение с движущимся слоем сорбента, электродиализ и др. К сожалению, в РФ сейчас нет организаций, способных решать все перечисленные выше научные и технологические задачи в комплексе, а попытки сформировать реально работающую систему государственного стимулирования развития крупнотоннажных био-технологий сколько-нибудь значимых успехов не имеет.

Катализ в промышленности фторсоединений

Барабанов В.Г.

*ФГУП РНЦ «Прикладная химия», Санкт-Петербург
giph@giph.su*

Химия и технология фторорганических соединений является одной из самых быстроразвивающихся отраслей химической науки, что связано с потребностями народного хозяйства в различных фторматериалах.

Методы введения фтора в органическую молекулу можно классифицировать следующим образом:

1. Газофазное каталитическое фторирование хлорсодержащих олефинов и хлоралканов фтористым водородом.

2. Жидкофазное каталитическое фторирование хлорсодержащих олефинов и хлоралканов фтористым водородом.

3. Различные методы фторирования элементарным фтором и фторидами металлов, такими как фторид кобальта, фторид калия и др.

4. Электрохимическое фторирование органических соединений.

5. Различные методы введения фторсодержащих фрагментов (дифторкарбена и др.) в органическую молекулу

6. Фторирование комплексами аминов с фтористым водородом.

Для получения крупнотоннажных фторсоединений используются первые два метода фторирования.

В качестве катализаторов в процессах газофазного фторирования используются неорганические соединения хрома или алюминия (в основном оксиды или фториды) на носителях (оксиде или фториде алюминия или магния и др.). Наиболее активным катализатором для процессов получения озонобезопасных хладагентов нового поколения (R134, 125,32 и др.) является хромалюминийоксидный катализатор ИК-64-2, разработанный в институте катализа СО РАН (г. Новосибирск).

Наилучшим фторирующим агентом для жидкофазного фторирования в промышленности является фтористый водород в присутствии соединений пятивалентной сурьмы и четырехвалентного олова и др. Эффективность фторидов пятивалентной сурьмы объясняется ее способностью образования стабильных гексакоорди-

КЛ-17

нированных комплексов с ионами галогенов и последующим обменом хлора на фтор этого комплекса с хлорорганическим соединением.

Другие методы введения фтора в органическую молекулу требуют применения различных катализаторов, в основном оксидов или фторидов металлов.

Блочные катализаторы в технологии двухступенчатого окисления аммиака

Исупова Л.А., Пинаева Л.Г., Сутормина Е.Ф.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
isupova@catalysis.ru*

Процесс окисления аммиака в производстве слабой азотной кислоты, осуществляемый при малых временах контакта на двухступенчатой каталитической системе в агрегатах высокого давления (УКЛ-7), является примером успешного промышленного использования блочных катализаторов. Первоначально система состояла из 9 (вместо 12) тканых сеток и слоя катализатора ИК-42-1, что обеспечивало снижение вложений (на 25%) и потерь (на 15%) платины без снижения выхода NO. В последующем, за счет модернизации платиноидного пакета (уменьшения содержания платины в сплавах, толщины проволоки, перехода на вязаные сетки и добавления в пакет улавливающих сеток), система обеспечила снижение вложений платины на 50% без снижения выхода NO.

В связи с ростом цен на аммиак и низкими безвозвратными потерями платины в модернизированной улавливающими сетками системе экономически целесообразной становится задача увеличения выхода NO. Эту задачу можно решить за счет разработки новых, более активных катализаторов второй ступени. Кроме того, актуальной остается разработка двухступенчатой системы для агрегатов АК-72.

В работе рассматриваются вопросы разработки блочных катализаторов для применения в процессе окисления аммиака в составе двухступенчатых систем. Анализируются закономерности влияния условий приготовления на свойства блочных катализаторов и их активность.

На основании выполненных исследований разработан новый блочный катализатор ИК-42-4. Установка катализатора на промышленный пакет в агрегат АК-72 позволит увеличить выход NO до 2 % и увеличить время пробега пакета, что обеспечит снижение вложений и потерь платины в производстве кислоты.

Презентационный доклад

Новые результаты, полученные методом РФС при давлении, близком к давлению окружающей среды, на ячейках для *in situ* анализа в жидких средах

Dykhnenko L., Thissen A., Bahr S., Kampen T., Schaff O.

SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Berlin, Germany

Larisa.Dykhnenko@specs.com

Современные устройства часто применяются в условиях далеких от сверхвысокого вакуума, что является стандартным условием эксплуатации для всех техник анализа поверхности веществ (Surface Science Techniques). Наряду с этим для правильной работы устройств возрастает важность влияния состояния поверхности, а область исследований поверхности переместилась на наноразмерный уровень.

Существенный вклад в анализ современных материалов вносит использование метода фотоэлектронной спектроскопии в сочетании с сканирующей зондовой микроскопией и связанных с ними сопутствующих методов. При этом предполагается работа приборов в условиях повышенного давления газовых смесей, близкого к давлению окружающей среды, в жидких средах, а, также, при наличии электрических и магнитных полей. Сверхнизкие или высокие температуры также могут быть необходимы. В прошлом все стандартные приборы для исследования поверхности не работали в таких экстремальных условиях. В настоящее время *in situ* методы исследования поверхности в условиях низкого давления, близкого к давлению окружающей среды, становятся рутинными и используются с большим успехом. Предпринимаются шаги использования этих методов анализа не только на синхротронных установках в академической среде, но и как средства анализа, проводимого в лабораторных условиях. Доклад обобщает существующие тенденции и будущие направления развития новых приборов и методов анализа, работающих в этих жестких условиях. Возможности и пределы достижения рабочих параметров будут обсуждаться с точки зрения поставщиков научных приборов.

В конце доклада приводятся примеры применения и достигнутые результаты *in situ* анализа, проводимого на каталитических ячейках высокого давления, фотоэлектронных спектрометрах (NAP-PES) и сканирующих зондовых микроскопах (NAP-SPM), работающих при давлении, близком к давлению окружающей среды, жидкостных и электрохимических ячейках, манипуляторах для работы с жидкими образцами.

Обсуждаются тенденции, используемые при разработке оборудования для работы в сверхнизких и сверхвысоких температурах, сильных магнитных полях и высоких статических и динамических потенциалах.



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Секция 1. Физико-химические основы катализа

С1 УД-01 ÷ С1 УД-35

С1 Удк-01 ÷ С1 Удк-16

Секция 2. Научные основы производства катализаторов

С2 УД-01 ÷ С2 УД-14

С2 Удк-01 ÷ С2 Удк-15

Секция 3. Перспективные каталитические процессы

С3 УД-1 ÷ С3 УД-37

С3 Удк-01 ÷ С3 Удк-19

Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы

С4 УД-01 ÷ С4 УД-03

С4 Удк-01 ÷ С4 Удк-15

Индукцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) - новый метод исследования гетерогенных процессов гидрирования

Ковтунов К.В.¹, Барский Д.А.¹, Сальников О.Г.¹, Бухтияров В.И.²,
Коптюг И.В.¹

¹*Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск*

²*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

kovtunov@tomo.nsc.ru

До 2007 года в мировой практике не было упоминаний об использовании гетерогенных катализаторов гидрирования для получения индуцированной параводородом поляризации ядер (ИППЯ). Однако нами впервые продемонстрирована возможность получения ИППЯ в реакциях гетерогенного гидрирования ненасыщенных углеводородов, как в газовой, так и в жидкой фазе. В качестве катализаторов были выбраны как гомогенные катализаторы гидрирования, привитые на твердую матрицу носителя так и нанесённые металлические катализаторы. Наблюдение ИППЯ в спектрах ЯМР продуктов реакции свидетельствует о том, что механизм гетерогенного гидрирования углеводородов на гетерогенных катализаторах протекает через стадию парного присоединения протонов одной молекулы водорода к одной молекуле субстрата.

Было установлено, что величина поляризации, и как следствие доля парного пути присоединения молекулярного водорода, зависят от природы используемого металла, природы носителя, субстрата, размеров металлических наночастиц. Установлены кинетические особенности протекания таких реакций с учетом стадии парного присоединения водорода и показана возможность применения гетерогенных каталитических систем для приложений магнитно-резонансной томографии в высоких и низких магнитных полях.

Работа поддержана грантами РФФИ (14-03-00374-а, 14-03-31239-мол-а, 12-03-00403-а), РАН (5.1.1), СО РАН (57, 60, 61, 122), и грантом Президента Российской Федерации (МК-4391.2013.3)

***In situ* исследование формирования активного компонента Fe-Co катализаторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок**

Кузнецов В.Л.^{1,2}, Красников Д.В.^{1,2}, Шмаков А.Н.^{1,2}, Ищенко А.В.¹,
Захаров Д.Н.³, Андреев А.С.^{1,2}, Лапина О.Б.¹, Просвирин И.П.¹,
Калинкин А.В.¹

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

³*Брукховенская национальная лаборатория, Нью-Йорк, США*
kuznet@catalysis.ru

С помощью комплекса физико-химических методов (*in situ* РФА на синхротронном излучении, ЯМР в собственном поле ядер ⁵⁹Co, *in situ* РФЭС, *ex situ* ПЭМ и высокоскоростной *in situ* ПЭМ,) проведено исследование формирования активного компонента Fe-Co катализаторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ). Кроме этого было изучено влияние состава катализатора, реакционных параметров на состав и динамику поведения каталитической системы. Впервые показано, что формирование активного компонента, представляющего собой сплавные Fe-Co частицы, пересыщенные углеродом, протекает последовательно, через предварительное формирование высокодисперсных частиц кобальта. Произведено сравнение с однокомпонентными катализаторами, в результате чего были установлены причины эффективности выбранного сплавного состава, основной из которых является подавление образования стабильных карбидов на основе железа. Показано, что замена носителя влияет, как на протекание процессов активации, так и на свойства конечного продукта. Предложены механизмы наблюдаемых химических процессов. Полученные результаты могут быть использованы как для создания кинетической модели синтеза МУНТ, так и для дизайна новых высокопроизводительных катализаторов.

Работа выполняется при финансовой поддержке субсидии Министерства образования и науки РФ № 14.607.21.0046.

Кинетика и механизм реакции дегидратации метанола на промышленном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Лин Г.И., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Графова Г.М.,
Волнина Э.А., Кипнис М.А.

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

Исследована кинетика дегидратации метанола в диметиловый эфир при атмосферном и повышенном давлении. Экспериментальные условия изменяли в широком интервале: температура 240-300°C; общее давление - 1-31 атм; давление метанола 0,06 – 22 атм. Установлено, что метанол при парциальном давлении выше ~1,5 атм тормозит реакцию дегидратации. Вода также тормозит реакцию. Показано, что нулевой порядок по метанолу наблюдается при времени контакта, стремящемся к нулю, а с ростом времени контакта, порядок по метанолу выше нуля.

На основании проведенных исследований и анализа литературных данных, включая данные по ик-спектроскопии *in situ* [1], предложены механизм дегидратации метанола в диметиловый эфир и кинетическое уравнение, полученное на его основе.

Проведена проверка применимости предложенного уравнения.

Изучено взаимодействие диметилового эфира с гидроксильной и дегидроксилированной при 500°C поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Показано, что механизм обратной реакции взаимодействия диметилового эфира с водой, подтверждает предложенный механизм реакции дегидратации [2].

Литература:

[1] В.А. Матышак, Л.А. Березина, О.Н. Сильченкова, В.Ф. Третьяков, Г.И. Лин, А.Я. Розовский //Кинетика и катализ.2009. Т. 50. №2. С.270.

[2] М.А. Кипнис, П.В. Самохин, Э.А. Волнина, Г.И. Лин.
// Кинетика и катализ. 2014. Т. 54. №4. В печати.

Механизм селективного окисления этанола на ванадий-титановых катализаторах

Каичев В.В., Попова Г.Я., Чесалов Ю.А., Сараев А.А., Данилевич Е.В., Андрушкевич Т.В., Бухтияров В.И.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
vvk@catalysis.ru*

В работе представлены результаты исследования окисления этанола на монослойных катализаторах V_2O_5/TiO_2 . Показано, что основными продуктами реакции являются ацетальдегид и уксусная кислота. При $110^\circ C$ селективность по ацетальдегиду достигает 100%, при $200^\circ C$ в основном образуется уксусная кислота с селективностью более 60%. Применение методов ИК-спектроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в режиме *in situ* позволило определить ключевые интермедиаты, образующиеся на поверхности катализатора в ходе реакции, а также изучить изменение состояния катионов ванадия и титана в зависимости от состава реакционной среды и температуры. Впервые показано, что при окислении этанола происходит обратимое восстановление катионов V^{5+} до V^{4+} и V^{3+} , в то время как состояние катионов титана не меняется. Данный факт подтверждает то, что окисление спиртов протекает по окислительно-восстановительному механизму Марса – ван Кревелена на ванадиевых центрах [1].

На основании полученных данных предложен механизм окисления этанола, включающий маршруты образования ацетальдегида и уксусной кислоты и учитывающий обратимое восстановление катионов ванадия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 14-23-00037).

Литература:

[1] *Kaichev V.V., Popova G.Ya., Chesalov Yu.A., Saraev A.A., Zemlyanov D.Yu., Beloshapkin S.A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2014. V. 311. P. 590.*

Синхротронная рентгеновская диагностика структуры катализаторов в режиме *in situ*

Мурзин В.Ю.^{1,2}, Зубавичус Я.В.¹, Велигжанин А.А.¹,
Бухтияров В.И.³

¹НИЦ «Курчатовский Институт», Москва

²Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

³Институт катализа СО РАН, Новосибирск

vadim.murzin@gmail.com

При изучении структуры гетерогенных катализаторов и, в особенности, природы их активных центров, необходимо учитывать тот факт, что состояние последних напрямую зависит от газовой среды и температуры. С помощью рентгеновских методов на синхротронном излучении была показана зависимость зарядового состояния платины в Pt/ γ -Al₂O₃ катализаторе реакции парциального/полного окисления метана от объемной концентрации кислорода в исходной смеси с метаном (Рис.1). Работа частично поддержана РФФИ (проект № 13-03-01003).

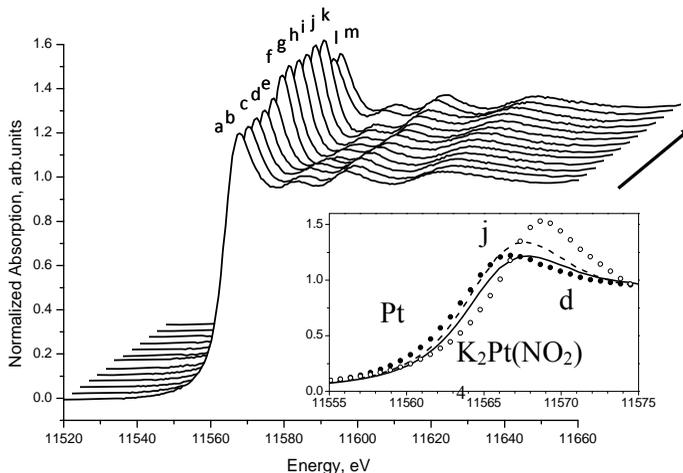


Рис. 1. Наблюдаемый гистерезис состояния Pt в *in situ* условиях. Pt L₃ XANES 400°C, 1%CH₄+He. a) +0.5% O₂, b) +1.0% O₂, c) +1.5% O₂, d) +2.0% O₂, e) +2.5% O₂, f) +3.0% O₂, g) +4.0% O₂, h) +3.0% O₂, i) +2.5% O₂, j) +2.0% O₂, k) +1.5% O₂, l) +1.0% O₂, m) +0.5% O₂

Исследование конверсии этанола в углеводороды на Zr-Fe/ γ -Al₂O₃ катализаторах методом *in situ* EMR/GC-MS

Алиева Н.М., Маммадов Э.Э., Аббасов Я.А., Зарбалиев З.Р.,
Исмаилов Э.Г.

*Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана,
Баку, Азербайджан
etibar.ismailov@gmail.com*

Метод *in situ* EMR/GC-MS использован для изучения конверсии этанола в углеводороды при 473-673°K на образцах Zr-Fe/ γ -Al₂O₃ с содержанием 1÷5мас.% Fe и Zr. Определены состав газофазных продуктов и магнитное состояние образцов катализатора, их зависимость от температуры реакции. Образцы катализаторов, приготовленные методом пропитки оксида алюминия растворами ZrOCl₂ и FeCl₃, были высушены при 393°K и затем прокалены в токе воздуха при 873°K в теч. 6 час. Наноразмерные (8-20 нм) суперпара-, ферро-магнитные FeO_x и модифицированные цирконием частицы с $g=2.2-3.2$ были зарегистрированы в спектрах ЭМР в режиме *in situ*. Методами рентгенофазового анализа и термопрограммированного восстановления установлена схема превращения катализатора под воздействием этанола: Fe₂O₃—(300°С)→Fe₃O₄—(600°С)→FeO_x,(Fe)_n—(850°С)→Fe_xC,(Fe)_n, свободный углерод. Под воздействием этанола при 300-350 °С ~5-15%Fe₂O₃ превращается в магнетит, при 600°С - в магнетит (60%), вюстит (30%) и металлическое железо (10%). Термогравиметрический анализ при этом показал образование 50-60 мас.% углерода. Обсуждается зависимый от размера частиц катализатора механизм конверсии этанола в углеводороды. Приведенная система является достаточно информативной для изучения реакционной способности, каталитической активности магнитных частиц [2].

Литература:

- [1] O. Akdim, W. Cai, V. Fierro, H. Provendier, A. van Veen, W. Shen, and C. Mirodatos. Oxidative Steam Reforming of Ethanol: Effect of Metal and Support on Reaction Mechanism. *Top Catal* 51 2008: 22–38.
- [2] E.H.Ismailov, D.B.Tagiyev, M.I.Rustamov. Operando - II, Book of Abstracts, pp.142-143, Toledo, Spain, 2006

Изучение автоколебаний в реакциях окисления легких углеводородов на никеле методами *in situ* РФЭС и РФА

Сараев А.А., Каичев В.В., Винокуров З.С., Шмаков А.Н.,
Бухтияров В.И.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск
asaraev@catalysis.ru

В работе представлены результаты *in situ* исследований автоколебаний в реакциях окисления метана и пропана на никелевой фольге. Показано, что в температурном диапазоне 650-900°C в условиях дефицита кислорода в данных системах возникают автоколебания релаксационного типа. Осцилляции скорости реакций сопровождаются осцилляциями температуры катализатора, амплитуда которых достигает 130°C. Применение методов РФЭС и масс-спектрометрии показало, что при окислении пропана автоколебания вызваны периодическим окислением/восстановлением Ni [1]. Анализ спектров Ni2p и O1s спектров поверхности катализатора указывает на то, что в состоянии высокой активности никель находится в металлическом состоянии, переход в состояние низкой активности сопровождается образованием на поверхности слоя NiO толщиной не менее 3 нм. В активный полупериод основным маршрутом реакции является парциальное окисление пропана до CO и H₂. Методами РФА и масс-спектрометрии показано, что автоколебания скорости окисления метана на никеле также вызваны обратимым переходом Ni↔NiO, на что указывают осцилляции амплитуды рефлексов NiO и Ni в металлическом состоянии. Предложен механизм возникновения автоколебаний в данных системах, учитывающий периодическое восстановление-окисление катализатора.

Работа выполнена в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 81.

Литература:

[1] Kaichev V.V., Gladky A.Yu., Prosvirin I.P., Saraev A.A., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Bukhtiyarov V.I. // Surf. Sci. 2013. V. 609. P. 113.

Автоколебания при окислении низших алканов на Pd: взаимосвязь состояния Pd, морфологии поверхности и реакционной способности

Бычков В.Ю., Тюленин Ю.П., Слинко М.М., Корчак В.Н.

*Институт химической физики РАН, Москва
bychkov@chph.ras.ru*

Зависимость активности Pd в каталитическом окислении метана от состояния Pd и, в частности, степени окисленности Pd постоянно дискутируется в литературе [1] несмотря на многочисленные исследования. При изучении автоколебательного режима окисления метана и этана на Pd методами термогравиметрии и масс-спектрометрии мы обнаружили [2,3], что в ходе автоколебаний периодические изменения реакционной способности Pd сопровождаются колебаниями веса катализатора, связанными с окислением/восстановлением Pd, а также накоплением/удалением углерода в Pd. При этом в ходе одного колебательного цикла удается проследить изменение активности Pd при постепенном изменении степени окисленности Pd в широких пределах, что невозможно наблюдать в стационарных каталитических условиях [1]. Показано, что зависимость каталитической активности Pd от степени его окисленности имеет экстремальный характер. Кроме того, было обнаружено, что возникновение автоколебаний и изменение их параметров тесно связано с эволюцией морфологии поверхности Pd, а также размером частиц Pd, что помогает понять различие каталитических свойств массивных Pd катализаторов и нанесенных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00282.

Литература:

- [1] Ciuparu D., Lyubovsky M.R., Altman E., Pfeifferle L.D., Datye A.// Catal. Rev. 44 (2002) 593
- [2] Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Shashkin D.P., Korchak V.N.// J Catal 267 (2009) 181
- [3] Bychkov V.Yu., Tyulenin Yu.P., Slinko M.M., Korchak V.N.// Catal Lett 141 (2011) 602

Биметаллические модельные Pd-Au катализаторы: РФЭС и СТМ исследования

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

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа, Новосибирск*

³*Новосибирский государственный университет, Новосибирск
avb@catalysis.ru*

Добавление Au к монометаллическому Pd катализатору может в значительной степени увеличивать его активность, селективность и стабильность в ряде практически важных реакций. [1]. В таких системах именно исследование состава поверхности образца является ключом к пониманию роли второго компонента биметаллического катализатора, так как соотношение компонентов в Pd-Au сплавах на поверхности отличается от их соотношения в объёме. Соответственно, важной задачей представляется разработка способов синтеза биметаллических Pd-Au катализаторов с заданными характеристиками, т.е. с контролируемым размером частиц активного компонента и соотношением Pd/Au.

Данная работа посвящена приготовлению модельных Pd-Au катализаторов нанесённых на высокоориентированный пиролитический графит (Pd-Au/ВОПГ) и изучению их термической стабильности.

Работа выполнена в рамках совместного НОЦ энергоэффективного катализа НГУ и Института катализа СО РАН, а также при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-5340.2014.3).

Литература:

[1] C. W. Yi, K. Luo, T. Wei and D. W. Goodman // J. Phys. Chem. B, 2005, V. 109, 18535.

С1 УД-10

Адсорбционные свойства единичных аморфных и кристаллических наночастиц металлов

Гришин М.В.¹, Гатин А.К.¹, Дохликова Н.В.¹, Кирсанкин А.А.¹,
Колченко Н.Н.¹, Шуб Б.Р.¹, Николаев С.А.²

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

²*Химический факультет МГУ, Москва*
mvgrishin68@mail.ru

Адсорбционные свойства единичных аморфных и кристаллических наночастиц золота и никеля, нанесенных на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита (ВУПГ) и диоксида кремния, изучались на примере взаимодействия с водородом и кислородом методами сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии.

Установлено, что в результате адсорбции водорода и кислорода на аморфных и кристаллических наночастицах золота, находящиеся на поверхности ВУПГ, происходит синтез молекул воды, при этом ключевую роль в данном процессе играет предварительная адсорбция водорода [1]. Определены значения энергии связи между водородом, молекулами воды и золотом, проведено квантово-механическое моделирование адсорбционных комплексов.

Выявлены различия во взаимодействии водорода с окисленными аморфными и кристаллическими наночастицами никеля, нанесенными на поверхность ВУПГ. Измерена кинетика восстановления окисленных аморфных наночастиц никеля водородом.

Определено влияние природы подложки (металл или полупроводник) на взаимодействие водорода и кислорода с наночастицами золота.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты №№ 13-03-00391, 12-03-00176, 14-03-00156.

Литература:

[1] М. В. Гришин, А. К. Гатин, Н. В. Дохликова, А. А. Кирсанкин, В. А. Харитонов, Б. Р. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2013. № 7. С.1525-1536.

Дизайн структурированных катализаторов конверсии биотоплив в синтез газ и водород

Садыков В.А.^{1,2}, Мезенцева Н.В.^{1,2}, Федорова Ю.Е.¹,
Симонов М.Н.^{1,2}, Востриков З.Ю.¹, Пархоменко К.В.³, Рожер А.С.³,
Сморыго О.Л.⁴, Миродатос К.⁵

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

³*Университет Страсбурга, Страсбург, Франция*

⁴*Институт порошковой металлургии, Минск, Беларусь*

⁵*IRCELYON, Lyon, France*

sadykov@catalysis.ru

Обобщены результаты работ по дизайну структурированных катализаторов трансформации биотоплив (биогаз, этанол, ацетон, этилацетат, глицерин) в синтез-газ на основе нанокompозитных активных компонентов (наночастицы сплавов на основе никеля на сложных оксидах со структурой флюорита, шпинели и перовскита), нанесенных на теплопроводные носители - микроканальные пластины, фольга и сетки из фехрала, защищенные слоем корунда, пеноносители из Ni-Al сплава, карбида кремния и его композитов с алюмосиликатом; микроканальные керметы. Оптимизация состава, текстуры и процедур нанесения активного компонента, структурных/теплофизических свойств носителей, рабочих параметров процессов в пилотных реакторах позволила подавить зауглероживание и обеспечить высокий выход водорода (концентрация H₂ до 50%) в среднетемпературной области как в паровой, так и парокислородной конверсии биотоплив в реальных смесях при малых (~ 0,1 с) временах контакта. Оптимизированные катализаторы обладают необходимой термофизической и коррозионной устойчивостью в агрессивных средах.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ-НЦНИ 12-03-93115, интеграционного проекта 8 СО РАН-НАН Беларуси, проекта БИОГО 7 Рамочной программы ЕС, а также Министерства образования и науки Российской Федерации.

Современные представления о катализе сульфидами переходных металлов реакций гидроочистки и синтеза спиртов из синтез-газа

Коган В.М.¹, Никульшин П.А.², Дорохов В.С.¹

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

²*Самарский государственный технический университет, Самара
vtnk@ioc.ac.ru*

Предложена концепция динамической природы активных центров (АЦ) катализаторов на основе сульфидов переходных металлов. Данная концепция легла в основу «динамической» модели, согласно которой АЦ, образующиеся и функционирующие в условиях реакции, способны осциллировать между слоями промотированного сульфида молибдена [1]. Настоящая модель предполагает существование «быстрых» и «медленных» АЦ. Согласно модели, возможно взаимное превращение «быстрых» и «медленных» центров вследствие обратимой миграции серы и промотора между слоями кристаллита в атмосфере водорода. Частота таких миграций (осцилляций) определяет активность катализатора. Дается обоснование положения известной «рёберно-обручевой» модели о том, что центры гидрирования располагаются преимущественно на обручах кристаллитов $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}_2$, а центры обессеривания (гидродесульфуризации) – на ребрах.

Применение концепции межслойной динамики в качестве обобщенного подхода к таким разным процессам, как гидропереработка различного углеводородного сырья [2] и оксигенирование [3], позволяет объяснить экспериментальные закономерности «структура – свойства», выработать критерии оценки эффективности работы этих катализаторов, а также оптимизировать их состав.

Литература:

- [1] *Kogan V.M., Nikulshin P.A., Rozhdestvenskaya N.N.//Fuel. 2012. V. 100. P. 2.*
- [2] *Nikulshin P.A. et al. // Journal of Catalysis. 2014 V. 309. P. 386.*
- [3] *Дорохов В.С. и др. // Кинетика и катализ. 2013. V. 54. № 2. С. 253.*

Физико-химические и каталитические свойства модифицированных калием катализаторов для процесса селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга

Иштутенко Д.И.^{1,2}, Никульшин П.А.¹, Пимерзин А.А.¹

¹*ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет, Самара*

²*ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», Новокуйбышевск
dasha.ishutenko@gmail.com*

Исследовано влияние калия в составе сульфидных катализаторов на физико-химические и каталитические свойства. Было синтезировано две серии катализаторов с различным содержанием калия: без промотора $K_x(\text{LK})\text{-PMo}_{12}\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и промотированная кобальтом $\text{Co}_6(\text{LK})\text{-K}_x\text{-PMo}_{12}\text{ГПК}/\text{Al}_2\text{O}_3$, где x – содержание калия в катализаторе. Полученные образцы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ПЭМ ВР, РФЭС, NH_3 -ТПД, КР-спектроскопии, а также в гидроочистке модельного и реального бензинов каталитического крекинга (БКК).

Установлено, что модифицирование калием оказывает значительное влияние на морфологию CoMoS активной фазы катализаторов гидроочистки, изменяя степень сульфидирования металлов, содержание и геометрические размеры $(\text{Co})\text{MoS}_2$ кристаллитов. На основании полученных экспериментальных данных предложен механизм взаимодействия калия с активной сульфидной фазой катализаторов селективной гидроочистки БКК. Исследована кинетика реакций гидрирования олефиновых углеводородов и гидрообессеривания сернистых соединений при гидроочистке тяжелого БКК на синтезированных катализаторах. Развиваемый подход позволил получить катализатор селективной гидроочистки БКК с нулевой потерей октанового числа и снижением серы в 5 раз.

С1 УД-14

Каталитическое гидрирование CO_2 в присутствии кобальт- и железонанесенных катализаторов

Суслова Е.В., Черняк С.А., Егоров А.В., Савилов С.В., Лунин В.В.

*Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва
suslova@kge.msu.ru*

Несмотря на детальное исследование процесса гидрирования CO , каталитическое гидрирование CO_2 с получением углеводородов по-прежнему является малоизученным: ряд работ, посвященных этому вопросу, затрагивает лишь принципиальную возможность гидрирования CO_2 с получением метана [1, 2].

Цель настоящей работы – исследование зависимости дисперсности металлического кобальта или железа и его фазового состояния от природы носителя, выявление корреляций между структурой катализатора и его каталитическими характеристиками.

Нами проведено систематическое исследование процесса гидрирования CO_2 в присутствии Co - и Fe -нанесенных катализаторов с содержанием металлов от 0,56 до 45 масс.%. В качестве носителей использовали углеродные (углеродные нанотрубки (УНТ), нановолокна, «наночешуйки»), оксидные (Al_2O_3) и композитные (Al_2O_3 -УНТ) носители. В условиях проведения эксперимента (1 атм., 200 - 500 °С) основным продуктом (с выходом до 100 %) является метан, в ряде случаев наряду с метаном образуется CO . При этом каталитически активными является лишь кристаллический кобальт: при содержании кобальта 5 масс. % и ниже металл находится в аморфном состоянии, а катализаторы оказываются неактивными. При термообработке таких катализаторов в инертной атмосфере происходит кристаллизация кобальта, а конверсия CO_2 увеличивается до 17 %.

Методами ПЭМ и РФА установлено, что в процессе происходят как морфологические – спекание и укрупнение частиц, так и фазовые – образование карбидов и оксидов – трансформации катализаторов, что снижает их активность.

Литература:

[1] *Латидус А., Бин Я.* // Успехи Химии. 1981. Т. 50. № 1. С. 111

[2] *Крылов О. В., Мамедов А. Х.* // Успехи Химии. 1995. Т. 64. № 9. С. 935

Гидрирование СО, СО₂ и их смесей на Ni-, Co- и Fe/CeO₂ катализаторах, полученных из хлоридов и нитратов металлов

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

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

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск
sobyenin@catalysis.ru

Катализаторы, содержащие металлы триады железа, весьма эффективны для реализации многих реакций. Поэтому изучение их свойств до сих пор привлекает значительное внимание. В докладе представлены результаты исследования закономерностей протекания реакций гидрирования СО, СО₂ и их смесей на хорошо охарактеризованных физико-химическими методами (РФА, ПЭМ, РФЭС, хемосорбция СО и др.) Ni-, Co- и Fe/CeO₂ катализаторах. Реакции изучали в избытке водорода в интервале температур 180-360°C при атмосферном давлении.

Показано, что на Ni- и Co- содержащих катализаторах основной реакцией является метанирование оксидов углерода. На Fe-содержащем катализаторе наряду с метанированием оксидов углерода протекает обратная реакция паровой конверсии СО. Установлены ряды каталитической активности, в частности, более высокая активность катализаторов, приготовленных из нитратов металлов, по сравнению с катализаторами, приготовленными из хлоридов металлов, а также более высокая активность катализаторов в реакции метанирования СО по сравнению с СО₂. Определены кинетические характеристики реакций.

Обсуждаются причины наблюдаемых рядов каталитической активности и механизм реакций.

Работа поддержана РФФИ, грант 14-03-00457.

Активация алканов на модифицированных Со-ZSM-5. Эксперимент и расчет

Шилина М.И.¹, Василевский Г.Ю.¹, Глоризов И.П.¹,
Жидомиров Г.М.^{1,2}

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

²*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

mish@kinet.chem.msu.ru

Новые пути активации С-Н и С-С связей алканов под действием смешанных комплексов галогенидов алюминия и кобальта выявлены ранее на основе экспериментальных и теоретических исследований [1,2]. В присутствии солей переходных металлов конверсия алканов под действием кислот Льюиса протекает не по карбокатионному, а по металлокомплексному механизму, где алкилбиметаллические кластеры, содержащие димерные связи Со-Со являются ключевыми интермедиатами [3].

Сходный механизм активации алканов реализуется и в действии модифицированных Со²⁺-обменных цеолитов ZSM-5. Методами ИК- и УФ/вид- спектроскопии диффузного отражения, спектроскопии ЭПР и рентгеновского поглощения на поверхности цеолитов зарегистрированы новые центры адсорбции и катализа, возникающие при последовательном введении в Со-ZSM-5 хлорида алюминия. В частности, появляются состояния кобальта, в которых атомы переходного металла координируются с атомами алюминия посредством атомов хлора или кислорода. Полученные биметаллические системы более чем на порядок превосходят по активности водородную форму исходного цеолита в жидкофазных превращениях высших алканов в условиях средних (130–190°C) температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-03-00595).

Литература:

[1] *Шилина М.И., Бахарев Р.В., Смирнов В. В.*// Докл. АН. **2005**. 401. 779

[2] *Шилина М. И., Бахарев Р.В., Смирнов В. В.*// Известия АН. Сер. хим. 2008. 2209.

[3] *Шилина М.И., Глоризов И.П., Жидомиров Г.М.*// Известия АН. Сер. хим. 2013. 2093

Исследование механизма процессов гидрирования непредельных соединений на кластерах золота методом функционала плотности

Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.

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

Методы квантовой химии являются надежным методом для исследования механизма каталитических реакции, строения активных центров и позволяют соотнести рассчитанные характеристики реакции (теплоты адсорбции, энергии активации) с конкретным составом и строением активного центра. В докладе представлены результаты моделирования методом функционала плотности селективного гидрирования ацетилена и этилена в присутствии кластеров золота различного состава, заряда и строения: Au_n^q ($n = 10, 12, 20$; $q = 0, \pm 1$). Основная задача заключается в определении строения активных центров наночастиц золота, осуществляющих селективное гидрирование ацетилена, а также в установлении зависимости термодинамических и кинетических параметров реакции от механизма активации реагентов.

Установлено, что диссоциация H_2 определяется строением активного центра: ребра и вершины кластера способствуют образованию $H_{(адс)}$. Комплексы $C_xH_yAu_n$, различающиеся координацией углеводорода и степенью его активации (π -, ди- σ - и μ -типа), образуются на различных структурных фрагментах (вершина, ребро, фрагменты Au_3). Изменение стандартной энергии Гиббса при адсорбции углеводородов возрастает в ряду: μ - > ди- σ - > π -комплекс. Расчет сечения поверхности потенциальной энергии для основных и побочных стадий реакций гидрирования показал, что наименьшая энергия активации характерна для μ - $Au_nC_xH_y$. Полученные результаты позволили выработать рекомендации к дизайну катализаторов гидрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов МК 92-2013-3, РФФИ 13-03-00320, НШ-3171.2014.3.

Изучение механизма окисления метанола на кластерах серебра

Шор Е.А., Шор А.М., Наслузов В.А.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
shor-elena@rambler.ru*

На основании экспериментальных данных [1] и расчетов методом функционала плотности [2,3] предложен механизм окисления метанола до муравьиной кислоты на субнаноразмерных кластерах серебра Ag_7 , закрепленных на поверхности SiO_2 .

Согласно расчетам метанол предпочтительно адсорбируется на Ag_7 в молекулярной форме с энергией связи $E_{св} = 33$ кДж/моль. Продукт реакции, муравьиная кислота, наиболее прочно адсорбируется в диссоциативной форме с образованием формиата ($HCOO$) и протона ($E_{св} = 71$ кДж/моль). В качестве интермедиатов реакции фигурируют формальдегид CH_2O и диоксиметилен CH_2O_2 .

Определяющим шагом реакции является диссоциация кислорода, зависящая от его начальной активации при адсорбции на Ag_7 . Молекулярная адсорбция ведет к незначительной активации O_2 (20 кДж/моль), что затрудняет его последующую диссоциацию. Напротив, образование $-OON$ частицы, как результат переноса протона от $-OH$ группы CH_3OH , увеличивает $O-O$ связь на 18 пм, что способствует активации кислорода и последующему окислению метанола.

Установлено, что в процессе реакции кластер Ag_7 испытывает деформации, искажающие его первоначальную форму.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект №45 по Программе №24 “Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов”).

Литература:

- [1] *Wachs I.E. // Surface Science, 2003, V.544. P. 1.*
- [2] *Nasluzov V.A., Ivanova E.A., Shor A.M., Vayssilov G.N., Birkenheuer U., Rosch N. // J. Phys. Chem. B. 2003, V.107. P. 2228.*
- [3] *Наслузов В.А., Иванова-Шор Е.А., Шор А.М., Юданов И.В., Рёш Н.// Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № . С.832.*

Катализ полимер-иммобилизованными кластерами и наночастицами: состояние и перспективы

Помогайло А.Д.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка
adpotog@icp.ac.ru*

Рассмотрено современное состояние, тенденции развития и специфическая роль макролигандов в катализе гетерогенизованными металлополимерными комплексами и наночастицами металлов [1-3]. Прослежены взаимосвязи между гомогенным, ферментативным катализом и катализом гетерогенизованными металллокомплексами и наночастицами металлов. Анализируется влияние различных факторов на катализ основных реакций органического синтеза – гидрогенизации, полимеризационных превращений, окислительных процессов (на примере катализа кислородного и гидропероксидного окисления, эпоксидирования, гидроформилирования). Значительное внимание уделено проблемам неразрушающего контроля за природой интермедиатов и каталитически активных форм в гетерогенизованных системах. Приведены экспериментальные доказательства, подтверждающие, что высокая активность, стабильность и селективность иммобилизованных катализаторов связаны с резким торможением согласованных процессов в координационной сфере переходного металла, приводящих к их дезактивации, а также с субстратным обогащением. Прогнозируются перспективы развития таких гибридных высокоорганизованных систем, возможности уже на стадии их конструирования учитывать основные требования металлокомплексного катализа. Распределение функциональных групп носителя и закрепленного на нем активного компонента – один из рычагов управления каталитической активностью и селективностью металлокомплексных катализаторов многочисленных реакций основного органического синтеза. На примере полимерных носителей, включающих гидроксильные или аминоксильные группы, с использованием техники спиновых меток изучена топохимия функционального покрова. Показано, что температурная зависимость вращательных времен корреляции радикалов τ_c

С1 УД-19

состоит из двух линейных участков, причем точка перегиба соответствует плавлению полимерного носителя. Этот факт, в купе с характеристиками поверхностной плотности иммобилизованных комплексов, важен для понимания температурной и концентрационной зависимости каталитической активности и стабильности гетерогенизированных систем.

Анализируются новые подходы к созданию матрично – стабилизованных наноразмерных частиц металлов и их оксидов (размером от 2 до 50 нм), синтезируемых в одну стадию в конденсированной фазе. Другими словами, в таком методе достигается совмещение согласованных процессов формирования наночастиц (тип «снизу вверх») и стабилизирующей их полимерной оболочки. Это реализуется путем полимеризации или сополимеризации металлосодержащих мономеров - соединений, включающих эквивалент металла и кратную связь, способную к полимеризационным превращениям.

Варьирование условиями синтеза и пиролиза приводит к образованию наночастиц заданного размера и необходимого распределения частиц по размерам, а также к регулированию состава и толщины стабилизирующей их полимерной матрицы. Формирующиеся наночастицы являются химически связанными (иммобилизованными) полимерной матрицей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 14-03-00675, № 13-03-92693).

Литература:

- [1] Помогайло А.Д. // Кинетика и катализ. –2004. – Т. 45. –С. 67-114.
- [2] Wohrle D., Pomogailo A.D. Metal Complexes and Metals in Macromolecules. Wiley-VCH. – 2003. – 667 p.
- [3] Pomogailo A.D., Kestelman V.N. Metallopolymer Nanocomposites. Springer. – 2005. – 563 p.

Эпоксидирование пропилена молекулярным кислородом на золотых катализаторах

Соболев В.И.^{1,2}, Колтунов К.Ю.^{1,3}

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Томский государственный университет, Томск*

³*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
visobo@catalysis.ru

Пропиленоксид (ПО) – базовый продукт нефтехимии, общемировое производство которого достигает восьми миллионов тонн в год и непрерывно растет. Современные способы производства ПО слишком затратны и экологически неприемлемы. Актуальной задачей является разработка прямого каталитического эпоксидирования пропилена молекулярным кислородом. Однако, реализации такого способа препятствует конкурирующее окисление пропилена по аллильному положению. В 1998 г. М. Haruta с сотр. [1] открыл возможность селективного эпоксидирования пропилена смесью O_2 и H_2 при катализе реакции наночастицами золота, нанесенными на TiO_2 , что привело к бурному развитию исследований в данном направлении. Недавно нами впервые было показано, что в качестве вспомогательного агента можно использовать не только H_2 , но и CO [2].

В настоящей работе подробно исследована газофазная реакция эпоксидирования пропилена молекулярным кислородом на катализаторах Au/ TiO_2 в присутствии CO. Введение CO в смесь пропилена и кислорода при температуре реакции 40-90°C позволяет получать пропилен оксид с селективностью выше 90%. Предложен механизм реакции, включающий образование высокорекреационной формы поверхностного кислорода, образующейся в результате адсорбции молекулярного кислорода на восстановленных центрах поверхности катализатора.

Литература:

- [1] *Hayashi T., Tanaka K., Haruta M.* // J. Catal. 1998. V.178. P. 566
[2] *Sobolev V.I., Koltunov K.Yu.* // Catal. Commun. 2013. V.40. P.103

Природа каталитически активных центров ферросфер в процессе окислительной конденсации метана (ОКМ)

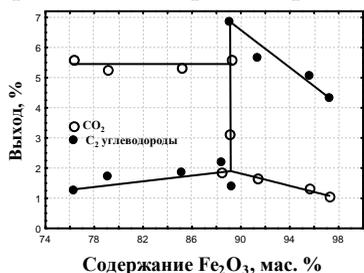
Аншиц А.Г.¹, Баюков О.А.², Аншиц Н.Н.¹, Рабчевский Е.В.¹,
Соловьев Л.А.¹, Верещагин С.Н.¹, Кондратенко Е.В.³

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

²Институт физики имени Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

³Институт катализа Университета Росток, Германия
anshits@icct.ru

В докладе представлены результаты систематического исследования состава, структуры железосодержащих фаз ферросфер с содержанием Fe_2O_3 76–97 мас. % и их каталитических свойств в процессе ОКМ. Установлено, что в исходных ферросферах с $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 89$ мас. % наблюдается резкое падение концентрации феррошпинели с 63–69 до 33–49 мас. % с одновременным ростом фазы гематита. В этой же области составов происходит изменение маршрута глубокого окисления метана на образование C_2 -углеводородов. В частности, при 825 °С это проявляется в резком росте выхода C_2 -продуктов и падении – CO_2



(рис.).

Показано, что при содержании $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 89$ мас. % в ферросферах в псевдостационарном состоянии происходит изменение структурных параметров феррошпинели, гематита и дефектов структуры, охарактеризованных методом мёссбауровской спектроскопии.

В докладе обсуждаются маршруты образования ферросфер с отличающимся фазовым составом и роль структурных дефектов в стабилизации активных форм кислорода реакций глубокого окисления и окислительной конденсации метана.

Работа выполнена при частичной поддержке проекта СО РАН № 38.

Кинетические закономерности окисления С₂-углеводородов в условиях реакции окислительной конденсации метана

Ломоносов В.И.¹, Гордиенко Ю.А.², Усманов Т.Р.¹ Синева М.Ю.¹

¹*Институт химической физики РАН, Москва*

²*ЗАО «ШАГ», Москва*
vlomonosov@mail.ru

В работе подробно исследованы кинетические закономерности окисления этана и этилена, в т.ч. в присутствии избытка метана в реакционной смеси. Показано, что при температурах ОКМ (>800°C) в реакторе без катализатора с высокой скоростью протекает окисление этана и этилена, основным продуктом которого является монооксид углерода. При загрузке в реактор катализатора NaWm/SiO₂ скорость превращения С₂-углеводородов значительно снижается. При этом основным продуктом превращения этана становится этилен, а в продуктах окисления этилена возрастает доля СО₂. Полученный результат показывает, что при протекании ОКМ катализатор выполняет двойную роль, с одной стороны являясь эффективным ингибитором процессов неселективного окисления целевых продуктов реакции, а с другой меняя вклад различных маршрутов превращения углеводородов. Эксперименты по окислению этилена и этана в присутствии избытка метана показали наличие сложного кинетического сопряжения процессов окисления С₁-С₂ углеводородов. Если в случае этилена метан выступает в роли ингибитора газофазного окисления, по-видимому, снижая вклад цепных реакций в суммарную скорость процесса, то при окислении метан-этановых смесей наблюдается сильное взаимное влияние углеводородных компонентов на скорость и направления их превращений. Установления механизма такого сопряжения возможно в ходе кинетического моделирования процесса с использованием гетерогенно-гомогенной модели, максимально подробно учитывающей элементарные реакции присутствующих в системе частиц газовой фазы и поверхностных соединений и центров.

Полимеризация этилена на титанмагниевого катализаторах: влияние концентрации мономера на число активных центров

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

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

В промышленном производстве полиолефинов титанмагниевого катализаторы (ТМК) играют ключевую роль. Исследования кинетики полимеризации на ТМК ведутся с момента их открытия и по настоящее время. Однако до сих пор нет объяснения некоторым особенностям полимеризации на этих системах. В частности, скорость полимеризации этилена, согласно классическим представлениям, должна линейно зависеть от концентрации мономера и описываться уравнением первого порядка. Тем не менее, в ряде случаев в области низких давлений этилена (до 6 бар) наблюдается близкий ко второму порядку скорости полимеризации по мономеру.

В настоящей работе с использованием метода радиоактивного ингибирования полимеризации этилена на ТМК нами было исследовано влияние концентрации мономера на число активных центров (C_p), константу скорости роста (k_p), и молекулярно-массовое распределение (ММР) получаемых полимеров. Найдено, что увеличение концентрации этилена приводит к росту величин C_p и k_p и сужению ММР полиэтилена. Увеличение числа активных центров при увеличении концентрации мономера является причиной наблюдаемого отклонения скорости реакции от первого порядка по мономеру. Полученные данные свидетельствуют о неоднородности активных центров относительно величины k_p и влиянии концентрации этилена на характер распределения активных центров. На основании полученных данных предложена возможная схема реакций, включающая адсорбцию алюминийорганического активатора на связь Ti–C, объясняющая отклонение скорости от первого порядка по мономеру.

Сопряженные реакции – новые возможности старой идеи

Брук Л.Г., Темкин О.Н.

*Институт каталитической химии
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва
lgbruk@mail.ru*

Феноменологическая теория сопряженных реакций, разработанная Н.А. Шиловым [1], с учётом современных представлений кинетики многомаршрутных реакций позволила предложить принцип кинетического сопряжения (ПКС) [2]. Подход к дизайну каталитических систем на основе ПКС позволяет целенаправленно подбирать каталитические системы для получения целевых продуктов из выбранных исходных реагентов на основе информации о вероятном механизме реакции [2]. Источником ключевого интермедиата или катализатора, необходимого для получения целевых продуктов, является базовая реакция. Наиболее ярким примером такой реакции является окисление монооксида углерода, в сопряжении с которой может быть получен из различных исходных реагентов ряд ценных продуктов: уксусный ангидрид, пероксид водорода, формальдегид, ацетальдегид, диэтилкетон, оксид пропена, насыщенные карбоновые кислоты – продукты гидро-карбокислирования алкенов.

Широкое применение ПКС может позволить частично решить проблему научно обоснованного выбора каталитических систем исходя из вероятного механизма образования целевых продуктов.

Предложена и обсуждается классификация процессов, проводимых в одном реакторе («каскадные», «домино», «тандемные» и др.).

Работа поддержана РФФИ (Грант 14-03-00052).

Литература:

- [1]. *Шилов Н.А.* О сопряженных реакциях окисления. М.:1905.304с.
[2]. *Брук Л.Г., Темкин О.Н., Абдуллаева А.С.и др.*// Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 702.

Исследования дифференциальной селективности катализатора как эффективный инструмент изучения механизма сложных каталитических процессов

Шмидт А.Ф., Курохтина А.А.

Иркутский государственный университет, Иркутск

aschmidt@chem.isu.ru

В докладе представлены основные принципы и успешные примеры исследований механизма сложных каталитических процессов, базирующихся на измерениях дифференциальной селективности (ДФ), в том числе с использованием искусственной многомаршрутности (метод конкурирующих реакций). Демонстрируется, что в сравнении с традиционными кинетическими исследованиями каталитической активности, измерения ДФ имеют ряд важных преимуществ:

1. ДФ по продуктам реакции не зависит от количества катализатора, на котором они образуются. Это делает значительно проще интерпретацию получаемых результатов.

2. Искусственная многомаршрутность, возникающая в результате использования нескольких конкурирующих субстратов является лучшей гарантией образования продуктов на одном и том же катализаторе.

3. Независимость ДФ от количества активного катализатора позволяет получить информацию о механизме реакций, сопровождающихся многочисленными превращениями катализатора за пределами каталитического цикла (формирование-деактивация катализатора), то есть в условиях нестационарности катализатора.

5. Измерения ДФ позволяют получить информацию о природе катализатора, скорость-определяющей стадии каталитического цикла, распределении катализатора между его интермедиатами и степени обратимости его стадий.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ № 56МК-1167.2014.

Каталитические превращения диметоксиметана: реакции и закономерности их протекания

Печенкин А.А., Бадмаев С.Д., Потемкин Д.И., Беляев В.Д.,
Собянин В.А.

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

Диметоксиметан (ДММ), также как метанол, формальдегид и диметиловый эфир (ДМЭ), относится к легко синтезируемым кислородсодержащим соединениям химии С₁. Он является коррозионно инертным, нетоксичным соединением, которое легко хранится и находит много различных применений. В докладе обсуждается целесообразность реализации каталитических процессов конверсии ДММ в водородсодержащий газ и С₂-кислородсодержащие соединения.

Результаты свидетельствуют о:

– перспективности получения по реакции паровой конверсии ДММ на катализаторах CuO-CeO₂/γ-Al₂O₃ и CuO-ZnO/γ-Al₂O₃ водородсодержащего газа для питания топливных элементов. Эти катализаторы при атмосферном давлении, температуре ~300 °С обеспечивают полную конверсию ДММ и производительность по H₂ ~0.6 моль H₂/(гкат*ч). Они являются активными также в реакциях паровой конверсии ДМЭ и метанола, что позволяет использовать их для создания мультитопливных процессоров;

– возможности реализации газофазной реакции карбонилирования ДММ на широком круге твердых кислот, в том числе промотированных платиноидами. На этих катализаторах при давлении ~10 атм, CO/ДММ ≥ 10 и температуре ~100 °С наблюдается образование метилметоксиацетата с выходом до 30%.

Конечно, использование ДММ в качестве сырья для получения других продуктов находится на начальном этапе. Необходимы дальнейшие исследования в этом направлении.

Работа поддержана грантами РФФИ (14-03-31698) и Президента РФ (МК – 2199.2013.3)

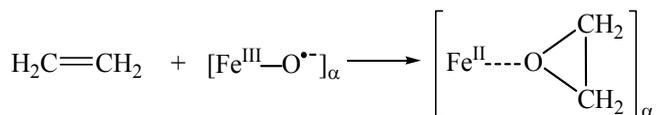
Механизм эпоксицирования этилена α -кислородом на поверхности цеолита FeZSM-5

Староконь Е.В., Парфенов М.В., Пирютко Л.В., Сошников И.Е.,
Панов Г.И.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
starokon@catalysis.ru*

Серебро является уникальным катализатором эпоксицирования этилена. Несмотря на значительные успехи в исследовании этой реакции, природа активного кислорода, селективно присоединяющегося к связи С=С, до сих пор является предметом научных дискуссий. В этой связи значительный интерес представляет анион-радикальный α -кислород, $[\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^{\bullet-}]_{\alpha}$, образующийся в высоких концентрациях (100 $\mu\text{моль/г}$) из закиси азота (N_2O) на цеолитах FeZSM-5. При комнатной температуре α -кислород легко окисляет метан, бензол и другие углеводороды с образованием соответствующих гидроксилсодержащих продуктов.

В данной работе впервые исследована реакция этилена с α -кислородом в интервале температур от -60 до $+25^\circ\text{C}$ [1]. По данным FTIR в случае этилена не наблюдается отрыва водорода, характерного для реакции метана с α -кислородом [2]. Первичным продуктом реакции является этиленоксид:



При 25°C основным продуктом, экстрагируемым с поверхности FeZSM-5, является ацетальдегид, вследствие протекания процесса изомеризации этиленоксида на кислотных центрах цеолита. Понижение температуры реакции до -60°C и модифицирование цеолита ионами Na приводит к тому, что этиленоксид становится основным продуктом, доля которого в экстракте составила 80%.

Работа поддержана грантом РФФИ № 12-03-00063-а.

Литература:

- [1] E.V. Starokon, et al. // J. Catal. 2014. Vol.309 P.453.
[2] E.V. Starokon, et al. // J. Phys. Chem. C 2011. Vol.115 P.2155.

Кинетика гидрирования D-глюкозы до D-сорбита на Ru-содержащем гетерогенном катализаторе

Матвеева В.Г.¹, Сапунов В.Н.², Григорьев М.Е.¹, Сульман Э.М.¹

¹*Тверской государственный технический университет, Тверь*

²*Российский химико-технологический университет*

им. Д.И. Менделеева, Москва

matveeva@science.tver.ru

Ru-содержащий гетерогенный катализатор для гидрирования D-глюкозы до D-сорбита, был синтезирован с использованием сверхсшитого полистирола, в качестве носителя активной фазы. Полученный катализатор имел развитую удельную поверхность, более 1000 м²/г (BET analysis), характеризовался моодисперсным распределением частиц активной фазы, средний диаметр которых составил 1.4 нм (TEM analysis). Рутений-содержащие наночастицы содержали Ru(0) и Ru(IV) (XPS analysis), что позволило выдвинуть предположение о существовании двух типов активных центров на поверхности катализатора. При кинетическом тестировании, было установлено, что катализатор обладает высокой активностью и способен проводить процесс гидрирования D-глюкозы до D-сорбита с высокой селективностью (не менее 98 %). Изучение кинетики показало наличие двух последовательных стадий процесса гидрирования, скорости которых различаются на несколько порядков. Быстрая стадия процесса обусловлена нестационарными процессами, связанными с предварительной обработкой катализатора водородом. Проведенные физико-химические, кинетические исследования и математическое моделирование, позволили сделать предположение о механизме гидрирования D-глюкозы до D-сорбита на Ru-содержащем гетерогенном катализаторе.

Благодарности:

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Российской Федерации и Российскому Фонду Фундаментальных исследований за финансовую поддержку исследования.

С1 УД-29

Модельные сероустойчивые NSR-катализаторы: исследование взаимодействия Pt-BaO/MO₂ (MO₂ = TiO₂, ZrO₂, TiO₂-ZrO₂) с NO_x методом РФЭС

Смирнов М.Ю., Калинин А.В., Назимов Д.А., Токтарев А.В.,
Бухтияров В.И.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

smirnov@catalysis.ru

Один из путей нейтрализации оксидов азота в выхлопных газах дизельных двигателей связан с использованием NSR (NO_x storage-reduction) катализаторов. NSR катализаторы традиционного состава Pt-BaO/Al₂O₃ подвержены отравлению оксидами серы, которые содержатся в выхлопном газе. Известно, что повысить сероустойчивость катализатора можно заменой носителя Al₂O₃ на TiO₂ или ZrO₂. В настоящей работе в модельных условиях исследуется поглощение NO_x катализаторами состава Pt-BaO/TiO₂, Pt-BaO/ZrO₂ и Pt/BaO/Ti_{0.35}Zr_{0.65}O₂.

Образцы модельных катализаторов готовили в виде тонких пленок носителя (TiO₂, ZrO₂, Ti_{0.35}Zr_{0.65}O₂) на подложке из сплава FeCrAlloy, покрытой тонким слоем оксида алюминия. BaO и Pt наносили на поверхность носителя напылением в вакууме. Исследование химического состава поверхности модельных катализаторов осуществлялось методом РФЭС. Взаимодействие с NO_x проводили в камере подготовки РФЭ-спектрометра путем обработки образцов в смеси NO₂ и O₂, получаемой термическим разложением нитрата свинца.

Выполнена идентификация поверхностных соединений, образующихся при поглощении NO_x модельными NSR катализаторами. Выяснено влияние природы носителя, нанесенной платины и размера наночастиц платины на взаимодействие катализаторов с NO_x.

Выполнение работы финансировалось Грантом Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-5340.2014.3)

***In situ* РФЭС исследование реакций NO+CO и NO+C₃H₆ на платиновых катализаторах**

Нартова А.В.^{1,2,3}, Семиколенов С.В.¹, Бухтияров А.В.^{1,3},
Худорожков А.К.^{1,3}, Квон Р.И.¹, Бухтияров В.И.^{1,2}

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

³*Новосибирский государственный университет,
НОЦ энергоэффективного катализа, Новосибирск*

nartova@catalysis.ru

Применение современных *in situ* физико-химических методов, позволяющих получать информацию о катализаторе в реакционных условиях, открывает новые возможности, связанные с изучением природы каталитической активности, механизмов протекания каталитической реакции и дезактивации систем.

В работе методом *in situ* РФЭС проведено исследование реакций NO+CO и NO+C₃H₆ на массивных и нанесенных платиновых катализаторах (Pt фольга, Pt/пленка-AlOx/FeCrAl, Pt/ γ -Al₂O₃). Полученные данные сопоставлены с результатами каталитического тестирования систем в условиях статического реактора с использованием ¹⁵NO. В ходе *in situ* РФЭС экспериментов показано изменение состава адсорбционного слоя при добавлении восстановителя в газовую смесь по сравнению с чистым NO. При этом состав адсорбционного слоя зависит от структуры поверхности катализатора и природы восстановителя. Показана зависимость активности и селективности катализаторов от преобработок образцов в реакциях с участием NO.

Полученные результаты перспективны с точки зрения совершенствования катализаторов очистки выбросов промышленных предприятий и автотранспорта.

Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова. Авторы выражают признательность программе Грант Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-5340.2014.3).

Гетерогенно-каталитическое окисление ароматических соединений в сверхкритических условиях

Кустов А.Л.^{1,2}, Богдан В.И.^{1,2}

¹*Институт органической химии РАН, Москва*

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва
kyst@list.ru*

В последние годы активно разрабатываются методы получения таких промышленно важных продуктов, как фенолы, прямым газо- или жидкофазным окислением ароматических соединений. Наилучших результатов удалось добиться в реакции газофазного парциального окисления закисью азота на цеолитных катализаторах типа HZSM-5. Недостатком данного газофазного гетерогенно-каталитического процесса является быстрая дезактивация катализатора продуктами уплотнения. Возможным решением данной проблемы является проведение реакции в сверхкритические условия.

Нами впервые проведено комплексное исследование и установлены основные закономерности парциального окисления ароматических соединений в сверхкритическом состоянии с помощью окислителя N₂O на гидроксированном пентасиле HZSM-5. На примере парциального окисления бензола и толуола продемонстрированы преимущества проведения реакции в сверхкритических условиях по сравнению с газовой фазой по активности, производительности и стабильности работы твердокислотных катализаторов. Установлена регенерация катализатора *in situ* при переходе от газофазных условий окисления бензола и толуола к сверхкритическим. Исследовано также парциальное окисление фенола, *пара*-ксилола, фторбензола, циклогексана, стирола и кумола в оксигенаты в сверхкритических условиях.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ мол_а 12-03-31516.

Исследование кинетического изотопного эффекта на естественном содержании изотопов в реакциях кросс-сочетания

Ларина Е.В., Курохтина А.А., Шмидт А.Ф.

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

Различение гомогенного и гетерогенного механизмов катализа является чрезвычайно актуальной задачей исследования реакций кросс-сочетания арилгалогенидов и, в частности, реакций Хека и Сузуки [1]. Для установления природы истинного катализатора нами было предложено проводить исследования кинетического изотопного эффекта (КИЭ). Оценка величины КИЭ путем хромато-масс-спектрометрического анализа была проведена в условиях конкуренции молекул арилбромидов с естественным содержанием изотопов ^{79}Br и ^{81}Br , а также ^{12}C и ^{13}C . Статистическая обработка полученных результатов показала, что в реакции Сузуки наблюдается изменение величины КИЭ при замене растворимого предшественника катализатора на нерастворимый гетерогенный. С учетом сложившихся представлений о превращениях катализатора в ходе реакций кросс-сочетания [1], такой результат согласуется с протеканием реакции на поверхности гетерогенных форм палладия. В то же время в реакции Хека варьирование природы предшественника катализатора не привело к изменению величины КИЭ, что указывает на неизменность природы истинного катализатора, которой, в соответствии с общепринятой схемой превращений палладия в ходе реакций кросс-сочетания [1], являются истинно растворенные молекулярные комплексы палладия.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук № МК-1167.2014.3

Литература:

[1] Шмидт А.Ф., Курохтина А.А. // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 6.С.760

Использование стабильных изотопов (^{13}C и D) для исследования каталитических процессов переработки углеводородов

Кроль О.В.¹, Потапенко О.В.¹, Голинский Д.В.¹, Доронин В.П.¹,
Белый А.С.¹, Дроздов В.А.^{1,2}

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

²*Омский региональный центр коллективного пользования СО РАН,
Омск*

ole-jolie@yandex.ru

Методом масс-спектрометрии изотопных отношений изучены реакции совместного превращения углеводородов на различных каталитических системах. Использование реагентов с мечеными атомами позволяет изучать стадии и направления протекания каталитических реакций.

Изучение реакций межмолекулярного переноса водорода между углеводородами (донорами – циклогексан C_6H_{12} и полностью дейтерированный C_6D_{12} и акцепторами водорода – гексен-1 и метилтиофен) проводили в условиях каталитического крекинга на цеолитсодержащих катализаторах. Для установления принципиальной возможности вовлечения легких углеводородных газов в реакцию совместной переработки с C_{5+} углеводородами, испытания проводили в условиях риформинга на алюмоплатиновых катализаторах на модельной смеси. В качестве реагентов использовали меченый н-бутан ($^{13}\text{CH}_3\text{-C}_3\text{H}_7$) и н-гексан.

Методом изотопной масс-спектрометрии определено относительное содержание стабильных изотопов водорода (D и H) и углерода (^{13}C и ^{12}C) в реагентах и продуктах реакций.

По результатам изотопного анализа показано, что большое количество D присутствует в основных продуктах реакции переноса водорода – пентанах и гексанах, что позволяет предположить основные стадии механизма реакции. Вовлечение меченого бутана в совместную реакцию с гексаном подтверждает эффект сопряжения, что показывает действительную возможность совместной переработки углеводородных газов с бензиновыми фракциями.

**Рентгенодифракционные исследования
катализаторов в Сибирском Центре
Синхротронного и Терагерцового Излучения.
Состояние и перспективы**

Шмаков А.Н.^{1,2}, Винокуров З.С.^{1,2}, Селютин А.Г.^{1,2}, Сараев А.А.^{1,2},
Красников Д.В.¹

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
A.N.Shmakov@inp.nsk.su

В Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения (СЦСТИ) рентгенодифракционные исследования катализаторов проводятся на двух экспериментальных станциях накопителя электронов ВЭПП-3. Одна из них, смонтированная на канале вывода СИ №2, обладает высоким угловым разрешением и возможностью произвольного выбора рабочей энергии излучения в диапазоне 6-20 кэВ. Вторая (канал вывода СИ №6) предназначена для исследований структурных изменений в образцах в условиях высокой температуры и реакционной среды In Situ с разрешением по времени. Комплексное применение различных рентгенодифракционных методик, реализованных на станциях с использованием характерных особенностей спектрально-углового распределения СИ, позволяет получить наиболее полное представление об исследуемом объекте или процессе.

В докладе показаны результаты работ, выполненных на станциях СЦСТИ за последние несколько лет, в том числе, исследование процессов объемной диффузии кислорода в кислород-проводящих материалах, состояния катализаторов в ходе роста углеродных нановолокон и нанотрубок, структурных особенностей полимер-углеродных нанокомпозитов, а также исследования автоколебаний в процессе каталитического окисления метана на никеле в режиме Operando. Перспективы развития дифракционных исследований в СЦСТИ связаны с вводом в действие источника СИ ВЭПП-4.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №12-03-01091, и частичной финансовой поддержке РНФ, грант №14-23-00037 (исследования автоколебаний в процессе каталитического окисления метана на никеле).

Иммобилизованные металлсодержащие ионные жидкости в катализе радикальных процессов

Тарханова И.Г.¹, Зеликман В.М.¹, Бухаркина Т.В.²,
Вержичинская С.В.²

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

²*Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева, Факультет нефтегазохимии
и полимерных материалов, Москва
itar_msu@mail.ru*

В докладе представлены результаты исследования каталитических свойств иммобилизованных на минеральных носителях ионных жидкостей в реакциях окисления сероорганических соединений в неполярных средах и галогенирования С-Н связей в углеводородах полихлор- и полибромалканами [1-2]. Ковалентное связывание с поверхностью осуществляли через катионы – производные имидазолия, пиридиния и алкиламмония. В качестве металлсодержащего фрагмента использовали комплексные галоген- и кислородсодержащие анионы меди, марганца, кобальта, молибдена и вольфрама. Достоинством таких катализаторов является сочетание высокой производительности и стабильности.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО НИКСА, Darville Enterprises Limited. Носитель Perlkat предоставлен BASF – The Chemical Company.

Литература:

[1] *Tarkhanova I.G., Gantman M.G., Zelikman V.M.* //Applied Catalysis A: General. 2014. 470. №1. P. 81– 88.

[2] *Тарханова И.Г., Коновалов В.П.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. №3. С. 219-225.

Структура и каталитические свойства Ag/SiO₂ катализаторов, модифицированных FeO_x

Савельева А.С.¹, Соболев В.И.^{1,2}, Колтунов К.Ю.^{2,3}, Водянкина О.В.¹

¹Томский государственный университет, Томск

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск

³Новосибирский государственный университет, Новосибирск
blokhina_as@mail.ru

В работе исследованы нанесенные на SiO₂ серебряные катализаторы с добавкой FeO_x, приготовленные пропиткой раствором Fe- и Ag-содержащих солей при варьировании количества Fe от 1 до 10 % мас. Установлено взаимное влияние вводимых компонентов – Ag и FeO_x – на дисперсность и распределение активных фаз на поверхности носителя. Предложена схема формирования активной поверхности Fe-Ag/SiO₂ катализаторов, в которой рассмотрены процессы взаимодействия FeO_x модификатора и силанольных групп поверхности носителя с образованием высокодисперсной фазы силиката железа со структурой фаялита. Установлено, что введение железосодержащего модификатора в нанесенные Ag/SiO₂ системы повышает каталитическую активность в реакциях дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола в ацетальдегид по сравнению с немодифицированным Ag/SiO₂. Одной из причин проявления высокой каталитической активности модифицированных железом Ag/SiO₂ катализаторов может служить стабилизация части активного серебра в форме ионов/кластеров в структуре типа делафоссита – AgFeO₂, в которой слои катионов серебра, координированные кислородом, чередуются со слоями октаэдров [FeO₆] [1]. Установлена высокая каталитическая активность однофазного образца AgFeO₂ в процессе получения ацетальдегида.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-03-98052.

Литература:

[1] Krehula S., Music S.// J. Mol. Struct. 2013. V. 1044. P.221

Квантово-химическое исследование активных центров катализаторов на основе золота и серебра в реакции окисления пропилена до оксида пропилена

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

Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, Москва

julia.g.snyga@gmail.com

Оксид пропилена - важный продукт в химической промышленности. Существующие на данный момент промышленные методы его получения имеют существенные недостатки. Потенциальным методом получения пропилена является окисление молекулярным кислородом, но наиболее эффективный катализатор для этой реакции еще не найден. В последнее время все большее применение в качестве катализаторов окисления находят наночастицы золота и серебра.

Целью нашей работы является квантово-химическое исследование строения активных центров кластера серебра Ag_{20} и биметаллического кластера $Ag_{19}Au$, имеющих тетраэдрическое строение. Расчеты выполнены методом функционала плотности (DFT/PBE/Λ) в программе PRIRODA v. 08.

Известно, что лимитирующей стадией реакций окисления является активация кислорода. Адсорбция и диссоциация молекулярного кислорода была найдена на кластерах Ag_{20} и $Ag_{19}Au$. Было показано, что активация кислорода наиболее предпочтительна на реберных атомах кластеров (65 кДж/моль), чем на вершинных.

Было проведено моделирование реакции окисления пропилена на окисленных кластерах. Были найдены механизмы основной и побочный реакций данного процесса.

Полученные нами результаты необходимы для усовершенствования процесса окисления пропилена в промышленности.

Квантово-химические расчеты выполнены на суперкомпьютере СКИФ МГУ «Чебышев» и «Ломоносов». Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 13-03-00320 и гранта Президента МК-92-2013-3.

Исследование влияния условий приготовления смесевых катализаторов изомеризации Pt/Al₂O₃ + SO₄/ZrO₂ на процесс изомеризации н-гексана

Казанцев К.В., Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Кирьянов Д.И.,
Белый А.С.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
xelvete@mail.ru*

Изучено влияние условий приготовления и соотношения компонентов механических смесей Pt/Al₂O₃ + SO₄/ZrO₂ на их активность и стабильность в процессе изомеризации н-гексана. Показано, что повышение давления прессования и снижение размера частиц, используемых для получения механических смесей, приводит к увеличению активности и стабильности катализаторов в температурной области 130-140 °С. В то же время, изменение этих параметров практически не влияет на активность в температурном интервале 180-220 °С. Предполагается, что при повышении температуры реализуется смена механизма активации водорода на платине.

Показано, что расстояние между платиновыми и кислотными центрами оказывает значительное влияние на каталитические свойства в реакции изомеризации н-гексана в температурной области 130-140 °С, что интерпретируется как участие платины в гетеролитической диссоциативной адсорбции водорода с дальнейшим участием протонов и гидрид-ионов в основной реакции.

Изучено влияние давления водорода, объемной скорости подачи сырья и мольного соотношения водород/н-гексан на процесс изомеризации н-гексана в различных температурных областях. Показано, что повышение парциального давления водорода в системе значительно увеличивает стабильность и активность катализаторов в низкотемпературной области.

Каталитическое действие сложнооксидных кобальтатов в парциальном окислении метана в синтез-газ

Комиссаренко Д.А.^{1,3}, Дедов А.Г.¹, Локтев А.С.¹, Мазо Г.Н.²,
Шляхтин О.А.², Пархоменко К.В.³, Roger A.-С.³, Моисеев И.И.¹

¹*Российский государственный университет нефти и газа, Москва*

²*Московский государственный университет*

им. М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва

³*Strasbourg University, Strasbourg, France*

komissarenko.d@gmail.com

Изучено каталитическое действие в реакции парциального окисления метана (ПОМ) материалов состава $Nd_{1-x}Ca_xCoO_{4\pm\delta}$ и $La_{1-x}Sr_xCoO_{4\pm\delta}$ ($x=1; 0.75$), синтезированных твердофазным методом. Материалы характеризуются слоистой перовскитоподобной структурой и различной кислородной нестехиометрией.

Наиболее эффективным среди испытанных катализаторов оказался материал состава $NdCaCoO_{3.96}$, показавший селективность образования синтез-газа до 100% при конверсии метана 85-90%. Показатели не снижались в течение 140 ч. По данным РФА и СЭМ, слоистая перовскитоподобная структура $NdCaCoO_{3.96}$ в процессе катализа преобразуется в высокодисперсные частицы Nd_2O_3 , CaO , оксидов Co , и металлического Co , комбинация которых обеспечивает селективное и стабильное протекание ПОМ. Экспериментальные согласуются с двухстадийным механизмом, на первой стадии которого происходит глубокое окисление метана до CO_2 и H_2O , а избыточный метан реагирует с указанными продуктами, образуя CO и H_2 в соотношении около 1:2.

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 № 5.1661.2014/К, грантов РФФИ 13-03-12406, 13-03-00381 и РНФ № 14-13-01007.

Закономерности реакции каталитического гидрирования дициклопентадиена

Верещагина Н.В., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г.

*Ярославский государственный технический университет,
Ярославль
nadezhda.vereshagina@bk.ru*

При изучении реакции гидрирования нефтехимического дициклопентадиена (трицикло[5.2.1.0^{2,6}]декадиена-3,8) водородом с использованием суспендированного в жидкой фазе 1% Pd/C, нами разработаны и предложены условия получения дициклопентена в качестве целевого продукта реакции.

Структура катализатора (тонкие композитные слои аморфный углерод–палладий) с нано-размерными частицами металла обеспечивает высокую его активность, что позволяет проводить процесс гидрирования в растворе, но не расплаве, в мягких условиях. Установлено, что скорость поглощения водорода пропорциональна концентрации катализатора и не зависит от концентрации дициклопентадиена в растворе.

Образование дициклопентена, в качестве целевого продукта, становится возможным вследствие последовательного насыщения двойных связей дициклопентадиена. Эта последовательность может быть обусловлена особенностями механизма гетерогенного катализа, условиями реакции, а также установленным различием в реакционной способности двойных связей дициклопентадиена и дициклопентена. Сопоставление реакционной способности двойных связей указанных циклоолефинов проводилось на основе данных, полученных при изучении кинетики гидрирования в дифференцирующем растворителе (толуоле), а так же расчетных, с использованием квантово-химического метода. В результате установлено, что целевой дициклопентен должен иметь структуру трицикло[5.2.1.0^{2,6}]децена-3, которая подтверждена спектральными методами (ЯМР¹H и COSY-спектры).

Гетерогенно–каталитическое винилирование ароматических ацетиленовых спиртов в присутствии ацетилена

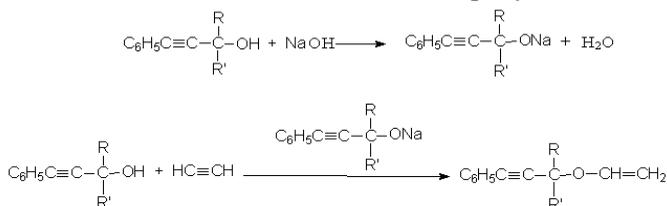
Зиядуллаев О.Э., Икрамов А.

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

Ароматические ацетиленовые спирты (ААС): 1-фенил-3-метилбутин-1-ол-3 (I), 1-фенил-3-метилпентин-1-ол-3 (II), 1-фенил-3,4-диметилпентин-1-ол-3 (III), 1-фенил-3,4,4-триметилпентин-1-ол-3 (IV) и 1,3-дифенил-3-метилбутин-1-ол-3 (V) и соответственно их виниловые эфиры (ВЭ) синтезированы гомогенно-каталитическим методом на суперосновной системе CsF–NaOH–DMCO с высоким выходом.

В данной работе синтезированы избранные ВЭ ААС относительно с высоким выходом гетерогенно-каталитическим способом на основе местного сырья в присутствии активированного угля (АУ)/C₆H₅C≡C(RR¹)ONa.

Предлагается следующая схема реакции винилирования ААС гетерогенно-каталитическим способом в присутствии ацетилена.



где: R = -H, R¹ = -C₆H₅; R = -CH₃, R¹ = -CH₃; R = -CH₃, R¹ = -C₂H₅; R = -CH₃, R¹ = *изо*-C₃H₇,
R = -CH₃, R¹ = -C(CH₃)₃; R = -CH₃, R¹ = -C₆H₅.

Исследовано влияние ВЭ ААС на выход продукта, природу катализатора и мольное соотношение исходного сырья. При этом в качестве катализаторов использованы АУ/C₆H₅C≡CC(RR¹)Na÷ АУ/C₆H₅C≡CC(RR¹)OK. Проведена реакция при 200°С в течение 3 часов. Результаты экспериментов показали, что с увеличением соотношения ацетилен:ААС наблюдается повышение выхода продукта.

С1 Удк-07

Таким образом, исследовано винилирование ААС гетерогенно-каталитическим способом. Определены оптимальные условия синтеза ВЭ ААС: продолжительность опыта 3 часа, соотношение ААС:ацетилен=1:3, температура реакции 200°C. Чистота полученных продуктов доказано хроматографическими и спектральными методами.

Биметаллические Pt(Pd)-Re(Ru) катализаторы конверсии CO, NO_x и углеводородов

Фесик Е.В.¹, Гребнев В.В.², Заражевский В.И.², Кныш Ю.А.¹,
Матвеев В.Н.¹

¹*Самарский государственный аэрокосмический университет имени академика С.П. Королева национальный исследовательский университет, Самара*

²*ООО «РосЭко», Тольятти
1707-fesik@mail.ru*

Автомобильный транспорт является не только основным потребителем нефти и благородных металлов (Rh, Pt, Pd и др), но и источником загрязнений окружающей среды. Единственным коммерчески доступным способом удовлетворить законодательному ограничению выбросов вредных веществ автомобильного транспорта пока является каталитическое превращение несгоревших CO и C_xH_y в CO₂ и H₂O и восстановление оксидов азота до N₂, используемое в автомобильных нейтрализаторах [1].

Цель работы заключалась в изучении возможности полной замены дорогостоящего Rh и частичной замены Pt и Pd более дешевыми компонентами (Ru, Re) при изготовлении катализаторов.

Изучена каталитическая активность лабораторных Pt(Pd)-Re(Ru) образцов на металлическом и оксидном носителе в реакциях окисления углеводородов (н-пропан, гексан) и в реакциях окисления CO и восстановления NO_x в условиях ПЦР [2]. Изучены каталитические свойства натуральных (промышленных) Pt(Pd)-Re(Ru) образцов.

Результаты исследований конверсии газовой смеси (CO, C_xH_y, NO_x) указывают на принципиальную возможность полной замены дорогостоящего Rh и частичной замены Pt и Pd более дешевыми компонентами (Ru, Re) при производстве катализаторов.

Литература:

[1] Завьялова У. Ф. и др. Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 751.

[2] Бобров Н.Н. и др. Катализ в промышленности. 2005. № 2. С.50.

Каталитические свойства поверхностных интерметаллидов NaAu

Кнатько М.В., Лапушкин М.Н.

*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе
Российской академии наук, Москва
Lapushkin@ms.ioffe.rssi.ru*

Интерметаллические соединения золота со щелочными металлами (NaAu, KAu, CsAu) имеют ряд уникальных свойств. Физико-химические свойства соединений щелочных металлов с золотом зависят от стехиометрии сплава и изменяются под действием света, электронного облучения и внешнего электрического поля [1]. На поверхности этих сплавов протекают каталитические реакции с участием органических и неорганических молекул, сопровождающиеся термической ионизацией продуктов этих реакций [2], при этом каталитические свойства сплава могут изменяться как при внешних воздействиях, так и от состава сплава.

Найдено, что при адсорбции азотосодержащих органических молекул (диэтиламина и тетраметилтетразена) на поверхности пленки сплава NaAu протекают реакции диссоциации адсорбированных молекул и ассоциации продуктов их распада с образованием новых соединений с молекулярной массой до 5 раз большей, чем у адсорбированных молекул. Протекающими реакциями на поверхности интерметаллида NaAu можно управлять за счет приложения внешнего электрического поля или светового воздействия.

Показано, что каталитические свойства пленки NaAu определяются концентрацией щелочных центров на ее поверхности.

Литература:

- [1] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н., Палеев В.И.// Письма в ЖТФ. 2005. Т. 75. № 8. С.25.
[1] Кнатько М.В., Лапушкин М.Н.// ЖТФ. 2013. Т. 83. № 6. С.51.

Каталитические свойства нанесенного палладия в реакции полного окисления пропана

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

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск
hak@catalysis.ru*

Катализаторы на основе благородных металлов широко используются в качестве дожигателей выхлопа автомобильных двигателей. Эффективность работы дожигателя в первую очередь зависит от активности и стабильности нанесенного благородного металла, а также от условий проведения процесса, в частности, температуры и состава газовой смеси. Определение факторов, влияющих на каталитические свойства активного компонента, может способствовать созданию дожигателя, обеспечивающего эффективное полное окисление пропана при варьировании температуры и состава выхлопа.

Цель данной работы – изучение особенностей протекания реакции полного окисления пропана на Pd/Al₂O₃ катализаторах в каталитической установке, а также методом in-situ РФЭС.

В рамках проведенного исследования определены значения специфической активности (TOF) Pd/A₂O₃ катализаторов в зависимости от размера частиц нанесенного Pd, температуры и состава газовой смеси. Показано, что увеличение температуры реакции и соотношения C₃H₈:O₂ приводит к изменению механизма протекания процесса с полного окисления на паровую конверсию. Показано также, что с ростом размера частиц Pd значения TOF увеличиваются. Методом in-situ РФЭС определено, что смешанное металл-оксидное состояние Pd⁰-PdO является активным в реакции полного окисления. На основе полученных данных сделаны предварительные выводы о зависимости механизма реакции от размера частиц активного компонента, зарядового состояния Pd, а также от температуры и состава исходной газовой смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 12-03-33045 мол а вед, 13-03-01003 А, 12-03-01104 А) и Президента РФ (Грант Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ НШ-5340.2014.3).

Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова

Высокотемпературное разрушение SiO₂-носителей катализаторов в присутствии метанола

Чибириев А.М.^{1,2}, Кожевников И.В.^{1,2}, Мартьянов О.Н.^{1,2}

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский национальный исследовательский
государственный университет, Новосибирск
chibiriv@catalysis.ru*

Носители гетерогенных катализаторов на основе SiO₂ являются одними из самых распространенных, в том числе – среди каталитических систем, применяемых в промышленности. Однако новые сведения о собственной реакционной способности SiO₂ заставляют исследователей более внимательно относиться к выбору носителя, в частности – искать в ряде случаев адекватную замену SiO₂.

Нами показано, что некоторые SiO₂-содержащие материалы могут реагировать при 350 °С с метанолом в сверхкритических или газофазных условиях, давая смесь метилортосиликатов:



В целом, скорость этой реакции даже при 350 °С может быть невысокой и зависеть от вида материала. Однако присутствие в смеси органических соединений нуклеофильного характера (например, азгетероциклов) способно значительно ускорять эту реакцию. В результате такой реакции SiO₂-носитель будет разрушаться, что неизбежно должно приводить к снижению количества активных центров, например, посредством вымывания активного металла (личинга) после разрушения матрицы-носителя. Ситуация ещё более усложняется, если вновь образованные метил-ортосиликаты интенсифицируют (катализируют) побочные реакции между реакционными компонентами. В частности, мы обнаружили, что гетероциклическое соединение индол, в разы ускоряющее реакцию SiO₂ с метанолом, само активно алкилируется метанолом при катализе ТМОСом. Этот результат позволяет говорить о протекании автокаталитической реакции, когда непосредственный катализатор алкилирования индола метанолом образуется *in-situ* из SiO₂ и MeOH, тогда как образование ТМОСа многократно ускоряется присутствием в реакционной смеси индола.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-03-00595).

Определение констант реакционной способности индивидуальных адсорбционных форм водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации

Прозоров Д.А., Лукин М.В.

*ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
luckmv@mail.ru*

Согласно [1] реакционная способность индивидуальных форм адсорбированного водорода характеризуется константами скорости гидрогенизации модельного органического соединения отдельными адсорбционными комплексами водород-металл, которые получают комплексной обработкой данных кинетических [2] и адсорбционно-калориметрических экспериментов [3].

Однако, рассчитанные таким образом константы скорости в силу различных состояний водорода на поверхности относятся к кинетическим уравнениям разных порядков. Поэтому для более адекватной оценки реакционной способности адсорбционных нанок комплексов металл-водород предложено использовать не константы, а сами парциальные скорости реакций, характеризующих вклад определенных форм адсорбированного водорода в общую скорость процесса гидрогенизации.

Проведенные расчеты позволили доказать преимущественный характер гидрогенизации двойной связи углерод-углерод формами водорода с минимальными энергиями связи.

Работа выполнена в лаборатории адсорбционных процессов и гетерогенного катализа НИИ ТiКХП ФГБОУ ВПО ИГХТУ.

Литература:

- [1] Прозоров Д.А., Лукин М.В. // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2013. № 15. С. 168-174.
- [2] Лукин М.В., Прозоров Д.А., Улитин М.В., Вдовин Ю.А.//Кинетика и катализ.2013.т.54. № 4. с. 434
- [3] Лукин М.В., Прозоров Д.А., Улитин М.В., Шепелев М.В.//Журнал физической химии. 2013. Т. 87. № 7. С. 1113-1117

Применение плазменно-электролитического оксидирования для получения катализаторов на металлических основах

Руднев В.С.^{1,2}, Лукиянчук И.В.¹, Васильева М.С.^{1,2}

¹Институт химии ДВО РАН, Владивосток

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток
rudnevvs@ich.dvo.ru

В докладе будут представлены литературные [1-4] и оригинальные [5-8] данные по применению метода плазменно-электролитического оксидирования, а также сочетания его с методами импрегнирования, экстракционно-пиролитическим и темплатным золь-гель синтезом для формирования на поверхности алюминия и титана, а также их сплавов каталитически активных слоев. Плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО) – электрохимическое формирование оксидных слоев на поверхности металлов действием электрических искровых и дуговых разрядов. Особенности метода позволяют получать многокомпонентные слои, содержащие благородные металлы, оксиды переходных металлов, обладающие хорошей адгезией к подложке, коррозионно-стойкие и устойчивые к действию повышенных температур. Комбинирование ПЭО с другими методами приводит к образованию, как слоистых поверхностных структур, так и покрытий с распределенной по поверхности активной фазой. Рассмотрены каталитические свойства полученных композиций во взаимосвязи с их составом, строением и морфологией.

Литература:

- [1] *Tikhov S.F. et al. // Catalysis Today. 1999. V 53. P. 639.*
- [2] *Мамаев А.И., Бутягин П.И. Патент РФ № 2152255, Оpubл. 10.07.2000.*
- [3] *Patcas F., Krysmann W. //Appl. Catalysis A: Gen. 2007. V. 316. P. 240.*
- [4] *Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // Коррозия: материалы, защита. 2007. № 10. С. 36.*
- [5] *Vasilyeva M. S. et al. // App. Surf. Sci. 2010. V. 257. P. 1239.*
- [6] *Rudnev V.S. et al. // Theor. Found. Chem. Engin. 2011. V. 45. P. 496.*
- [7] *Jiang X. et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 4062.*
- [8] *Lebukhova N.V. et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 231. P. 144.*

Послойной лазерный синтез пористых функционально-градиентных фильтров и матриц-носителей для нанокаталитических вставок

Шишковский И.В., Щербаков В.И.

*Самарский филиал Физического института
им. П.Н. Лебедева РАН, Самара
shiv@fian.smr.ru*

Определены оптимальные условия лазерного синтеза объемных пористых функциональных и функционально-градиентных фильтрующих элементов методом послойного селективного лазерного спекания (СЛС) в зависимости от параметров лазерного воздействия, состава порошковой металл - полимерной композиции и дисперсности металлических нано включений в ней. В качестве металлического наполнителя использовалась медь размеров 50 мкм, 70-120 нм и никель 15-200 нм. Материаловедческий анализ свидетельствует об относительной стабильности нановключений после жидкофазного лазерного спекания поликарбоната. Обсуждается значительное улучшение каталитических свойств при использовании названных нано катализаторов, на примере реакций гидрирования бензола, восстановления СО до СО₂.

Предложены эффективные пути создания интерметаллидных матриц для каталитических носителей с развитой системой пор путем совмещения процессов СЛС и самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в системах (Ni-Al, Ti-Al, Fe-Ti). При совмещении СЛС и СВС процессов показано наличие зависимости между лазерным энерговкладом, фрактальной размерностью и типом синтезируемых интерметаллидных субструктур.

Выбор растворителей для реакций жидкофазной гидрогенизации по данным об адсорбции водорода на каталитически активных металлах

Барбов А.В., Прозоров Д.В., Меркин А.А.

*ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», Иваново
physchem@isuct.ru*

Важной особенностью растворов является возможность регулирования физико-химических свойств, протекающих в них процессов вследствие целенаправленного изменения природы и состава системы. Данное положение распространяется и на каталитические системы. Известно, что природа и состав объемной фазы оказывает существенное влияние на механизм протекания, скорость и селективность гетерогенно-каталитических процессов.

С одной стороны исследования закономерностей адсорбции водорода из растворов на скелетном никеле и палладиевых катализаторах позволили нам получить информацию о параметрах адсорбированного водорода: величины и теплоты адсорбции, адсорбционные коэффициенты и др., с другой стороны приведенные в литературе данные о кинетике каталитической жидкофазной гидрогенизации нитросоединений – п-нитроанилина, п-аминазобензола, 4-нитрофенолята, 4-нитротолуола позволили разработать подходы к регулированию адсорбционных свойств катализаторов на основе переходных металлов путем варьирования природы и состава растворителя. Вводя в каталитическую систему растворы с известным распределением форм адсорбированного водорода можно изменять реакционную способность веществ, участвующих в процессах каталитической жидкофазной гидрогенизации.

Работа выполнена в лаборатории адсорбционных процессов и гетерогенного катализа НИИ ТУХП ФГБОУ ВПО ИГХТУ.

Изменения поверхностных и каталитических свойств алюмохромового катализатора в результате введения кремния

Бекмухамедов Г.Э., Егорова С.Р., Катаев А.Н., Ламберов А.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
giyjaz413@yandex.ru*

Дегидрирование C_3 - C_5 -парафинов в кипящем слое алюмохромового катализатора является одним из основных способов получения ценного сырья органического синтеза – низших олефинов. Проблема увеличения эффективности данного процесса неразрывно связана с улучшением свойств алюмохромового катализатора – его активности и селективности. Для этих целей используются новейшие способы приготовления катализаторов (плазмохимический синтез, атомно-слоевое осаждение) и их обработки, а также введение специальных добавок – модификаторов. Наиболее часто используемыми модификаторами являются соединения кремния и циркония.

В работе исследован характер распределения кремния при его введении в состав алюмохромового катализатора в количестве 0,5-3,6 % масс., а также влияние кремния на кислотность, состояние активного компонента и свойства катализатора в реакции дегидрирования изобутана.

При концентрациях 0,5-1,2 % масс. кремний распределяется в катализаторе в виде фрагментов $Si(OSi)_4$, а с увеличением концентрации до 2,2-3,6 % масс. помимо $Si(OSi)_4$ образуются структуры $Si(OSi)_3(O^-)$. В результате образования окиснокремниевых участков в катализаторе уменьшается содержание сильных кислотных центров, имеющих энергию активации десорбции аммиака более 150 кДж/моль. Это приводит к снижению крекирующей активности катализатора.

Частичное покрытие поверхности носителя соединениями кремния обуславливает распределение активного компонента преимущественно в виде полихромат-анионов и аморфного оксида хрома (III). Вследствие этого возрастает активность катализатора в реакции дегидрирования изобутана.

C2 УД-01

Формирование металлосодержащих наночастиц в наноструктурированных полимерах – путь к созданию эффективных каталитических систем

Сульман Э.М.¹, Матвеева В.Г.¹, Тямина И.Ю.¹, Сульман М.Г.¹, Сидоров А.И.¹, Быков А.В.¹, Долуда В.Ю.¹, Никошвили Л.Ж.¹, Бронштейн Л.М.^{2,3,4}

¹*Тверской государственный технический университет, Тверь*

²*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва*

³*Университет Индианы, Блумингтон, США*

⁴*Университет им. Короля Абдулазиза, Джидда, Саудовская Аравия
sulman@online.tver.ru*

В ходе исследований, проведенных за последнее десятилетие, было показано, что ключевым параметром, оказывающим влияние на поведение металлосодержащих катализаторов в реакциях тонкого органического синтеза, является размер наночастиц. Обеспечение контроля над размером частиц и их монодисперсностью – основная проблема, успешно решать которую позволяет использование полимеров. В рамках данной работы проведено обобщение многолетнего опыта по синтезу Pt-, Pd-, Au- и Ru-содержащих наночастиц в наноструктурированных полимерах различного типа. Особое внимание уделяется концепции формирования наночастиц в матрице свёрнутого полистирола, нанопустоты которого создают поверхности раздела, способные контролировать рост наночастиц.

Результаты тестирования разработанных каталитических систем в реакциях селективного гидрирования и окисления, продукты которых находят применение в производстве синтетических витаминов и фармацевтических препаратов, показали, что использование полимеров позволяет синтезировать активные, селективные (селективность до 99 % при 100 % конверсии субстрата) и стабильные катализаторы.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Седьмой Европейской Рамочной Программы (СР-IP 246095-2 POLYCAT) и Министерства образования и науки РФ.

Сu-замещенные ZSM-5: взаимосвязь состояния ионов меди и реакционной способности в DeNOx

Яшник С.А.¹, Исмагилов З.Р.^{1,2}

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Институт углекислого и материаловедения СО РАН, Кемерово
yashnik@catalysis.ru*

В настоящее время достоверно установлена нелинейная зависимость реакционной способности Cu-ZSM-5 от содержания меди, наблюдаемая для ряда окислительно-восстановительных реакций, в том числе и DeNOx [1,2]. Однако, даже при одинаковом содержании меди каталитическая активность Cu-ZSM-5 может существенно различаться, что связано с различием в электронном состоянии ионов меди и их локализацией в цеолите.

Изучена сорбция ионов меди цеолитом H-ZSM-5 (Si/Al=17, 30, 45) в ходе ионного обмена с водными и аммиачными растворами солей меди (ацетата, хлорида, сульфата) и показано, что она хорошо описывается уравнением Ленгмюра. В идеальных условиях ионного обмена, увеличение концентрации соли меди в растворе приводит к росту ее содержания в цеолите и накоплению, помимо $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ комплексов, медь-оксидных структур в каналах цеолита. Количество изолированных ионов Cu^{2+} , сорбируемое цеолитом, ограничено числом обменных центров цеолита, динамическим равновесием, присутствием конкурирующих ионов (NH_4^+) и стехиометрией ионного обмена (Cu на 2Al). Добавление аммиака к водным растворам солей меди оказывает нелинейное влияние на содержание меди в Cu-ZSM-5 и не всегда имеет положительное влияние на его активность.

В докладе будут рассмотрены корреляции между электронным состоянием ионов меди, определяемым условиями ионного обмена и термической обработки, и реакционной способностью Cu-ZSM-5 в СКВ NO пропаном, разложении N_2O и NO, а также в процессе окисления сажи промотируемым добавками NO.

Работа выполнена в рамках Программы ФНИ (проект V.46.5.6.)

Литература:

[1] *Iwamoto M., Hamada H. //Catal. Today. 1991. V.10. P.57.*

[2] *Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Anufrienko V.F. //Catal.Today. 2005. V.110. P.310.*

Модифицирование структуры активного компонента на примере катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$

Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П., Ильин А.А., Поляков И.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
fulleren@inbox.ru*

К настоящему времени традиционные методы синтеза катализаторов практически исчерпали свой потенциал. Поэтому целью данной работы является изучение принципиально нового подхода к подготовке железооксидных катализаторов - активация термической диссоциацией Fe_2O_3 .

Образцы катализаторов приготовлены по керамической технологии и с применением механохимической активации (МХА) из смеси $K_2CO_3:Fe_2O_3 = 1, 3, 6, 9$ мольных долей с последующим отжигом в атмосфере при 500, 700 и 900°C. Активация катализаторов осуществлялась смесью $CO+H_2$ и термической диссоциацией (ТД) Fe_2O_3 в вакууме при 1050 К.

Рентгенофазовым методом анализа после стадии синтеза обнаружены фазы моно- и/или гексаферрита калия и гематита, а после активации тем и другим методом — магнетита. Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучены термодинамика и кинетика процессов испарения K_2O с катализаторов до, после и в период активации. Каталитическая активность изучена в реакции конверсии CO на каталитической установке проточного типа с импульсным вводом пробы в интервале температур 280 – 400°C.

В отличие от восстановления $CO+H_2$ после ТД решетка каталитически активной фазы насыщена вакансиями атомов кислорода, т.е. образуется активный компонент состава Fe_3O_{4-x} . В результате достигается эффект химического промотирования, т.е. свободный валентный электрон активного центра Fe^{2+} становится более легкодоступным для каталитического акта, что приводит к резкому росту активности. Эффект от ТД сопоставим с влиянием МХА на дефектность структуры и пористость за счет формирования аниондефицитной подрешетки. Таким образом, детальное изучение метода ТД может привести к совершенствованию технологии активации катализаторов и значительно поднять экономическую эффективность работы.

Взаимосвязь фазового состава и пористости в продуктах дегидратации гиббсита в технологии микросферического носителя

Егорова С.Р., Ламберов А.А.

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань
Segorova@rambler.ru*

Гиббсит – исходное сырье для производства большого ряда катализаторов и носителей катализаторов. Размеры флокул гиббсита варьируются от 0,1 до 500 мкм, что позволяет формировать гранулометрический состав микросферических катализаторов на основе активного оксида алюминия, избегая стадии растворения и формования предшественника. В связи с этим актуально, представляет научный и практический интерес изучение фазовых, структурных трансформаций, изменения физико-механических характеристик при термическом разложении гиббсита непосредственно в объеме флокул.

Изучено влияние условий термической обработки флокул на состав и кинетические закономерности формирования фаз при дегидратации гиббсита при атмосферном давлении на воздухе при 250-600°C. Установлено, что формируются две формы бемита (крупнокристаллический и мелкокристаллический) и ряд оксидов алюминия ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБм}}$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{Бм}}$). Многофазные частицы представляют собой ядро из кристаллов мелкокристаллического бемита и/или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{МБм}}$, которое окружено слоем из пластинчатых кристаллов не прореагировавшего крупнокристаллического бемита и/или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3^{\text{Бм}}$. Внешний периферийный слой частиц составлен из пластинчатых кристаллов $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Изменения в мезо-макропористой системе определяются трансформациями в каждой из фаз. Максимальная поверхность обеспечивается $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ и мелкокристаллическим бемитом. Термическая обработка гиббсита сопровождается усадкой и снижением прочности флокул. Минимальное снижение отмечается при фазовом переходе близком к «идеальному псевдоморфному превращению» до крупнокристаллического и мелкокристаллического бемитов и $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$. Максимальное - вследствие возрастания объема макропор в результате более плотной упаковки первичных частиц в фазах оксидов алюминия.

**Применение магнетронно-ионных технологий
для получения наноструктурных
электрокаталитических порошков,
каталитических и защитных пленок для
низкотемпературных электрохимических систем**

Григорьев С.А.¹, Глухов А.С.¹, Нефедкин С.И.¹, Бессарабов Д.Г.²

¹*Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего профессионального образования
"Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва*

²*DST HySA Infrastructure Centre of Competence, Faculty of
Engineering, North-West University, Potchefstroom, South Africa
sergey.grigoriev@outlook.com*

Описываются научные основы применения магнетронно-ионных технологий для получения наноструктурных моно- и биметаллических каталитических порошков на углеродном носителе, а также каталитических и защитных электродных покрытий, предназначенных для применения в низкотемпературных электрохимических системах (электролизерах воды, топливных элементах и пр.). Распыление мишеней из платиновых металлов (Pt, Pd или Ir) осуществлялось на постоянном токе на углеродный носитель Vulcan XC-72, графитовые нановолокна или газодиффузионный электрод на основе пористого титана или углеродной бумаги, в том числе, с микропористым подслоем. Полученные наноструктурные порошки и покрытия исследованы структурными и электрохимическими методами, испытаны мембранно-электродные блоки на их основе. Установлены качественные зависимости характеристик, полученных каталитических и защитных материалов от параметров процесса нанесения платиновых металлов и свойств носителя/подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках базовой части государственного задания № 2014/123 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности.

Новый подход в синтезе каталитически активных алюмосиликатов с мезопористой структурой

Аглиуллин М.Р.¹, Магаев О.В.², Водянкина О.В.²,
Григорьева Н.Г.¹, Кутепов Б.И.¹

¹ФГБУН Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа
²ФГБОУ ВПО Томский государственный университет, Томск
MaratRadikovich@mail.ru

Разработан способ получения каталитически активных мезопористых алюмосиликатов с узким распределением пор без использования темплатов. Способ основан на золь-гель синтезе [1] с использованием доступных смесей олигоэтоксисилоксанов (ЭТС-40) и спиртового раствора нитрата алюминия.

Полученные алюмосиликаты охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа, ЯМР спектроскопии в твердом теле на ядрах ²⁷Al и ²⁹Si, низкотемпературной адсорбции азота.

Установлено, что изменение pH, соотношения SiO₂/Al₂O₃ и SiO₂/H₂O на стадии гидролиза, и последующий обработки геля раствором NH₄OH позволяет синтезировать мезопористые алюмосиликаты с довольно узким распределением пор (от 2 до 5 нм). При этом удельную поверхность изменять от 101 до 684 м²/г, удельный объем пор от 0,12 до 0,95 см³/г, диаметр пор от 0.17 до 100 нм и суммарная кислотность по аммиаку от 226 до 705 мкмоль/г.

Показано перспективность синтезированных материалов в качестве катализаторов для олигомеризации α-олефинов, олигомеризации α-метилстирола, алкилирования фенола нонборненом.

Литература:

[1] *Brinker, C. J., Scherer, G.W. // Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, 1990. 908 p.*

С2 УД-07

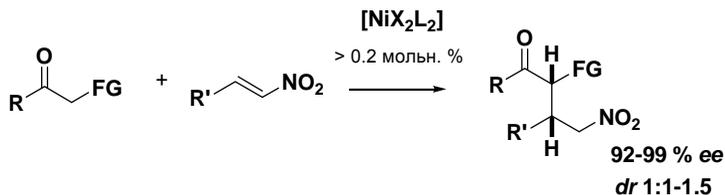
Энантиоселективный катализ хиральными комплексами Ni(II): перспективный путь синтеза нерацемических нейротропных препаратов

Резников А.Н., Сиднин Е.А., Сибирякова А.Э., Климочкин Ю.Н.

Самарский государственный технический университет, Самара
orgchem@samgtu.ru

Энантиоселективное присоединение 1,3-дикарбонильных соединений, 2-оксофосфонатов и 2-оксосульфоксидов к нитроалкенам является перспективным подходом к синтезу хиральных полифункциональных соединений – полупродуктов синтеза нейротропных препаратов - аналогов ГАМК, замещенных γ -аминофосоновых кислот и др.

Нами показано, что комплексы никеля(II) являются эффективными катализаторами данной реакции.



FG = -COOAlk, -P(O)(OAlk)₂, -S(O)Alk

Обсуждается механизм реакции, влияние лигандного окружения и природы металла на каталитическую активность комплексов и энантиоселективность реакции.

Разработаны методы синтеза нейротропных препаратов (*R*)-фенибут, (*R*)-баклофен, (*R*)-фентропил, (*R*)-ролипрам, (*S*)-прегабалин, а также хиральных алициклических и гетероциклических производных на основе дальнейших превращений аддуктов Михаэля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания на научно-исследовательскую работу 2014/199 (код проекта 1078) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-03-97080 p_Поволжье_a).

Мембранный каталитический реактор. Синтез мембранных катализаторов на основе Mo_2C

Гаврилова Н.Н., Назаров В.В., Скудин В.В.

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва
ngavrilova@muctr.ru*

Карбид молибдена рассматривается как перспективный катализатор различных реакций. Особый интерес представляют так называемые мембранные катализаторы (МК), которые, как правило, представляют собой композиционный материал, состоящий из пористой подложки и нанесенного каталитического слоя. Использование таких материалов в мембранных каталитических реакторах (МКР) позволяет управлять массопереносом компонентов, более эффективно использовать поверхность катализатора, интенсифицировать каталитический процесс.

Данная работа посвящена созданию научных основ получения МК на основе Mo_2C . Поскольку МК является одним из видов гетерогенных катализаторов, то к его получению и исследованию применимы те же подходы. Рассматривались две стадии получения МК: нанесение катализатора на пористую подложку (микрофльтрационную мембрану) и его активация.

Нанесение осуществлялось с использованием двух методов: CVD и золь-гель. Для каждого из них были определены условия формирования слоя катализатора из соответствующих прекурсоров ($\text{Mo}(\text{CO})_6$ – для CVD, молибденовых синей – для золь-гель), изучено влияние условий осаждения/нанесения на морфологию, фазовый состав, характеристики пористой структуры образующегося слоя и характер распределения катализатора по подложке. Определены условия активации катализатора. Установлено влияние состава газовой среды и температурного режима на фазовый состав, удельную поверхность и пористую структуру МК. Синтезированные образцы $\text{Mo}_2\text{C}/\text{Al}_2\text{O}_3$ успешно использованы в работе МКР в реакции углекислотной конверсии метана.

Предложенный принцип синтеза МК может быть применен и к другим активным компонентам для катализа ряда реакций.

Формирование платиновых центров катализаторов Pt/MgAlO_x, полученных с использованием слоистых двойных гидроксидов

Бельская О.Б.^{1,2}, Степанова Л.Н.¹, Лихолобов В.А.^{1,2}

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

²*Омский государственный технический университет, Омск*
obelska@ihcp.ru

Катализаторы «платина на алюмомагниевого оксидных носителях» широко используются в основном катализе и в превращении углеводородов. При этом существенное влияние на формирование свойств катализаторов оказывают природа платиновых комплексов и состав предшественников оксидных носителей – слоистых двойных гидроксидов (СДГ).

Проведенное исследование показало, что выбор межслоевого аниона СДГ позволяет влиять на механизм взаимодействия металлокомплекс-носитель и область локализации хлоридных комплексов платины при их адсорбции. Установлено, что закрепление $[PtCl_6]^{2-}$ и $[PtCl_4]^{2-}$ происходит преимущественно в межслоевом пространстве СДГ, содержащего межслоевые анионы OH^- . При этом координация комплексов Pt(II) с гидроксогруппами алюмомагниевого слоев СДГ приводит к более высоким значениям дисперсности нанесенной платины и дегидрирующей активности катализаторов Pt/MgAlO_x. По мере увеличения положительного заряда слоёв СДГ наблюдается увеличение прочности связывания платиновых комплексов с носителем и более дисперсное состояние платины в готовом катализаторе. Использование комплексов $[Pt_3(CO)_6]_n^{2-}$ обеспечивает закрепление кластеров низкой нуклеарности (n=3) и последующее формирование частиц нанесенной платины диаметром 1.0 – 1.3 нм.

Каталитические свойства Pt/MgAlO_x продемонстрированы в реакциях дегидрирования пропана и n-декана.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы грантов Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ- 3631.2014.3).

Катализаторы низкотемпературного окисления СО на основе композитов Pd/CeO₂-SnO₂, синтезированных в неравновесных условиях

Боронин А.И.^{1,4}, Коренев С.В.^{2,4}, Новопашин С.А.³

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Институт неорганической химии СО РАН Новосибирск*

³*Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск*

⁴*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
boronin@catalysis.ru

Катализаторы на основе оксида церия и палладия являются одними из наиболее перспективных катализаторов, используемых для окисления окиси углерода и других вредных газов для защиты окружающей среды.

Для повышения термического диапазона функционирования катализаторов окисления СО с сохранением их низкотемпературной активности нами были синтезированы композитные катализаторы Pd/CeO₂-SnO₂ с использованием как различных химических (метод осаждения в различных вариантах, сжигание раствора "solution – combustion"), так физических (плазменно-дуговой синтез) методов. Были получены, охарактеризованы и исследованы серии катализаторов, отличающихся по составу и предварительной температуре прокаливания.

Каталитическое тестирование методом ТПР-СО+О₂ показало, что катализаторы, приготовленные в сильно неравновесных условиях как химическими, так и физическими методами, являются наиболее термостабильными (до 1000°C) и высокоактивными и характеризуются примерно одинаковой удельной каталитической активностью. Применение комплекса структурных методов (РФА, ПЭМВР) и спектральных методов (РФЭС, СКР) позволило установить факторы, определяющие сочетание высокой активности и термостабильности катализаторов на основе композитов Pd/CeO₂-SnO₂.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №124 и проекта РФФИ № 14-03-01088.

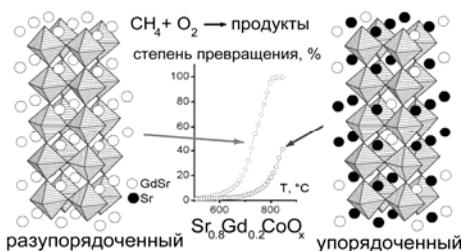
Новый способ регулирования активности катализаторов ABO_3 со структурой перовскита

Верещагин С.Н.¹, Соловьев Л.А.¹, Рабчевский Е.В.¹,
Дудников В.А.², Овчинников С.Г.², Аншиц А.Г.¹

¹Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

²Институт физики имени Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск
snv@icct.ru

В работе на примере соединений $\text{Sr}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0.5 < x < 0.9$) показана принципиально новая возможность регулирования активности и селективности перовскитных катализаторов в реакции окислительного превращения метана. Показано, что при одинаковом химическом составе разупорядочение ионов $\text{Sr}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ по А-позициям кристаллической структуры приводит к существенному росту активности в реакции глубокого окисления CH_4 по сравнению с образцами с упорядоченным распределением катионов [1] (Рис.).



В докладе представлены детальные структурные данные по распределению катионов $\text{Sr}^{2+}/\text{Gd}^{3+}$ в кристаллической решетке $\text{Sr}_x\text{Gd}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$, катализаторы охарактеризованы методами термического анализа, термодесорбции кислорода, приведены кинетические параметры каталитического превращения и продемонстрирована связь характера упорядочения ионов в А-позициях перовскита с активностью и селективностью катализаторов в реакциях глубокого окисления и окислительной конденсации метана. Проанализированы возможные причины влияния распределения каталитически неактивных катионов на скорость и направление превращения CH_4 .

Работа выполнена в рамках проекта СО РАН №38

Литература:

[1] S. Vereshchagin, L. Solovyov, E. Rabchevskii, V. Dudnikov, S. Ovchinnikov, and A. Anshits//Chem.Comm. 2014., принята к публикации.

Синтез полиметаллических катализаторов и особенности их функционирования в восстановительных процессах

Борщ В.Н.¹, Пугачева Е.В.¹, Жук С.Я.¹, Санин В.Н.¹, Андреев Д.Е.¹, Юхвид В.И.¹, Елисеев О.Л.², Казанцев Р.В.² Колесников С.И.³, Колесников И.М.³

¹*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка*

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

³*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва*

borsch@ism.ac.ru

Разработанные нами катализаторы были получены путем выщелачивания и стабилизации сложных многокомпонентных интерметаллидов неблагородных d-металлов и редких земель, являющихся продуктом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Структура катализатора включает каркас из низших интерметаллидов, покрытый сильно разупорядоченной, в значительной мере аморфной, металл-оксидной активной фазой. Поверхность образована плоскими шестигранниками диаметром 0,5-1 мкм и толщиной 10-100 нм с различной внутренней структурой, зависящей от химического состава. Это могут быть округлые или шестигранные гранулы 10-30 нм, либо геометрическая субструктура на тонких (≤ 10 нм), также шестигранных листах. Катализаторы проявляют высокую активность как в окислительных (глубокое окисление CO, углеводородов и водорода), так и в восстановительных (синтез Фишера-Тропша, гидродесульфирование нефтяных фракций) процессах. В отличие от известных катализаторов, наши системы для работы в восстановительных процессах не требуют предварительной обработки или активации. Мы связываем этот эффект с тонкой структурой поверхности разработанных катализаторов.

Исследование частично поддержано грантом программы фундаментальных исследований №8 Президиума РАН.

C2 УД-13

Модифицированные ГПС Ni-нанокатализаторы гидрооблагораживания моторных топлив, полученных на основе различного углеводородного сырья

Навалихина М.Д.

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва
marnav38@rambler.ru*

В ОИВТ РАН уже много лет проводились исследования технологий получения экологически чистых углеводородных моторных топлив (ЭМТ), отвечающих стандартам Евро-4,5, в том числе - для СЖТ из синтез-газа. Разработаны современные Ni-нанокатализаторы гидрирования широкого спектра действия, пригодные для гидрооблагораживания углеводородных топлив на вторичных стадиях переработки. Они могут быть использованы, как для продуктов ФТ-синтеза, так и для сырья нефтяного происхождения с предварительной очисткой от S- и N-примесей.

Принципиально новые модифицированные ГПС низкопроцентные(4-6%масс.) Ni- и биметаллические Ni- Pd-($<0,03\%$ масс.) нанокатализаторы на Al_2O_3 , активные как для гидрирования ненасыщенных углеводородов, так и для гидрокрекинга, циклизации и изомеризации n-парафинов, других реакций оказались весьма эффективны и экономичны на вторичных стадиях переработки углеводородного сырья в ЭМТ. Эти стадии необходимы для получения ЭМТ, отвечающих стандартам типа Евро-5, поскольку необходимо обеспечить не только уменьшение содержания серы ($S < 1\text{ppm}$), но и регулировать содержание в них ароматических, непредельных углеводородов, а также соотношение n- и изо-парафинов. Всё это достигается с использованием одной или нескольких вторичных стадий с упомянутыми нанокатализаторами. С помощью электронной микроскопии (метод ПЭМ) на ряде образцов показаны особенности предложенных Ni- и биметаллических Ni- Pd- нанокатализаторов, возможности их использования и оптимизации в каждой конкретной реакции гидрооблагораживания. Они состоят в изменении размеров, а также распределений наночастиц металлов по размерам в области 1-10; 1-20нм. Изменение характера последних определяет селективность.

Исследования по получению и утилизации катализаторов

Герасимова Л.Г., Николаев А.И.

*Институт химии и технологии редких элементов КНЦ РАН,
Апатиты
nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru*

Разработан способ получения диоксида титана, обладающий фотокаталитическими свойствами, из сфенового концентрата из отходов переработки Хибинских апатитовых руд. Технология включает разложение концентрата, кристаллизацию соли – $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и её термолиз с получением TiO_2 . Исследованы условия твердофазного модифицирования диоксида титана с целью расширения светового диапазона, в котором сохраняется высокая активность такого продукта.

Утилизация отработанных токсичных катализаторов является крайне важной для практики. Объекты наших исследований - отработанные катализаторы органических производств – хром-алюминиевый (Cr-Al-kat) и молибден-кобальт-алюминиевый (Mo-Co-Al-kat). Установлена возможность их преобразования в пигментные наполнители (ПН) с улучшением их укрупненности, маслостойкости и др. пигментных свойств.

Cr-Al-kat тускло-зелёного цвета имел состав, % мас.: Cr_2O_3 - 15, Al_2O_3 -85, в том числе наиболее токсичного хрома(VI) - 2-3. Утилизацию Cr-Al-kat проводили по двум вариантам. 1. выщелачиванием хрома раствором H_2SO_4 или NaOH . Остаток промывали, прокаливали при 600-650°C и получали ПН темно-зеленого цвета. 2. смешением отходов с известковым молоком, сушкой при 200°C и прокаливанием при 650°C. При этом Cr(VI) образует малорастворимый антикоррозионный пигмент хромат кальция ярко-желтого цвета.

Отходы Mo-Co-Al-kat серо-голубого цвета имели состав, % мас.: Mo-8-10, Co - 3-4, Al_2O_3 – 86-89. Способ утилизации основан на аммиачном выщелачивании Mo(VI) с переводом его в парамолибдат аммония - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Кобальт-алюминиевый остаток после прокаливания используется как термостойкий ПН ярко-голубого цвета. Разработки опробованы в условиях укрупненных испытаний.

Оптимизация условий жидкофазного гидрирования ацетилена на катализаторах Pd-Ga/Сибунит при проведении процесса в проточном режиме

Мироненко О.О., Смирнова Н.С., Темерев В.Л., Шляпин Д.А.,
Цырульников П.Г.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского
отделения Российской академии наук, Омск
olesyashsh@rambler.ru*

Жидкофазное гидрирование ацетилена на нанесенных палладиевых катализаторах имеет много технологических достоинств и позволяет более разнообразно воздействовать на селективность процессов [1]. В современной литературе имеющиеся сведения по жидкофазному гидрированию ацетилена и технологическому оформлению установки для излучения каталитической активности очень ограничены [2].

В ходе работы были исследованы каталитические свойства Pd/Сибунит и Pd-Ga/Сибунит катализаторов в процессе селективного жидкофазного гидрирования ацетилена до этилена в проточном режиме. По результатам предварительных экспериментов (варьирование массы навески катализатора, размера частиц катализатора, температуры и давления, соотношения $H_2:CO$) были выбраны оптимальные условия проведения испытаний. Установлено, что в выбранных условиях каталитические характеристики Pd-Ga/Сибунит не уступают образцам Pd/Сибунит.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература:

- [1] *Темкин О.Н.* Ацетилен - химия, механизмы реакций, технология. Москва: Химия, 1991. 416 с.
- [2] *Johnson M. M., Peterson E. R., Gattis S. C.* Patent US № 7692051B2 Process for liquid phase hydrogenation. USA, 2010. 12 P.

Влияние промежуточного углеродного покрытия на морфологию активной фазы и каталитические свойства NiWS/C/Al₂O₃ катализаторов

Минаев П.П., Можаев А.В., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.

*ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Самара
aleks.mozhaev@gmail.com*

Методом пиролиза смеси этиленгликоля и лимонной кислоты при температуре 600⁰С в среде азота были получены зауглероженные Al₂O₃ носители с содержанием С = 1 - 6 % мас. На их основе были приготовлены NiWS/C/Al₂O₃ катализаторы из H₃[PW₁₂O₄₀], гидроксокарбоната никеля и лимонной кислоты. Полученные носители и катализаторы были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота, РФЭС, ПЭМ ВР, РФА, ДТА, КР-спектроскопии, ТПВ и ТПД-NH₃.

Каталитические свойства синтезированных образцов были определены в реакциях гидродесульфуризации (ГДС), гидрирования (ГИД) и гидродеазотирования (ГДА) модельных смесей, состоящих из дибензотиофена, нафталина и хинолина, а также в гидроочистке вакуумного газойля на проточной установке.

Установлено, что присутствие углеродного покрытия на поверхности носителя приводит к значительному росту содержания NiWS фазы в катализаторе и увеличению каталитической активности в реакциях ГДС, ГИД, ГДА и процессе гидроочистки вакуумного газойля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31901).

**Конверсия метанола в низшие олефины на
силикоалюмофосфатах SAPO-18,
модифицированных оксидом кремния**

Коннов С.В.¹, Князева Е.Е.^{1,2}, Иванова И.И.^{1,2}

¹ *Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва*

² *МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва*

konnov_sv@ips.ac.ru

Силикоалюмофосфаты со структурными типами СНА и АЕI являются перспективными катализаторами превращения метанола в низшие олефины. Основным недостатком, связанным с данными катализаторами является их быстрая дезактивация. В данной работе будет рассмотрено влияние разных способов модифицирования внешней поверхности силикоалюмофосфата SAPO-18 кремнием на стабильность работы во времени и селективность образования низших олефинов в конверсии метанола в низшие олефины.

Модифицирование внешней поверхности кремнием проводилось полиметилсилоксаном (ПМС) методом пропитки по влагоемкости из раствора гептана разными методами:

- расчетное содержание нанесенного кремния составляло 1, 1,5 и 2 масс. %, нанесение кремния производилось в 1 этап;
- расчетное содержание нанесенного кремния от 0 до 2 масс. % достигалось поэтапной пропиткой по 0,5 масс. % кремния.

Было показано, что поэтапное модифицирование SAPO-18 кремнием приводит к увеличению времени стабильной работы катализатора. Увеличение содержания нанесенного кремния приводит к росту селективности образования этилена. Внесение кремния поэтапной пропиткой ПМС приводит к более полному модифицированию SAPO-18 кремнием.

Данная работа проводится в рамках гранта президента РФ МК-1339.2013.3

Синтез карбидсодержащих катализаторов методом механической активации

Василевич А.В., Бакланова О.Н., Лавренев А.В., Тренихин М.В.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
vasilevich.ihcp@mail.ru*

В последние годы, способам получения карбидов переходных металлов уделяют большое внимание, что связано с уникальным сочетанием их свойств: высокая температура плавления, твердость, стойкость к механическому и коррозионному износу, превосходная термическая и химическая стабильность.

Большой интерес среди карбидов переходных металлов представляет карбид молибдена из-за его каталитической активности, связанной с уникальной электронной структурой, сходной со структурой благородных металлов (Pt, Pd, Ru, Rh).

Традиционный метод получения карбида молибдена основан на температурно-программируемой реакции MoO_3 с углеводородсодержащими газами при температуре 800-1200 °С. В работе представлен способ получения высокодисперсной (2-5 нм) карбидсодержащей каталитической композиции методом механической активации при комнатной температуре в высокоэнергетической шаровой мельнице АГО-2 планетарного типа. Две серии образцов были синтезированы путем механической активации на воздухе в присутствии металла восстановителя (Zn, Al) и в атмосфере инертного газа. Механическую активацию проводили при ускорении мелющих тел 1000 м/с^2 , в течение 15-30 мин.

Каталитическая активность была оценена в реакции гидродесульфуризации 4,7% дибензотиофена (ДБТ) в н-гептане. Каталитические испытания проводили при температуре 300-320 °С, давлении 3,5 МПа, ОСПС – 2 ч^{-1} и отношении водород/сырье – 600.

При температуре испытания 320 °С конверсия ДБТ оставалась постоянной и составляла 97%. Продуктами испытания являлись алканы C_6 - C_7 и циклоалканы.

Оценка распределения компонентов катализаторов в мезопористых носителях по сорбционным данным

Литвякова Н.Н., Мамонтов Г.В.

*Томский государственный университет, Томск
GrigoriyMamontov@mail.ru*

При разработке многокомпонентных катализаторов важным является распределение активного компонента и модификаторов в пористой структуре носителя. Сорбционные методы дают возможность оценить, каким образом введённый компонент распределён в пористом пространстве носителя.

На примере крупнопористого силикагеля с порами 10-50 нм методом низкотемпературной адсорбции азота исследованы особенности заполнения его пористого пространства оксидами алюминия, церия и циркония. Показано, что для не прокалённого силикагеля оксид алюминия распределяется с образованием слоя, в то время как на предварительно прокалённом силикагеле характерно образование пористых частиц оксида алюминия внутри пор носителя. Для оксида церия характерно образование частиц оксида размером 3-8 нм, в то время как оксид циркония распределяется равномерно вдоль поверхности носителя с образованием слабо окристаллизованного слоя.

Характер распределения оксидного модификатора на поверхности носителя влияет на состояние вводимого активного компонента и его активность в каталитических реакциях. Так, на основе Al_2O_3/SiO_2 были приготовлены модельные катализаторы дегидрирования углеводородов. Однако удельная активность катализатора на основе Al_2O_3 оказалась выше, что, по-видимому, связано с образованием смешанных фаз оксидов алюминия и кремния. В другом случае, катализаторы $Ag/CeO_2/SiO_2$ оказались активнее, чем Ag/SiO_2 в реакции низкотемпературного окисления CO. В то время как модифицирование катализатора оксидом циркония не привело к увеличению активности, что связано с различным распределением и состоянием нанесённых оксидов церия и циркония на поверхности силикагеля.

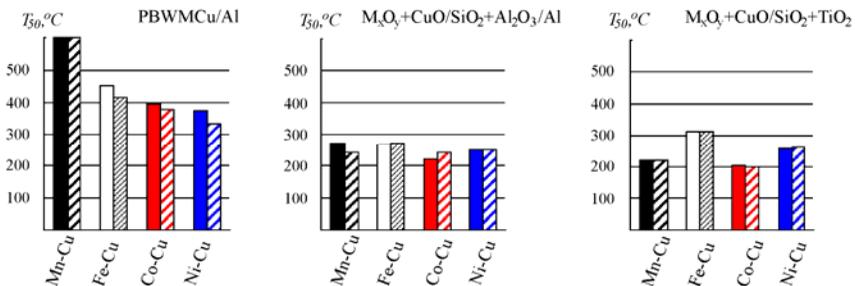
Каталитически активные слои с оксидами переходных металлов на алюминии и титане

Лукиянчук И.В.¹, Руднев В.С.^{1,2}, Тырина Л.М.¹, Черных И.В.¹

¹Институт химии ДВО РАН СО РАН, Владивосток

²Дальневосточный федеральный университет, Владивосток
lukiyanchuk@ich.dvo.ru

Для получения на алюминии и титане покрытий, содержащих оксиды меди и одного из переходных металлов $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, был использован два подхода, основанные на применении метода плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). В первом случае ПЭО обработку вели в фосфатно-боратно-вольфраматном электролите (PBW), содержащем прекурсоры каталитически активных соединений – ацетаты или оксалаты соответствующих металлов (PBWMCu) [1]. Во втором применяли сочетание методов плазменно-электролитического оксидирования в ряде электролитов ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{NaOH}$, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 + \text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$) и пропитки в водных растворах азотнокислых солей соответствующих переходных металлов с последующей термообработкой [2, 3]. Проведен сравнительный анализ состава, строения и каталитической активности композиций в реакции окисления CO в CO_2 (рисунок), установлены ряды активности. Для наиболее активных композиций $\text{Co}_2\text{O}_3 + \text{CuO}/\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ рассчитана энергия активации ($E_a = 97.8$ кДж/моль).



Литература:

- [1] Лукиянчук И.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. № 6. С. 943.
- [2] Lukiyanchuk I.V., et al. // Surf. Coat. Technol. 2013. V. 231. P. 433.
- [3] Черных И.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 3. С. 345.

Формирование и морфология каталитических наноразмерных интерфейсов нанесенных сложнооксидных систем

Остроушко А.А., Русских О.В., Кузнецов Д.К., Чезганов Д.С.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург
alexander.ostroushko@urfu.ru

Сложнооксидные катализаторы используются в промышленности для очистки газов от токсичных веществ, это – допированные манганит лантана перовскитной структуры, оксид церия (структура типа флюорита) и др. В ряде случаев в качестве носителей целесообразно использование высокопористых проницаемых ячеистых материалов, например, пеноникеля [1]. Эффективные катализаторы получены с использованием промежуточного носителя – стабилизированного Al_2O_3 [1]. Однако, возможно создание более экономичных систем с предварительным прецизионным окислением самого носителя. В работе изучены процессы формирования и строение сложных интерфейсов носитель – промежуточный оксид – каталитическое покрытие; влияние подстилающей поверхности на каталитическую активность сложных оксидов, допированных ионами металлов различной природы, в реакциях окисления углерод-содержащих веществ.

Для синтеза сложных оксидов использован пиролиз полимерно-солевых композиций (ПСК) непосредственно на носителе [1]. В связи с этим рассматривается также влияние обнаруженного в ПСК явления термохимического генерирования зарядов [2] на процесс формирования и морфологию сложнооксидных фаз.

Авторы благодарят Министерство образования и науки (базовые фундаментальные исследования ВУЗов, код проекта: 2343).

Литература:

[1] *Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А.* Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. Екатеринбург: УрО РАН, 2006. 227с.

[2] *Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М.* Синтез, свойства и применение катализаторов на основе модифицированных сложнооксидными композициями высокопористых ячеистых материалов. Пермь: ПГТУ, 2008. 204с.

In situ полимеризация этилена на катализаторах $\text{AlR}_3\text{-TiCl}_4$, закрепленных на поверхности многослойных углеродных нанотрубок

Шуваева М.А.^{1,2}, Кузнецов В.Л.^{1,2}, Семиколенова Н.В.¹,
Мосеенков С.И.¹, Мацько М.А.¹, Шмаков А.Н.^{1,2}, Селютин А.Г.¹,
Ищенко А.В.¹, Захаров В.А.¹

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет (НГУ), Новосибирск
mas@catalysis.ru*

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются одним из ключевых компонентов для разработки новых полимерных композитных материалов с улучшенными механическими, термическими, электрофизическими и другими эксплуатационными свойствами. Свойства композитных материалов в значительной степени определяются равномерностью распределения МУНТ в составе полимерной матрицы. Композитные материалы на основе полиэтилена (МУНТ/ПЭ) получали методом *in situ* полимеризации с использованием катализаторов на основе TiCl_4 , предварительно адсорбированных на поверхности МУНТ. Установлено, что контролируемое окисление образцов МУНТ, приводящее к формированию поверхностных карбоксильных групп, повышает адсорбционную емкость МУНТ к TiCl_4 , и получению более активных катализаторов. Контролируемая полимеризация этилена в присутствии AlR_3 позволяет получать концентраты МУНТ/ПЭ с варьируемым содержанием МУНТ (2-30%). Исследования структуры композитов проводили с использованием ПЭМ, СЭМ, ДСК и *in situ* РФА. Полимеризация этилена на катализаторах, предварительно адсорбированных на поверхности МУНТ, приводит к образованию укрупненных блоков ПЭ за счет взаимодействия формирующихся молекул ПЭ с поверхностью трубок (по сравнению с полимеризацией этилена в отсутствие МУНТ). Полученные концентраты с высоким содержанием равномерно распределенных нанотрубок перспективны для создания проводящих композитов МУНТ/ПЭ.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 14-03-31684 мол_а.

Работа выполняется при финансовой поддержке субсидии Министерства образования и науки РФ № 14.607.21.0046.

Гидридный синтез катализаторов гидролиза боргидрида натрия

Нецкина О.В.¹, Комова О.В.¹, Симагина В.И.¹, Кочубей Д.И.¹,
Просви́рин И.П.¹, Одегова Г.В.¹, Келлерман Д.Г.²

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*
netskina@catalysis.ru

Среди способов синтеза катализаторов наиболее интересны низкотемпературные процессы, которые обеспечивают высокодисперсное состояние активного компонента. Прежде всего, к ним относится гидридный синтез, основанный на восстановлении соединений металлов NaBH_4 или NH_3BH_3 . Следует отметить, что на поверхности образующихся частиц протекает процесс гидролиза гидридов с образованием водорода. Это позволяет рассматривать NaBH_4 и NH_3BH_3 не только как восстановители, но и как источники водорода для низкотемпературных топливных элементов.

В работе было изучено образование частиц активного компонента катализаторов в водной среде NaBH_4 и NH_3BH_3 . С помощью физико-химических методов (ПЭМ, РФЭС, ИК, ТПВ, EXAFS/XANES и др.) было показано, что их морфология, размер, состав и структура определяется природой солей металлов, носителя и восстанавливающего агента, а также условиями термической обработки до стадии восстановления.

В ряду изученных катализаторов наибольшую активность в гидролизе NaBH_4 проявил Rh/TiO_2 . Его предварительное прокаливание при 300 °С привело к образованию в реакционной среде электронодефицитных наночастиц родия, существенно ускоряющих разложение отрицательно заряженных ионов BH_4^- .

Активной фазой кобальтовых катализаторов гидролиза NaBH_4 является «борид кобальта», образующийся в среде гидридов. Его частицы состоят из рентгеноаморфного кобальт-боридного ядра ферромагнитной природы, покрытого кислородсодержащей оболочкой толщиной 2-3 нм.

Авторы благодарят РФФИ (№ 14-22-01045) за поддержку исследований катализаторов методом EXAFS/XANES.

Влияние взаимодействия металл-носитель на каталитическую активность Ag/SiO₂ в низкотемпературном окислении СО

Дутов В.В., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В.

*Томский государственный университет, Томск
dutov_valeriy@mail.ru*

Каталитическая композиция Ag/SiO₂ представляет большой научный и практический интерес, благодаря уникальным каталитическим свойствам в реакциях селективного и глубокого окисления органических веществ, а также низкотемпературном окислении СО. Однако, несмотря на растущий интерес к этой системе, дискуссионным остается вопрос, связанный с характером взаимодействия серебро-силикагель. В настоящей работе исследовано влияние плотности гидроксильного покрова поверхности силикагеля на физико-химические и каталитические свойства системы Ag/SiO₂ в реакции низкотемпературного окисления СО. Установлено, что ОН-группы носителя способны стабилизировать оксидоподобное состояние серебра (Ag_xO_y) за счет взаимодействия ионов серебра с атомом кислорода. Показано, что при уменьшении плотности гидроксильных групп и отношения величины удельной поверхности носителя к содержанию серебра происходит образование крупных оксидоподобных частиц Ag_xO_y при окислительном разложении нанесенного прекурсора. Показана возможность образования прочносвязанного состояния серебра (Si-O-Ag_xO_y). Количество этого состояния сильно зависит от природы используемого силикагеля и метода синтеза. Предложен механизм образования связей Si-O-Ag с участием реакционно-способных силоксановых групп. Данная точка зрения отличается от представленной в литературе [1], согласно которой образование связей Si-O-Ag происходит за счет ионного обмена протонов силанольных групп.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-03-98052.

Литература:

[1] Z. Qu, W. Huang et al. // Journal of Catalysis. 2005. V. 234. p. 33

C2 УДК-11

Синтез Ru/C катализаторов коллоидным методом

Симакова И.Л.¹, Демидова Ю.С.¹, Симаков А.В.², Мурзин Д.Ю.³

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Centro de Nanociencias y Nanotecnología, UNAM, Ensenada, México*

³*Åbo Akademi University, Турку, Финляндия*

E-mail simakova@catalysis.ru

Коллоидный метод является перспективным методом для направленного синтеза нанесенных металлических катализаторов с заданным размером частиц. Работа направлена на исследование физико-химических закономерностей синтеза Ru катализаторов коллоидным методом для водяного риформинга сахаров и сахарных спиртов с целью получения водорода и компонентов топлив.

Серия коллоидных растворов была синтезирована полиольным методом с использованием $\text{RuCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и этиленгликоля в качестве предшественника активного компонента и восстановителя, соответственно [1]. Для установления закономерностей формирования и разработки направленного метода синтеза Ru наночастиц было изучено влияние температуры восстановления, соотношения Ru/стабилизатор (поливинилпирролидон) и масштабирования. Процесс формирования наночастиц Ru и их стабильность исследовали различными физико-химическими методами, включая ЭСДО, РФЭС и ПЭМ. Полученные коллоидные растворы с размером частиц Ru $2,3 \div 3,3$ нм были использованы для синтеза нанесенных Ru/C катализаторов (CDC [2], CNT, Сибунит). Было изучено влияние предварительной обработки носителя на закономерности нанесения наночастиц Ru и стабильность катализаторов в водных средах при температуре реакции. Предложена методика коллоидного синтеза Ru катализаторов с сохранением исходного размера наночастиц.

Работа поддержана грантом No 310490 SusFuelCat (www.susfuelcat.eu). The SusFuelCat project has received funding from the European Union's Seventh Framework Programme for research, technological development and demonstration under grant agreement No 310490 (www.susfuelcat.eu).

Литература:

- [1] *Gual A., Delgado J.A., Godard C., et al*// Top.Catal.2013.V.56 P.1208-1219.
- [2] *Knorr T, Schwarz A., Etzold B.J.M.*//Chem. Eng. Tech. 2014.V. 37,453-461.

Научные основы приготовления гранулированных мезопористых мезофаз без связующих компонентов

Кругляков В.Ю., Аюпов А.Б., Мельгунова Е.А., Мельгунов М.С.

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
krugl@catalysis.ru*

Мезопористые мезофазы (ММ) представляют особый класс материалов с уникальной геометрией пор диаметром от 2 до 50 нм, со значительными объёмом пор (0.5–1.5 см³/г) и поверхностью (300–1300 м²/г). Диаметр и геометрия пор ММ однозначно задаются условиями темплатного синтеза. В типичной ММ разброс по диаметрам пор составляет менее 10% от среднего. Такие текстурные характеристики являются крайне привлекательными для ряда задач катализа и адсорбции, в частности, метрологии сорбционных характеристик.

До недавнего времени не существовало гранулированных форм этих материалов со 100% содержанием целевого продукта. Добавление минеральных связующих существенно ухудшает текстурные характеристики. В связи с этим актуальна разработка гранулированных ММ, не содержащих связующего в конечном продукте, например формованием методом экструзии с применением временной технологической связки. Полученные по такой технологии на лабораторном уровне образцы прошли метрологическую аттестацию и получили свидетельства о регистрации в качестве Государственных стандартных образцов (Свидетельства об утверждении типа стандартных образцов № 3361, 3362, 3363, 3364).

В данной работе мы приводим результаты масштабирования технологии приготовления гранулированных ММ от лабораторного уровня на пилотный, а также исследования полученных материалов физико-химическими методами.

Работа выполнена в рамках гранта № 24.37 Президиума РАН.

Катализаторы на основе Mn-замещенного кордиерита

Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Куликовская Н.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
selen@ catalysis.ru*

Катализаторы на основе замещенных кордиеритов могут быть интересны для высокотемпературных каталитических процессов. Исследования Mn-замещенных кордиеритов показало, что их каталитические свойства зависят, главным образом, от степени замещения (количества вводимого MnO_2), условий предварительной мехобработки, температуры и времени синтеза [1,2].

Данная работа направлена на изучение влияния природы используемого оксида марганца (MnO , Mn_2O_3 , MnO_2) на физико-химические свойства получаемых замещенных кордиеритов: фазовый состав, размер кристаллитов, текстуру, зарядовое состояние и распределение ионов Mn, активность в реакции окисления аммиака.

Обнаружено, что введение MnO приводит к формированию хорошо спеченного малоактивного Mn-замещенного кордиерита.

Катализаторы, полученные из Mn_2O_3 и MnO_2 , представляют собой композиционные материалы, в которых кристаллиты оксида марганца расположены на поверхности Mn-замещенного кордиерита, что приводит к их стабилизации в условиях реакции. Образцы характеризуются низкой удельной поверхностью, наличием крупных пор при их низком общем объеме и высокой активностью.

При добавлении MnO_2 в готовую кордиеритовую шихту формируется практически незамещенный кордиерит с сохранением его пористой структуры, а марганец присутствует в виде оксидов или соединений с магнием и кремнием. Такие соединения легко восстанавливаются в условиях реакции, что приводит к снижению активности катализатора.

[1] *Sutormina E.F., Isupova L.A., Kulikovskaya N.A., Kuznetsova A.V., Vovk E.I.// Studies in Surface Science and Catalysis.2010.V.175.P.343.*

[2] *Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Марчук А.А., Кузнецова А.В., Рогов В.А.//Химия в интересах устойчивого развития.2013.Т.21.№6.С.669.*

Углеродные нановолокна допированные азотом и металлические катализаторы на их основе

Подъячева О.Ю.¹, Шмаков А.Н.¹, Булушев Д.А.², Таран О.П.¹,
Боронин А.И.¹, Исмагилов З.Р.³

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Университет Лимерика, Ирландия*

³*Институт углекислоты и химического материаловедения СО РАН,
Кемерово
pod@catalysis.ru*

Работа посвящена синтезу и исследованию углеродных нановолокон допированных азотом (N-УНВ) и металлических катализаторов (0.3-10%Pt, 1%Pd, 1-3%Ru) на их основе.

Исследованы структура, дефектность, химический состав, состояние поверхности и электрофизические свойства N-УНВ в зависимости от условий синтеза с применением комплекса физико-химических методов исследования (ИК, РФЭС, КР, РФА, ДТА, ПЭМ). Предложен механизм роста N-УНВ при разложении этиленаммиачных смесей на Ni-Cu катализаторе на основании экспериментов РФА на синхротронном излучении *in situ*.

Найдено, что нанесенные металлические частицы локализуются на участках N-УНВ с повышенной концентрацией азота, при этом азот находится в пиридиноподобном электронном состоянии. В случае 1%Pd и 0.3-1%Pt катализаторов нанесенных на N-УНВ наблюдается 5-10-кратное увеличение скорости реакции разложения муравьиной кислоты по сравнению с металлическими катализаторами нанесенными на УНВ. Для Ru/N-УНВ показано увеличение стабильности катализатора по сравнению с Ru/УНВ в жидкофазном аэробном окислении фенола. Определена роль азота в N-УНВ в наблюдаемых эффектах заключающаяся в случае разложения муравьиной кислоты в стабилизации субнанометровых электрон-дефицитных двумерных металлических кластеров, а в случае окисления фенола – в изменении реакционного маршрута.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №12-03-01091-а и Интеграционного Проекта Президиума СО РАН №36.

Физико-химическое исследование катализаторов Ag/SiO_x низкотемпературного окисления СО, синтезированных методом лазерной абляции

Изаак Т.И.¹, Светличный В.А.¹, Лапин И.Н.¹, Мартынова Д.О.¹, Масс В.В.¹, Стонкус О.А.^{2,3}, Славинская Е.М.², Боронин А.И.^{2,3}

¹*Томский государственный университет, Томск*

²*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

³*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

Природа каталитической активности в реакции низкотемпературного окисления (НТО) монооксида углерода для материалов на основе серебро-силикатных композитов (Ag/SiO₂) на настоящий момент является предметом дискуссии. Имеются данные, что носитель, традиционно считавшийся инертным, участвует в формировании необходимой структуры активных центров и оказывает влияние на процесс их функционирования.

Методом лазерной абляции кремниевой мишени в воде синтезированы наночастицы, состоящие, согласно данным ПЭМ и РД, из аморфной фазы с размером частиц ~ 10 нм и кристаллического кремния (менее 5 %). Аморфная фаза в исходном виде, согласно данным ИКС, представляет собой диоксид кремния с примесями его гидридов. Прокалка образцов на воздухе при 900°С приводит к исчезновению гидридов и кристаллического кремния, однако содержание кислорода не увеличивается. Более того, сдвиг ТО-моды четырехчленных циклов (SiO)₄ в низкочастотную область говорит об уменьшении соотношения O/Si, видимо, вследствие протекания реакции Si+SiO₂→SiO_x, приводящей к образованию точечных дефектов в структуре носителя.

Образцы носителя с нанесенными на поверхность частицами серебра, подвергнутые термообработке, были испытаны в каталитическом окислении СО. Показано, что НТО СО проявляется только для образца носителя, предварительно прокаленного на воздухе при 900°С, что, наиболее вероятно, связано с его дефектностью.

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России (задание №2014/223, код проекта: 727).

Катализ перспективный в производстве биотоплив

Цодиков М.В.¹, Чистяков А.В.¹, Яндиева Ф.А.¹, Гехман А.Е.²,
Моисеев И.И.^{1,2}

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

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова,
Москва
tsodikov@ips.ac.ru*

В работе представлены результаты по изучению прямого каталитического превращения основных первичных продуктов биомассы в углеводородные компоненты топлив. В присутствии промышленных и лабораторных образцов катализаторов разработаны оригинальные способы селективного превращения биосубстратов в алканы, олефины, ароматические и нафтеновые углеводороды бензиновой и дизельной фракций. Показано, что механизм роста углеродной цепи поливариантен и в зависимости от природы используемого катализатора может быть реализован через основные стадии превращения промежуточных продуктов биосубстратов, такие как олигомеризация олефинов, альдольная конденсация или по, так называемому, механизму «*pool hydrocarbons*». Исследованы новые реакции кросс-сочетания углеводородной цепи этанола и с углеродным скелетом других спиртов и биооксигенатов (глицерин, ацетон, органические продукты ферментации) позволяющие существенно расширить сырьевую базу возобновляемого сырья. Обнаружена реакция внутримолекулярной конденсации углеводородных фрагментов глицерина и жирных кислот, входящих в состав липидов, в процессе прямой деоксигенации рапсового масла в присутствии модифицированного алюмоплатинового катализатора, и с помощью модельных индивидуальных сложных эфиров доказано ее протекание. Разработан оригинальный способ совместного превращения спиртовых продуктов ферментации и рапсового масла в углеводороды без подачи молекулярного водорода.

Каталитическая химия селективного получения парафинов топливного состава и высших олефинов из растительных масел и жиров

Беренблюм А.С., Данюшевский В.Я., Кузнецов П.С., Кацман Е.А., Шамсиев Р.С.

*Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, Москва
ayb@go.ru*

Приводится анализ литературы по получению различных ценных продуктов, например, биодизеля, жирных спиртов, высших олефинов (ВО), из растительных масел и жиров. Он показывает, что количество работ по получению ВО весьма ограничено.

Наши исследования деоксигенации стеариновой кислоты из масел и жиров и квантово-химическое моделирование (КХМ) показали, что на металлических нанесенных катализаторах по кинетическим причинам преимущественно протекает декарбонирование.

Для получения биодизеля используют катализаторы, которые гидрируют ВО до парафинов. При синтезе ВО эта реакция снижает селективность (S), поэтому необходимы катализаторы с низкой гидрирующей способностью. Также к снижению S приводит олигомеризация высших олефинов. Впервые показано, что медные катализаторы при 350°C с $S \approx 70\%$ превращают стеариновую кислоту в ВО. Серебряные катализаторы менее селективны. Нанесенные медные катализаторы характеризуются неожиданным повышением S с увеличением P_{H_2} . Это позволяет предположить, что образующиеся гидриды меди (данные КХМ) ингибируют радикальную олигомеризацию олефинов [1]. Также установлено, что промотирование медных катализаторов серебром приводит к существенному повышению S. Методом КХМ оценена способность нанесенных кластеров Cu и Ag катализировать рассмотренные реакции.

Работа поддержана РФФИ, грант 14-03-00105

Литература:

[1]. *Bullock R.M.* // Comments on Inorganic Chemistry: A Journal of Critical Discussion of the Current Literature. 1991. V. 12. No 1. P. 1.

Перспективные катализаторы гидрооблагораживания бионефти

Яковлев В.А., Быкова М.В., Смирнов А.А., Хромова С.А.

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

В настоящий момент бионефть, как продукт быстрого пиролиза биомассы является перспективным сырьем для получения моторных топлив. Однако для интеграции бионефти в существующую инфраструктуру НПЗ необходимо предварительное ее гидрооблагораживание. В данном контексте под понятием гидрооблагораживание понимается гидродеоксигенация, гидрокрекинг и гидрирование разнообразных кислородорганических соединений. Специфика бионефти (склонность к реполимеризации, высокая кислотность, низкое содержание сернистых соединений) определила определенные требования к разрабатываемым катализаторам ее гидрооблагораживания. Основными требованиями были определены - несulfидная природа, стабильность в кислых средах, возможность многократной регенерации путем отжига кокса, механическая прочность. Было показано, что Ni-Cu катализаторы, нанесенные на TiO₂ и ZrO₂, обладают повышенной стабильностью в гидрооблагораживании бионефти. Применение данных катализаторов привело к снижению содержания кислорода с 40% (в бионефти) до 12-16% и достижению атомного соотношения Н/С в продуктах на уровне 1.3–1.45. Полученные продукты гидрооблагораживания полностью смешиваются с продуктами нефтепереработки и могут использоваться в процессах нефтепереработки на НПЗ. Тем не менее, был не решен ряд проблем, связанные с недостаточной стабильностью данных катализаторов в условиях гидротермальной обработки кислыми средами. Для снижения коксуемости катализаторов также предложена стадийная обработка бионефти при 150°C с последующим нагревом до 350°C. Анализ продуктов показал, что при начальной термообработке протекают процессы дегидратации и гидрокрекинга, в процессе нагрева до 350°C интенсифицируются

СЗ УД-03

процессы деоксигенации, дегидрирования и реполимеризации с образованием высокомолекулярных продуктов. При дальнейшей гидрообработке преобладают процессы гидрирования и гидрокрекинга. Также было показано, что модифицирование золь-гель Ni-Cu катализаторов соединениями Р и Мо повысило стабильность катализаторов в кислой среде, их механическую прочность и снизило коксообразование на катализаторе. При восстановлении модифицированных катализаторов обнаружены фазы фосфидов Ni и восстановленная форма молибдена (Mo^0) на поверхности катализатора, что приводит к изменению свойств модифицированных систем [1].

Литература:

[1]. Яковлев В.А., Быкова М.В., Хромова С.А., // Катализ в промышленности, 2012, Т. 4, С.48.

Высокоэффективный синтез дивинила из возобновляемых ресурсов

Котельников Г.Р., Сиднев В.Б., Беспалов В.П., Галихматова Н.В.

*Открытое акционерное общество Научно-исследовательский институт «Ярсинтез» (ОАО НИИ «Ярсинтез»), Ярославль
postprof@mail.ru*

В ОАО НИИ «Ярсинтез» разработан новый высокоэффективный процесс и катализатор синтеза дивинила из возобновляемых ресурсов – этанола или смеси этанола и ацетальдегида.

По технологии ОАО НИИ «Ярсинтез»:

- выход дивинила на пропущенный этанол ~ в 2 раза выше при селективности по дивинилу ~ на 20 % отн. выше, чем в классическом процессе

- синтез осуществляется непрерывно в стационарном режиме, что повышает степень использования и ресурс оборудования и обеспечивает стабильный состав реакционной массы

- реакторный узел состоит из двух аппаратов – реактора и регенератора, при этом осуществляется непрерывное перемещение катализатора по параллельным линиям из реактора в регенератор и регенерированного катализатора в реактор, обеспечивая постоянную высокую активность катализатора

- процесс осуществляется в самом предпочтительном – изотермическом варианте, причем теплоносителем является циркулирующий катализатор, что позволяет осуществлять процесс в аппаратах большой единичной мощности

- используется оригинальный катализатор, обладающий высокой активностью, сбалансированной прочностью и сроком службы; технология позволяет выводить часть дезактивированного и добавлять свежий катализатор без остановки синтеза

- катализатор не требователен к качеству сырья, может использоваться технический этанол, содержащий воду, метанол, высшие спирты, эфиры, альдегиды и углеводороды до 50 %

Перечисленные, а также и другие особенности, делают процесс ОАО НИИ «Ярсинтез» перспективным.

Гидротермическая переработка гудрона и его смеси с сосновыми опилками в присутствии кислотных наноразмерных катализаторов

Стрижаков Д.А.¹, Дандаев А.У.², Корбут В.И.¹, Хаджиев С.Н.²,
Агабеков В.Е.¹, Юргелевич Ю.Г.¹, Кадиев Х.М.²

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

²*Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва
Ichnm@ichnm.basnet.by*

Ранее [1] нами было показано, что при гидротермической переработке гудрона и его смеси с сосновыми опилками в присутствии гидрирующего нанокатализатора, синтезированного “in situ” в углеводородной среде из парамолибдата аммония, выход продуктов полимеризации существенно снижается, при этом, в образующихся дистиллятах, более чем в два раза снижалось количество непредельных углеводородов, а содержание серы не превышало 1,2 мас. %.

Цель работы – установить влияние кислотных нанокатализаторов на выход и состав продуктов гидроконверсии гудрона и его смеси с сосновыми опилками.

Гидротермическую переработку сырья проводили в автоклаве при давлении водорода 7,0 МПа, температуре в зоне реакции 400 °С. Длительность экспериментов составляла 2 часа.

Установлено, что при использовании в процессе гидроконверсии гудрона или его смеси с сосновыми опилками кислотных Zr-Al нанокатализаторов значительно увеличивается выход жидких и газообразных продуктов. Так, при гидротермической переработке гудрона в присутствии кислотного ZrO₂(0,025%)/Al₂O₃(0,025%) нанокатализатора образовывалось 41,1 мас.% гидрогенизата и 16,3 мас.% газа. При этом, с ростом доли Zr в катализаторе в газообразных продуктах гидроконверсии увеличивалось содержание H₂S и снижалось количество CH₄. Содержание серы и кислорода в образующихся жидких продуктах гидрокрекинга составляло 1,7 и 2,3 мас. %.

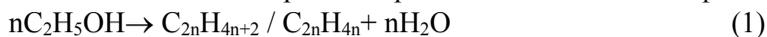
Литература: [1] Стрижаков Д.А., Кадиев Х.М., Агабеков В.Е., Хаджиев С.Н., Корбут В.И. // ДАН Беларуси. 2013. Т. 57. № 4. С. 73

Pt-содержащие катализаторы в процессах переработки продуктов биомассы

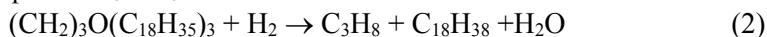
Чистяков А.В., Губанов М.А., Жарова П.А., Мурзин В.Ю.,
Цодиков М.В.

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

В работе изучены промышленные образцы моно- и биметаллических Pt-содержащих катализаторов (АП-64, ИП-62, ПР-51 производства Ангарского катализаторного завода и R-254 фирмы UOP) и оригинальные образцы Pt-Sn/Al₂O₃ на основе гетерометаллических предшественников, содержащие различные количества металлических компонентов. Катализаторы применяли для одностадийной конверсии спиртов в алканы и/или олефины C₃₊:



и для одностадийной и высокоселективной конверсии триглицеридов жирных кислот (рапсовое масло) в алканы и олефины C₁₈ и C₃:



Отличительной особенностью реакции 1 является то, что она протекает в инертной среде, а водород необходимый для формирования алканов, образуется непосредственно в ходе процесса из части исходного спирта.

В ходе каталитических испытаний были найдены наиболее активные катализаторы для реакций 1 и 2. Охарактеризована их стабильность и изучено влияние условий процесса на селективность образования углеводородов.

С использованием ряда современных методов структурного анализа охарактеризованы особенности строения активных компонентов и выявлены корреляции между структурой металлических кластеров и их активностью в изучаемых реакциях.

Каталитический пиролиз в присутствии цеолитных материалов

Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю., Луговой Ю.В., Чалов К.В.

*ФГБОУВПО «Тверской государственный технический
университет», Тверь
sulman@online.tver.ru*

В современных условиях, при постоянно возрастающем дефиците природного газа и нефти, огромное значение, в качестве нового вида сырья для теплоэнергетики, а также химических и нефтехимических процессов, приобретает биомасса. Одним из способов переработки биомассы является низкотемпературный (до 450-500°C) пиролиз органических соединений в присутствии алюмосиликатных материалов, которые позволяют значительно повысить эффективность процесса термической переработки органики (торф и другие материалы) за счет увеличения выхода горючих газов с большой теплотой сгорания и снижения температуры процесса.

В настоящей работе было проведено исследование каталитического процесса термодеструкции торфа с добавлением природных и искусственных алюмосиликатов. В качестве сырья был использован сфагново-пушицевый торф, широко распространенный в Тверской области, со степенью разложения 30%, влажностью 20%, зольностью 5% и дисперсностью 400 м²/кг. В качестве катализаторов исследовались следующие алюмосиликаты: H-Mord-20, H-Beta-25, Fe-H-Beta-300-IE, Fe-H-Beta-150-IE, Fe-H-ZSM-5-IE, Fe-H-Y-IL-IE, Fe-H-Beta-25-IE, Fe-H-Mord-20-IE, бентонитовая, кембрийская и каолиновая глины и глинистый мергель.

Определено влияние температуры, влажности, природы и содержания алюмосиликатов на состав газовой смеси и ее теплотворную способность. Исследован качественный состав получаемой горючей газовой смеси.

Литература:

[1] Matsuoka K., Shimbori T., Kuramoto K., Hatano H., Suzuki Y.// Energy Fuels. 2006. Т. 20. № 6. P. 2727 -2731.

Одностадийный синтез компонентов моторного топлива из валериановой кислоты

Симакова И.Л., Гуляева Ю.А., Симонов М.Н., Панченко В.Н.,
Просвирин И.П., Шутилов А.А., Зенковец Г.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
simakova@catalysis.ru*

Разработка альтернативных методов синтеза компонентов моторного топлива из возобновляемого сырья является актуальным направлением гетерогенного катализа. Одним из наиболее перспективных методов является синтез алканов из карбоновых кислот путем каталитической кетонизации и гидрирования в одном реакторе (каскадный синтез), что позволяет повысить эффективность процесса. Однако в литературе отсутствуют систематические исследования по разработке этого процесса.

В работе предложен новый, экологически безопасный метод получения компонентов дизельного топлива, основанный на каталитическом превращении валериановой кислоты, получаемой из биомассы, в *n*-нонан в последовательных реакциях кетонизации и гидрирования на одном слое катализатора [1,2]. Разработаны высокоэффективные бифункциональные катализаторы Pt,Pd/(CeO₂-ZrO₂), Pd/ZrO₂, обеспечивающие в каскадном режиме выход целевого продукта (*n*-нонана) выше 80%, что превышает известные литературные данные. Определены основные кинетические закономерности протекания процесса. Методами РФА, ПЭМ, РФЭС, ЭСДО, ИКС изучен фазовый состав и микроструктура исходных и отработанных катализаторов. Методами ИКС и ЭСДО изучен механизм реакции кетонизации валериановой кислоты. При адсорбции валериановой кислоты на катализаторе установлены основные промежуточные формы валератов, обуславливающие селективное превращение валериановой кислоты в 5-нонанон.

Литература:

[1] *Panchenko V.N., Zaytseva Yu.A., Simonov M.N., Simakova I.L., Paukshtis E.A.* // J. Mol. Catal. A: Chem., DOI 10.1016/j.molcata.2013.11.012.

[2] *Симонов М.Н., Зайцева Ю.А., Просвирин И.П., Четырин И.А., Симакова И.Л.* // Журнал СФУ. 2013. Т. 6, № 4, 331-343.

Твердые кислотные катализаторы на основе углерода и оксида циркония для переработки целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ

Таран О.П.^{1,2}, Громов Н.В.^{1,3,4}, Пархомчук Е.В.^{1,5}, Семейкина В.С.¹, Loppinet-Serani A.^{3,4}, Aumonier C.³, Агабеков В.Е.⁶, Пармон В.Н.^{1,5}

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

³*Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux CNRS, Bordeaux, France*

⁴*Universite Bordeaux I, Bordeaux, France*

⁵*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

⁶*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск, Беларусь
oxanap@catalysis.ru*

Работа посвящена разработке твердых кислотных катализаторов для получения ценных химических продуктов (глюкозы и 5-гидроксиметилфурфуrolа) из целлюлозы в гидротермальных условиях. Твердые катализаторы позволят решить ряд экологических и экономических проблем гидролизных производств.

Углеродные катализаторы готовили на основе графитоподобного мезопористого углеродного материала «Сибунит» методами окисления и сульфирования серной кислотой при различных температурах. Оксидные катализаторы готовили на основе макропористого диоксида циркония модифицируя его ниобием и молибденом. Исследованы морфология, фазовый и химический состав катализаторов до и после реакции.

Изучение активности катализаторов в процессе гидролиза механически активированной микрокристаллической целлюлозы проводили при 180 °С и 1 МПа. Основными продуктами процесса являются глюкоза и 5-гидроксиметилфурфуrol. Это выгодно отличает твердые катализаторы от растворимых минеральных кислотных катализаторов, дающих левоулиновую кислоту в качестве конечного продукта. Сравнение результатов исследования активности и устойчивости позволило выбрать оптимальные методы синтеза как углеродных, так и оксидных катализаторов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ №12-03-93116-НЦНИЛ_а и ПИП СО РАН – НАНБ №24.

Селективное гидрирование алкинолов, как один из этапов синтеза душистых веществ и жирорастворимых витаминов: современные направления исследований и разработки каталитических систем

Никошвили Л.Ж., Матвеева В.Г., Сульман Э.М.

*Тверской государственный технический университет, Тверь
nlinda@science.tver.ru*

Реакции селективного каталитического гидрирования тройной углерод-углеродной связи алкинолов находят широкое применение в производстве душистых веществ, биологически активных добавок, лекарственных препаратов и жирорастворимых витаминов. В настоящее время предпринимаются попытки по усовершенствованию традиционных каталитических систем гидрирования алкинолов, а также по синтезу новых полимер-содержащих катализаторов. Однако, в случае гидрирования терминальных алкинолов проблема повышения селективности до сих пор остается открытой.

Нами был синтезирован ряд катализаторов на основе наночастиц Pd, импрегнированных в матрицу сверхсшитого полистирола. Обнаружено, что синтезированные катализаторы проявляют высокую активность (в 2-4 раза выше по сравнению с традиционным катализатором 2%-Pd/CaCO₃) и селективность (до 98.5% при 100% конверсии) в реакции гидрирования алкинола C₅.

Кроме того, перспективным направлением является создание магнитно-разделяемых нанокмозитов. В сотрудничестве с ИНЭОС РАН, нами было показано, что использование Pd-содержащих магнитно-разделяемых катализаторов позволяет проводить процесс гидрирования C₅ с селективностью до 98%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Седьмой Европейской Рамочной Программы (СР-IP 246095-2 POLYCAT), Министерства образования и науки РФ, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (контракт №П1345).

СЗ УД-11

Роль структуры и проводящих свойств перовскитов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ с $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$ в каталитическом дегидрировании изо-бутанола

Михаленко И.И., Поварова Е.И., Пылинина А.И.

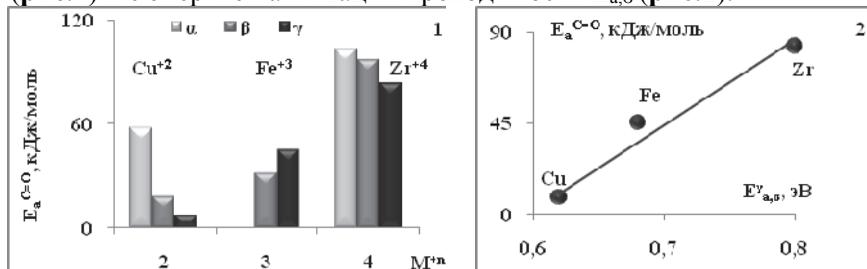
Российский университет дружбы народов, Москва
imikhalenko@mail.ru

В работе исследована каталитическая активность твердых электролитов в виде сложных *ванадатов висмута* $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$, в которых ионы V^{5+} частично замещены на ионы 3d-металлов. Семейство керамик BIMEVOX с фазами Ауривиллиуса (α, β, γ) обладает высокой кислород-ионной проводимостью, зависящей от кристаллической структуры и природы иона-допанта М.

Цель работы – выявление взаимосвязи между строением, зарядом М и каталитическими свойствами BIMEVOX в реакциях дегидрирования и дегидратации изо-бутанола в паровой фазе.

Образцы были получены методом твердофазного синтеза с детальным исследованием их структуры и проводящих свойств [1]. Каталитические опыты выполнены в проточных условиях при температурах 100–400°C с хроматографическим анализом продуктов.

Активность BIMEVOX в дегидрировании спирта (основная реакция) возрастает с ростом содержания М и переходами $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$. Она наибольшая у высокопроводящей аниондефицитной γ -фазы с линейными корреляциями энергии активации реакции с зарядом М (**рис.1**) и с энергией активации проводимости $E_{a,\sigma}$ (**рис.2**).



Работа выполнена в рамках тематики гранта № 12-03-31168 (РФФИ) и НИОКР № 10010p/14255 (проект «У.М.Н.И.К.»).

[1] Мурашева В.В. // Дисс... канд. хим. наук.М.: РУДН. 2012. 206 с.

Сульфокатиониты в процессах получения алкилфенолов

Нестерова Т.Н.¹, Воронин И.О.², Крымкин Н.Ю.¹, Чернышов Д.А.³,
Биленченко Н.В.¹

¹ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Самара

²Нефтехимический холдинг САНОРС, Новокуйбышевск

³ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок», Новокуйбышевск
nesterovtn@yandex.ru

Катализ превращения, катализ процесса и катализ развития? Традиционные технологии получения незкранированных алкилфенолов являются ярким подтверждением жесткой взаимосвязи этих понятий и явлений.

Интенсивное расширение спектра сульфокатионитов, происшедшее в последнее время, инициировало замену катализаторов, используемых в течение многих десятилетий в процессах алкилирования. Возникли технологические проблемы. Интенсифицировалась наука. В технологии вносятся необходимые коррективы. Улучшается качество производимых продуктов. Расширяется спектр возможного их применения. Интенсифицируется наука. Возникают новые направления развития технологий.

Катализ развития науки и техники!

Весь комплекс указанных вопросов планируется обсудить на предстоящем Конгрессе. В основу обсуждения будут положены результаты наших исследований (жидкофазное химическое равновесие в системах сложных превращений, его роль в выборе условий и возможности различных каталитических систем в обеспечении термодинамического контроля процессов, кинетика алкилирования фенола (C₉, C₁₆)линейными алкенами и сопровождающих его превращений на сульфокатионитах, кинетика переалкилирования, dealкилирования, олигомеризации в системах, представленных (C₄-C₈)разветвленными алкилфенолами, влияние влаги на эффективность сульфокатионитов различных марок и пр.) и опыт эксплуатации производств (получение высших линейных алкилфенолов и *пара*-третичного бутилфенола) за значительный период.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: 1708).

СЗ УД-13

Исследование процесса димеризации этилена на нанесенных Pd и Ni – содержащих катализаторах

Сайфулина Л.Ф.¹, Булучевский Е.А.^{1,2}, Лавренев А.В.¹

¹ИППУ СО РАН, Омск

²ОмГУ им. Ф.М. Достоевского, Омск
luiza@ihcp.ru

Промышленные катализаторы димеризации этилена представляют собой как гетерогенные Co, Ti-содержащие системы, так и гомогенные катализаторы на основе органических комплексов с переходными металлами. Также известны работы, посвященные изучению гетерогенных Ni и Pd-содержащих катализаторов на основе различных по кислотности носителей, что позволяет получать в продуктах реакции не только бутен-1, но и его изомеры [1]. Данная особенность может быть использована при создании полифункциональных катализаторов, применение которых в промышленности позволит существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты для многостадийных процессов, например, при одностадийном получении пропилена из этилена.

В рамках данной работы были исследованы каталитические свойства Ni и Pd-содержащих катализаторов с использованием в качестве носителя аморфного алюмосиликата.

Установлена более высокая активность, а также селективность действия палладийсодержащих катализаторов в сравнении с никельсодержащими. Наилучшие показатели димеризации обеспечиваются при температурах 50-100°C на катализаторе, содержащем 1.0 мас.% PdO.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-12258 оф_и_м).

Литература:

[1] *Jong Rack Sohn, Won Cheon Park, Hae Won Kim // Journal of Catalysis. 2012. V. 209. P. 69-74.*

Низкотемпературное газофазное окисление спиртов молекулярным кислородом на катализаторах Au/TiO₂

Колтунов К.Ю.^{1,2}, Соболев В.И.^{1,3}

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

³*Томский государственный университет, Томск*

koltunov@catalysis.ru

В докладе представлены результаты систематического исследования каталитической активности катализаторов Au/TiO₂ с различным содержанием и средним размером наночастиц золота в аэробном окислении низших алифатических спиртов (этанол, пропанол, пропанол-2, бутанол) в соответствующие карбонильные соединения (ацетальдегид, пропаналь, ацетон, бутаналь). Реакции изучены в проточном газофазном режиме при атмосферном давлении. Показано, что в зависимости от выбранных условий (характеристики катализатора, температура) возможна реализация высокоселективного превращения спиртов. Для всех спиртов выявлен двухпиковый профиль активности катализатора в зависимости от температуры. Низкотемпературный пик активности приходится на область 120–130°C, что необычно низко для подобных реакций и может быть использовано для разработки энергоэффективных технологий селективного превращения спиртов в продукты частичного окисления. Полученные результаты согласуются с выдвинутым ранее предположением о том, что низкотемпературная активность катализатора обусловлена генерированием термически неустойчивой, но высокоактивной формы кислорода на поверхности Au/TiO₂ [1].

Литература:

[1] *Sobolev V.I., Simakova O.A., Koltunov K.Yu. // ChemCatChem. 2011. V. 3. P. 1422.*

Активность фотокатализаторов CdS/TiO₂ и TiO₂/CdS при парциальном окислении этанола под действием видимого излучения

Козлова Е.А.^{1,2}, Ремпель А.А.^{3,4}, Валеева А.А.^{3,4}, Горбунова Т.И.⁵,
Черепанова С.В.^{1,2}, Герасимов Е.Ю.^{1,2}, Коровин Е.Ю.^{1,2},
Цыбуля С.В.^{1,2}, Пармон В.Н.^{1,2}

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

³*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

⁴*Уральский федеральный университет, Екатеринбург*

⁵*Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург*

kozlova@catalysis.ru

Изучена активность гибридных наноструктурированных фотокатализаторов на основе диоксида титана и сульфида кадмия при парциальном окислении этанола под действием видимого света. Два типа фотокатализаторов: CdS/TiO₂ и TiO₂/CdS были синтезированы различными методами и изучены комплексом физико-химических методов, включая РФА, ПЭМ и ЭСДО [1,2]. Синтезированные образцы показали высокую активность и стабильность в реакции парциального фотокаталитического окисления этанола в ацетальдегид под действием света ($\lambda > 420$ нм) в проточном реакторе. Высокая активность и стабильность фотокатализаторов может быть обусловлена возникновением гетеропереходов между наночастицами сульфида кадмия и диоксида титана, приводящих к разделению фотогенерированных зарядов.

Авторы благодарны РФФИ (14-03-00869), УрО РАН (12-С-1002), СО РАН (№35) и ДВО РАН (12_II_0_04_009).

Литература:

[1] E.A. Kozlova, N.S. Kozhevnikova, S.V. Cherepanova, T.P. Lyubina, V.V. Kaichev, A.V. Vorontsov, S.V. Tsybulya, A.A. Rempel, V.N. Parmon, *J. Photochem. Photobiol. A*, 2012 (250) 103-109.

[2] A.A. Rempel, E.A. Kozlova, T.I. Gorbunova, S.V. Cherepanova, E.Yu. Gerasimov, A.A. Valeeva, E.Yu. Korovin, S.V. Tsybulya, Yu. A. Shchipunov, *SPEA8, Thessaloniki, Greece*, 2014.

Новые катализаторы низкотемпературного окисления на основе нанесённых высокодисперсных частиц серебра

Мамонтов Г.В.¹, Дутов В.В.¹, Литвякова Н.Н.¹, Грабченко М.В.¹,
Зайковский В.И.², Соболев В.И.^{1,2}, Водянкина О.В.¹

¹Томский государственный университет, Томск

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск

GrigoriyMamontov@mail.ru

Нанесённые серебряные катализаторы нашли широкое промышленное применение для получения формальдегида из метанола и эпоксидирования этилена. Однако в последние годы интерес к нанесённым серебряным катализаторам вновь возрос в связи с обнаруженной высокой активностью Ag/SiO₂ катализаторов в реакции низкотемпературного окисления СО.

В настоящей работе было показано, что катализаторы, содержащие частицы серебра размером менее 8 нм, являются высокоактивными не только в реакции низкотемпературного окисления СО, но и глубокого окисления формальдегида и метанола, а также в дегидрировании и окислительном дегидрировании этанола в ацетальдегид. Также было показано, что в значительной степени активность нанесённого серебра определяется состоянием поверхности силикагеля, используемого в качестве носителя. Так, термическая предобработка силикагеля при 700-900 °С оказывается благоприятной для формирования большего количества активных центров на поверхности катализатора и, соответственно, приводит к увеличению активности в реакциях окисления. Введение на поверхность оксидов переходных металлов (CeO₂, MnO_x и др.) также способствует увеличению активности катализаторов в указанных реакциях. Важно отметить, что при дегидрировании этанола селективность по ацетальдегиду близка к 100 % в достаточно широком температурном интервале (130-230 °С), что позволяет получать высокочистый ацетальдегид в области умеренных температур. А катализаторы Ag/MnO_x/SiO₂ позволяют эффективно очищать воздух от СО при комнатной температуре в присутствии паров воды.

Микро-мезопористые алюмосиликаты в синтезе N-гетероциклов

Григорьева Н.Г., Филиппова Н.А., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И.

*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа
ngg-ink@mail.ru*

N-гетероциклические соединения являются основой большого количества природных и синтетических биологически активных соединений, а также разнообразных химикатов.

Синтез наиболее востребованных N-гетероциклических соединений - пиридина и алкилпиридинов – осуществляют взаимодействием карбонильных соединений с аммиаком при 400-450°C в присутствии промотированных металлами алюмосиликатов. Реакция сопровождается образованием значительного количества побочных продуктов (до 60%), поэтому выход пиридинов невысок.

В связи с этим в ИНК РАН проводятся исследования, направленные на разработку более селективных способов получения пиридинов.

В сообщении приводятся результаты изучения каталитических свойств кристаллических микро- и аморфных мезопористых алюмосиликатов в синтезе пиридинов мультикомпонентной реакцией спиртов (метанола и этанола) с альдегидами и аммиаком.

Показана высокая активность в синтезе пиридинов катализаторов на основе цеолитов с комбинированной микро-мезопористой структурой и мезопористых алюмосиликатов, позволяющих проводить реакцию при 200 – 300°C.

Состав продуктов реакции (пиридин, пиколины и лутидины), зависит как от характеристик пористой структуры и кислотных свойств катализаторов, так и от реакционных параметров (температура, объемная скорость подачи сырья, мольное соотношение реагентов).

Литература:

[1] *Krishna Mohan V.V., Narender N.* // Synthesis of N-heterocyclic compounds over zeolite molecular sieve catalysts: an approach towards green chemistry. //Catal.Sci.Technol. 2012. 2, p. 471-487.

Ароматизация этана и пропана на металлсодержащих цеолитах типа ZSM-5

Восмери́ков А.В., Восмери́кова Л.Н.

Институт химии нефти СО РАН, Томск

lkplu@ipc.tsc.ru

Ароматизация легких углеводородов в присутствии катализаторов на основе высококремнеземных цеолитов является одним из перспективных процессов получения ароматических углеводородов. Среди потенциальных катализаторов ароматизации низших алканов большое внимание привлекают металлцеолитные системы. Сочетание в них уникальных структурных и кислотных свойств пентасилов с дегидрирующей способностью промотирующих металлов позволяет получать с высокой селективностью легкие ароматические углеводороды.

Целью данной работы являлось исследование влияния добавок Zn, Zr, Cd и Pt на каталитические свойства цеолита типа ZSM-5 в процессе ароматизации этана и пропана.

В присутствии всех исследуемых каталитических систем превращение пропана начинается при температуре 400°C, а при 500°C и выше происходит образование целевого продукта – ароматических углеводородов. Ароматизация этана на модифицированных пентасилах протекает при более высокой температуре – 550-650°C. Добавка в цеолит металлических компонентов приводит к повышению ароматизирующей активности цеолита при превращении этана и пропана, а наиболее эффективным является катализатор, содержащий цинк. При температуре 600°C выход аренов на нем достигает 32,9% при 100%-ной конверсии пропана, а при 650°C конверсия этана составляет 64%, при этом селективность образования ароматических углеводородов достигает 50%. Модифицирование цеолита Pt приводит к значительному увеличению конверсии пропана, которая при 400°C составляет 55% (на исходном цеолите – 14%).

Таким образом, модифицированные цеолиты характеризуются высокой активностью и селективностью в процессе превращения низших алканов в ароматические углеводороды.

СЗ УД-19

Катализаторы крекинга парафинов для синтеза длинноцепных α -олефинов

Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К., Батырбекова З.Б., Журтбаева А.А.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы,
Республика Казахстан
srkonuspayev@mail.ru*

Длинноцепные α -олефины широко используются в различных нефтехимических синтезах. Наиболее доступным методом их получения является крекинг парафинов, хотя их можно получить олигомеризацией этилена или пропилена. Нами ранее [1] были разработаны катализаторы на основе синтетических ГПК и природных цеолитов.

В настоящем сообщении приводятся результаты по новым катализаторам крекинга парафинов на основе природного клиноптилолита, синтетических ГПК 12 молибденового и вольфрамового рядов, а также суперкислот, типа AsF_5 .

Активность катализаторов крекинга зависит от силы и количества кислотных центров, их термостабильности при работе в режиме реакция – регенерация. Нами приготовлены катализаторы на основе ГПК, широкопористого алюмосиликата (ШАС), природного клиноптилолита. ШАС и клиноптилолит предварительно подвергали декатионированию и термической обработке при $400^\circ C$ в инертной атмосфере. ГПК наносили по влагеёмкости носителей. Опыты проводили в проточном режиме в интервале температур $350\text{--}500^\circ C$ и атмосферном давлении. Длинноцепные α -олефины из продуктов реакции выделяли вакуумной ректификацией. При использовании суперкислот проводили взаимодействие парафина с AsF_5 в специальном боксе. Если на декатионированном клиноптилолите активность проявляется при $500^\circ C$, то при сочетании с ГПК - уже при $400^\circ C$ наблюдается заметный крекинг парафинов, а на суперкислотах процесс идет при $130^\circ C$.

Литература:

[1] *Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т. // Катализ в промышленности. 2010, №6, С.23-26.*

Процессы и катализаторы для гидрооблагораживания бензиновых фракций

Смоликов М.Д.^{1,2}, Кирьянов Д.И.¹, Белый А.С.^{1,2}

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

²*Омский государственный технический университет, Омск*
smolikov@ihcp.ocscbras.ru

Совокупный объем первичной переработки нефти в России в 2012 году составил 265,7 млн т, а выпуск автомобильных бензинов составил 38,1 млн т, в том числе бензинов по маркам было выпущено: Аи-80 - 7,4 %, Аи-92 - 67,4 %, Аи-95 - 24,3 % и Аи-98 всего 0,9 % [1].

В настоящее время Техническим регламентом определены жесткие требования по качеству к производимым на НПЗ России автомобильным бензинам. В тоже время глубина переработки нефти в Росси составила 71,2 % [1] и по 18 заводам этот показатель существенно ниже. Поэтому перед большинством НПЗ России, особенно средней и малой мощности, стоит задача в короткие сроки добиться качественного улучшения производимых бензинов. Улучшения качественные показатели товарных бензинов в нужном направлении возможно путем внедрения в существующие технологические цепочки (изомеризация прямогонной фракции $n\text{C}_7-70^\circ\text{C}$ и риформинг фракции $85-180^\circ\text{C}$) новых технологий – изомеризации прямогонной фракции $70-105^\circ\text{C}$; гидроизомеризации бензолсодержащей фракции ($n\text{C}_7-85^\circ\text{C}$) риформата; селективного гидрокрекинга *n*-парафиновых углеводородов в риформинг-бензине /или изомеризате; комбинированием процессов изомеризации, риформинга с селективным гидрокрекингом непревращенных низкооктановых *n*-парафинов.

В работе рассмотрены новые катализаторы и процессы для получения высокооктановых компонентов бензинов, удовлетворяющих требованиям технического регламента.

Литература:

[1] Мир нефтепродуктов 2013, №4, С.41. Протокол №112 заседания Правления Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков от 7 февраля 2013 г.

Крекинг тяжелого нефтяного сырья с использованием каталитических добавок на основе ферросфер энергетических зол

Головко А.К.¹ Копытов М.А.¹, Шаронова О.М.², Кирик Н.П.²,
Аншиц А.Г.^{2,3}

¹*Институт химии нефти СО РАН, Томск*

²*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

³*Сибирский федеральный университет, Красноярск
golovko@ipc.tsc.ru*

Известные процессы переработки тяжелого нефтяного сырья являются дорогостоящими вследствие применения водорода или сложных цеолитсодержащих катализаторов. Экономически более приемлемы каталитические добавки на основе ферросфер летучих зол теплоэнергетики, которые эффективны в крекинге тяжелого нефтяного сырья и могут быть выделены магнитной сепарацией [1].

В настоящем докладе обсуждаются результаты крекинга двух типов тяжелых нефтей – (1) парафинистой с $\rho=887,5$ кг/м³ и 11,1 мас. % твердых парафинов; (2) асфальтенистой с $\rho=966,7$ кг/м³, 8,1 мас. % асфальтенов, 1,98 мас.% серы, и (3) мазута парафинистой нефти с $\rho=895,2$ кг/м³ и 15,7 мас.% твердых парафинов.

Установлено, что при 450 °С в присутствии ферросфер крекинг парафинистой нефти протекает с большей селективностью образования жидких продуктов и увеличением в них до 75 % светлых дистиллятных фракций. Для трех типов нефтяного сырья наблюдается возрастание доли бензиновой фракции в светлых продуктах по сравнению с термическим крекингом.

В условиях крекинга в присутствии ферросфер происходит частичное восстановление фазы гематита до ферритовой шпинели, параметр решетки которой возрастает. Методом синхронного термического анализа и масс-спектрометрии показано различие в температурных интервалах окисления углеродсодержащих отложений, образующихся на поверхности ферросфер разного состава, и соотношения в них С/Н.

Литература:

[1] Патенты РФ №№ 2375410, 2375412, 2442648.

Влияние температуры на процесс гидрокрекинга гудрона с суспендированным галлоизитом

Аббасов В.М., Ибрагимов Х.Дж., Мухтарова Г.С., Эфендиева Н.Х.,
Касымова З.А., Эюбова Х.Т.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан
gulermuxtarova@yahoo.com*

Одним из главных направлений развития нефтеперерабатывающей промышленности является углубление переработки нефти с вовлечением в переработку тяжелых нефтяных остатков с целью увеличения выработки моторных топлив.

В настоящей работе приведены основные результаты изучения процесса гидрокрекинга гудрона смеси бакинских нефтей в присутствии высокодисперсного наноструктурного суспендированного галлоизита, в количестве 1,0-2,5 % мас. на гудрон. Изучено влияние температуры на процесс гидрокрекинга гудрона. Показано что выход светлых нефтепродуктов с повышением температуры от 400 до 450°C (давление 0,5 МПа) увеличивается от 25,0 до 50,0 % мас. С увеличением температуры от 400 до 450 °С выход газа, бензина, дизельной фракции и кокса увеличивается от 7 до 13, от 6.8 до 25, от 18.7 до 25, от 2.5 до 10 % мас. соответственно. Выход остатка снижается от 65 до 29 % мас. При температуре 400 °С катализатор мало коксуется, так как крекинг идет очень слабо. С дальнейшим увеличением температуры до 460 °С выход светлых нефтепродуктов снижается с 50% до 47 % масс., выход газа растет с 13 до 20 % мас. С повышением температуры скорость реакции крекинга возрастает быстрее, чем реакции гидрирования.

Изменение температуры значительно влияет на углеводородный состав полученных продуктов. Так, с повышением температуры с 430 до 450 °С ($P = 0,5$ Мпа) в составе бензина содержание ароматических углеводородов уменьшается с 15 до 12.96 %, с дальнейшим увеличением температуры до 460 °С растет и составляет 17 % т.е. происходит дегидрогенизационный процесс. Поэтому гидрокрекинг целесообразно проводить при температуре

СЗ УД-22

450°С. С повышением температуры с 400 до 460 °С ($P = 0,5$ МПа) в бензине содержание серы и йодное число уменьшается с 0,12 до 0,05 % мас. и с 19 до 10,6 г $J_2/100$ г соответственно. В дизельных фракциях вязкость, содержание серы, йодное число снижается с 2,7 до 1,8 мм²/с с 0,1545 до 0,1081%; с 19 до 5 г $J_2/100$ г соответственно.

Каталитическое обогащение низкосортных бензиновых фракций без использования молекулярного водорода

Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П.

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

Ввод в эксплуатацию новых установок замедленного коксования обуславливает увеличение производства низкосортных бензиновых фракций, характеризующихся высоким содержанием непредельных и сернистых соединений и низкими октановыми характеристиками. Использование большого количества такого бензина в качестве компонента товарного бензина не представляется возможным, что требует его обогащения. На основании фундаментальных исследований выполненных в ИППУ СО РАН [1] предложен метод каталитического обогащения бензинов термических процессов без использования молекулярного водорода. Метод основан на совместной переработке бензинов термических процессов и прямогонной бензиновой фракции 62-85 °С с высоким содержанием нафтеновых соединений. Насыщение непредельных и тиофеновых соединений осуществляется за счёт протекания реакций межмолекулярного переноса водорода на цеолитсодержащем катализаторе.

В работе представлены данные 1) об основных направлениях превращения компонентов бензинов (соединений доноров и акцепторов водорода); 2) о влиянии условия на протекание реакций межмолекулярного переноса водорода; 3) об основных компонентах катализатора обогащения, обеспечивающих высокий вклад реакций переноса водорода.

Литература:

[1] О.В. Потапенко, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, В.П. Тали, В.А. Лихолобов // *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012. V. 117-118. P. 177.

Совместная конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий цеолитных катализаторах

Абасов С.И., Агаева С.Б., Стариков Р.В., Мамедова М.Т.,
Исаева Е.С., Иманова А.А., Тагиев Д.В.

*Институт нефтехимических процессов, НАН Азербайджана, Баку,
Азербайджан
safaabasov@rambler.ru*

Для совершенствования технологий вовлечения алканов C_3 - C_4 в процессы получения ценных продуктов и компонентов высокооктановых бензинов необходимы исследования закономерностей протекания модельных реакций, например, изомеризации индивидуального бутана и гексана и их совместного превращения. С этой целью нами исследованы сульфатированные формы цирконий, кобальт, палладий и никельсодержащих морденитных катализаторов в процессах индивидуального и совместного превращения н-гексана и н-бутана при атмосферном давлении, температурном интервале 423-593К, мольном соотношении реагентов 1:1, объемной скорости $2ч^{-1}$ по гексану и $500ч^{-1}$ по бутану.

Было показано, что на катализаторе $10\%ZrO_2; 4\%SO_4^{2-}; 0,4\%Co/HM_{[17]}$ при температуре 463К и конверсии н-бутана 47,6% выход изобутана составляет 33,5%. На катализаторе $0,5\%Pd/HM_{[17]}$ при 593К выход изогексана достигает 73,5 моль% с селективностью 97,0%. Индивидуальные превращения н-бутана и н-гексана при 423-473К сопровождаются образованием продуктов диспропорционирования с пониженными выходами изобутана. Совместное превращение н-бутана и н-гексана на катализаторе $10\%ZrO_2; 0,5\%Ni; 6\%SO_4^{2-}/HM_{[17]}$ при 423-473 К приводит к значительному увеличению выхода изобутана (с 6 до 18% при 423К).

Полученные нами результаты индивидуального и совместного превращения н-бутана и н-гексана позволяют предположить сопряженный характер их превращения в указанных условиях.

Особенности превращения синтез-газа на катализаторах, содержащих наноразмерные частицы металлов

Куликова М.В., Кузьмин А.Е., Дементьева О.С.

ИНХС РАН, Москва

m_krylova@ips.ac.ru

Разработан принципиально новый подход к синтезу наноразмерных каталитических систем, активных в превращениях синтез-газа (СО и Н₂). Подход основан на проведении синтеза контакта *in situ* в углеводородной среде и позволяет получать наноразмерные (не более 500 нм) стабильные каталитические системы, не склонные к седиментации, что делает их перспективными для промышленной реализации в сларри-реакторах.

Наноразмерные Fe и Co контакты, приготовленные этим методом отличаются эффективностью в синтезе Фишера-Тропша: их удельная производительность в 2 и более раз превышает этот показатель для катализаторов, традиционно применяемых в сларри-реакторах. Конверсия СО на этих образцах составляет 85%, что существенно выше, чем конверсия СО на катализаторах, которые эксплуатируются в современных сларри-реакторах (не более 40%).

Предложенным методом были сформированы оригинальные Cu-Zn катализаторы, активные в синтезе метанола из СО и Н₂ в трехфазной системе. В присутствии этих систем была получена водометанольная смесь, содержащая до 98 мас.% метанола. Показана принципиальная возможность изменения направления реакции в сторону образования ДМЭ путем введения в наноразмерный Cu-Zn катализатор дегидратирующего компонента.

С применением статистического анализа выявлены корреляции количественных показателей магнитометрических измерений катализаторов и значений их активности в реакциях на основе СО и Н₂. Сопоставлены значения характеристических частот ИК-спектров наиболее активных контактов с результатами соответствующих расчетов *ab initio*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН №3.

Роль цеолита в получении жидких углеводородов из СО и Н₂ на композитном Со-катализаторе

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

¹*Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, Москва*

²*ООО «ИНФРА Технологии», Москва
sinevalv@tisnum.ru*

Эффективность технологии ХТЛ определяет стадия получения углеводородов из СО и Н₂ (синтез Фишера–Тропша) [1]. Совмещение катализатора синтеза Фишера–Тропша и цеолита в единой системе привело к созданию бифункциональных катализаторов, позволяющих в одну стадию получать из СО и Н₂ синтетическую нефть [2], не содержащую восков, ароматики и оксигенатов, избавляя от стадии гидропереработки, что делает технологию ХТЛ значительно более перспективной.

Исследованные в работе композитные катализаторы содержат мелкодисперсные порошки скелетного кобальта, активного в превращении синтез-газа, и цеолита, активного в превращениях углеводородов, а также металлический алюминий для организации теплоотвода и оксид алюминия как связующее [3].

Цель работы — определение вклада цеолита в активность многофункционального кобальтового катализатора и состав продуктов синтеза.

Основная роль цеолита в синтезе Фишера–Тропша на Со катализаторах — снижение среднего молекулярного веса углеводородов С₅₊ в результате крекинга на кислотных центрах. При этом на цеолитах в Н-форме в составе продуктов реакции увеличивается доля изопарафинов, изоолефинов и н-олефинов. Суммарный состав продуктов синтеза зависит от типа цеолита (т.е. системы и размера каналов и полостей) и его кислотности, причем доступность кислотных центров для углеводородов-продуктов синтеза Фишера–Тропша важнее их силы. Кроме того, введение цеолита в состав композитного катализатора синтеза Фишера–Тропша приводит к росту производительности катализатора и снижает скорость его деактивации.

Литература:

- [1] Greener Fischer–Tropsch Processes. Weinheim Wiley–VCH, 2013. P. 372.
- [2] *Espinosa G., Domínguez J.M. et al // Catal. Today. 2011. V.166, P.47.*
- [3] *Мордкович В.З., Синева Л.В. и др. // Пат. 2405625 РФ 2010.*

Новая нефтеполимерная смола на основе изопрена. Синтез, строение и практическое применение

Розенцвет В.А.¹, Козлов В.Г.¹, Борейко Н.П.², Курлянд С.К.²

¹*Институт экологии Волжского бассейна РАН, Тольятти*

²*ФГУП «НИИСК им. С.В. Лебедева», Санкт-Петербург
rozentsvet@mail.ru*

Низкомолекулярные полимеры изопрена, производимые методом анионной полимеризации, являются эффективными пластификаторами резиновых смесей при производстве шин и резинотехнических изделий. Установлено, что низкомолекулярные полимеры изопрена, синтезированные методом катионной полимеризации под действием каталитических систем на основе $AlCl_3$, $TiCl_4$, $BF_3 \cdot OEt_2$, $ZnCl_2$ или $VOCl_3$, также могут являться перспективными пластификаторами резиновых смесей и пленкообразующими полимерами [1, 2].

Синтезированный полиизопрен представляет собой бесцветную твердую смолу с температурой начала разложения 300-320°C. Полимер полностью растворим в алифатических, ароматических и хлорсодержащих растворителях. Раствор полиизопрена, нанесенный тонким слоем на стеклянную пластину, образует твердые и прочные пленки покрытия за 3-4 часа при температуре 20°C (физическое высыхание). Проведена наработка опытной партии катионного полиизопрена, которая была испытана в качестве пластификатора резиновых смесей для боковины легковых радиальных шин. Вулканизаты резиновых смесей, полученных с использованием в качестве пластификатора «катионного» полиизопрена, обладают существенно более высокими показателями динамической выносливости при многократном растяжении по сравнению с контрольными вулканизатами.

Литература:

- [1] *Розенцвет В.А., Козлов В.Г., Монаков Ю.Б. // Катионная полимеризация сопряженных диенов. 2011. Москва. Наука. 239 с.*
[2] *Rozentsvet V.A. et al. // Polymer International. 2013. V.62. P.817*

Новые металлополимерные смешанные катализаторы для получения бимодального полиэтилена

Седов И.В.^{1,2}, Злобинский Ю.И.¹, Иванюк А.В.³, Сметанников О.В.³
Федоров Д.П.^{1,2}

¹*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

²*Факультет фундаментальной физико-химической инженерии МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва*

³*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва
isedov@icp.ac.ru*

Полиэтилен с бимодальным молекулярно-массовым распределением, низкомолекулярная часть которого представляет линейный кристаллический полимер и имеет ламеллярную структуру, а высокомолекулярная часть за счет высокого содержания разветвлений («инверсное» распределение звеньев сомономера по молекулярной массе) характеризуются высокой устойчивостью к развитию дефектов и трещин в изделиях, что делает их пригодными для производства различных трубопроводов, в том числе эксплуатирующихся под высоким давлением. Одним из известных и наименее трудоемких и энергоемких способов получения бимодального ПЭ является способ «реакторного смешения», позволяющий на стадии полимеризации использовать для получения продуктов с хорошими реологическими свойствами смеси моноцентровых катализаторов (МЦК) или комбинацию МЦК и классического титан-магниевого катализатора.

Нами получены оригинальные биметаллические катализаторы на основе металлоорганических полимерных соединений циркония и ТМНК и бисиминопиридилного комплекса железа и ТМНК, определены кинетические закономерности полимеризации этилена под действием индивидуальных каталитических систем и их комбинаций, и продемонстрированы возможности одновременной активации компонентов биметаллических катализаторов одним активатором. Полученные полимеры охарактеризованы комплексом физико-химических методов.

Одностадийный гидрокрекинг растительного масла в присутствии бифункциональных катализаторов на основе боратсодержащих оксидных носителей

Лавренов А.В., Чумаченко Ю.А., Булучевский Е.А.

*ИППУ СО РАН, Омск
lavr@ihcp.ru*

Гидрокрекинг масложирового сырья является востребованной технологией получения компонентов дизельных топлив с улучшенными экологическими и эксплуатационными свойствами.

Основные задачи данной работы состояли в изучении влияния природы нанесенного компонента (Pt, Pd, NiO, CoO, MoO₃, WO₃) и оксидного носителя (γ -Al₂O₃, ZrO₂, B₂O₃-Al₂O₃, B₂O₃-ZrO₂) на свойства бифункциональных катализаторов гидрокрекинга растительного масла, оптимизации параметров процесса и оценке стабильности каталитического действия.

Установлено, что катализаторы, содержащие Pt, Pd, NiO и CoO, обеспечивают полную гидродеоксигенацию масла. Основными реакциями удаления кислорода на Pt и Pd системах являются декарбоксилирование и гидродекарбонилирование. Катализаторы, содержащие CoO и NiO, активно ведут реакции гидрирования/дегидратации и метанирования. С увеличением общей кислотности носителей в дизельной фракции повышается доля изоалканов.

Ввиду простоты приготовления и доступности в качестве наиболее перспективного для практического применения выбран катализатор на основе боратсодержащего оксида алюминия. Для данного катализатора предложена схема основных превращений растительного масла в условиях одностадийного гидрокрекинга, протекающих с участием металлических и кислотных центров. Наблюдаемая в течение 100 часов дезактивация катализатора объясняется снижением дисперсности платины в гидротермальных условиях и блокировкой его кислотных центров полиеновыми соединениями.

СЗ УД-30

Влияние каталитических условий на показатели процесса гидроалкилирования бензола ацетоном

Шуткина О.В.¹, Пономарева О.А.^{1,2}, Иванова И.И.^{1,2}

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

²*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Москва
olga.shutkina@gmail.com*

Ацетон образуется в качестве побочного продукта производства фенола кумольным способом, а также при синтезе биобутанола. Решением проблемы утилизации маловостребованного ацетона может стать использование ацетона путем его рецикла в кумольной схеме получения фенола. При этом в качестве алкилирующего агента при синтезе кумола предлагается использовать ацетон вместо традиционного пропилена.

В работе изучено влияние температуры в интервале 100-230 °С, давления в интервале 0,1-3 МПа, состава реакционного сырья в интервале мольного соотношения $C_6H_6/C_3H_6O = 1-9$ на показатели процесса восстановительного алкилирования бензола ацетоном на бифункциональном катализаторе $11Cu/SiO_2$ -BEA при использовании реактора проточного типа.

Установлены параметры проведения процесса гидроалкилирования бензола ацетоном, обеспечивающие селективность по целевым продуктам 97% при 98% конверсии ацетона.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Российской академии наук (программа № 27) и программы «У.М.Н.И.К.».

Наноструктурированные катализаторы конверсии метанола

Ахмедова Р.Г., Бабаева Ф.А., Ибрагимов Х.Д., Багирзаде Н.Р.,
Кольчикова И.В., Ибрагимова З.М.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева
НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан
feridan@rambler.ru*

В последние годы, особое внимание уделяется разработке новых бифункциональных катализаторов для процесса получения низших олефинов из метанола. Исследования проводились в направлении получения низкомолекулярных олефинов C_2-C_4 из метанола через ДМЭ на лабораторной атмосферной установке проточного типа с участием алюмооксидных, цеолитсодержащих катализаторов и их смесей, проявляющих высокую активность в данной реакции ($t=250-450$ °С, $V=1-3$ ч⁻¹). Синтез исследуемых наноструктурированных катализаторов проводили методом пиролитического газофазного осаждения на CVD в токе аргона ($t = 850$ °С, $\tau = 4$ ч.). Найдены оптимальные условия проведения опытов на подобранных каталитических системах, изучено влияние модифицирования на активность, зависимость выходов получаемых продуктов от температуры и скорости реакции. Продукты реакции анализировались на газовом хроматографе марки «AutoSystem XL» Perkin Elmer. С продолжительностью опыта активность катализатора не снижалась, выход ДМЭ достигал 98,42% при селективности 99,4%. Выход низших олефинов C_2-C_5 составлял 65 % при почти полной конверсии метанола.

Гомогенный процесс получения метилэтилкетона. Пилотные испытания

Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Матвеев К.И., Пармон В.Н.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
zhizh@catalysis.ru*

Нами разработан способ прямого каталитического окисления *n*-бутиленов в метилэтилкетон (МЭК) по реакции (1) в присутствии водного раствора Мо-V-фосфорной гетерополикислоты (ГПК) и комплекса Pd(II), селективность процесса достигает 98% [1].



Процесс (1), в котором ГПК в составе двухкомпонентной каталитической системы играет роль обратимо действующего окислителя, реализуется двухстадийно. На первой стадии комплекс Pd катализирует окисление *n*-C₄H₈ в МЭК ГП-кислотой при 60 °С, на второй стадии раствор катализатора регенерируется кислородом воздуха при 160-170 °С и P_{O₂}=3-4 атм. Специально для МЭК-процесса были разработаны модифицированные (некеггиновские) высокованадиевые растворы ГПК, обладающие повышенной термостойкостью.

Результаты изучения кинетики и механизма обеих стадий жидкофазного процесса окисления *n*-бутиленов кислородом [2-3] позволили разработать промышленную экологичную двухстадийную технологию синтеза МЭК, обеспечивающую производительность до 180 г МЭК/л_{кат}·ч.

Новый МЭК-процесс прошел опытно-промышленные испытания на пилотной установке, построенной фирмой «Синтез-Инжиниринг» (г. Дзержинск).

Литература:

- [1] Патент РФ № 2230612, 2004 / *Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф.*
- [2] *Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Матвеев К.И.* // Катализ в промышленности. 2005. № 5. С. 28-35.
- [3] *Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I.* // Applied catalysis. A: General. 319 (2007) 91-97.

Низкотемпературные катализаторы конверсии оксида углерода (II) улучшенной структуры

Дадаходжаев А.Т., Сайдахмедов Х.А., Умаров И.Ш.,
Ульбашева И.Б., Фарзутдинова Л.Р.

*ОАО «Максам-Чирчик», Чирчик
info@maxam-chirchiq.uz*

Катализатор конверсии СО марки НТК - 4 У, производимого на базе ОАО «Максам-Чирчик» имеет наилучшие физико-химические характеристики и потребность республики Узбекистан полностью обеспечивается безимпортной поставкой.

Недостатками катализатора является недостаточная термическая стабильность и высокая себестоимость из-за высокого содержания меди и цинка. Одним из путей улучшения катализатора является изменение структуры, способствующей увеличению удельной поверхности активных компонентов, вследствие чего появляется возможность снижения содержания цветного металла.

Катализатор синтезировали из азотнокислого раствора Cu/Zn, мольное соотношение Cu/Zn составляло 30/70 mol %. Установленные технологические параметры позволили получить незавершенную и неупорядоченную структуру. При ускоренном осаждении в осадке не успевает образовываться достаточно упорядоченная структура, наибольшей каталитической активностью обладают катализаторы, предшественниками которых являются гидрокарбонаты. Синтезированный катализатор имеет состав, % масс: CuO - 26,40, ZnO - 35,30, Cr₂O₃ - 10,50, Al₂O₃ - 18,6. Активность катализатора в процессе низкотемпературной конверсии СО составила выше 90 %.

Каталитическое гидрирование ароматических нитросоединений с использованием наночастиц палладия, стабилизированных трифенилфосфином на углеродных и оксидных носителях

Еременко Н.К.¹, Образцова И.И.¹, Еременко А.Н.¹, Сименюк Г.Ю.¹,
Подъячева О.Ю.², Исмагилов З.Р.^{1,2}

¹*Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
Кемерово*

²*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
iccms_id@rambler.ru*

Одним из актуальных направлений современного материаловедения является синтез и исследование стабилизированных наночастиц благородных металлов, используемых в качестве высокоэффективных и селективных катализаторов гидрирования [1] ароматических нитросоединений (АН) в соответствующие амины. В работе синтезированы наноразмерные частицы палладия на различных носителях (4% Pd/C – 20-25 нм; 2%Pd/УНВ – 1.5-2 нм и др.) и исследованы их каталитические свойства в реакции гидрирования АН молекулярным водородом при атмосферном давлении и температуре 20-40°C. В качестве носителей использовали, активированный уголь, наноалмаз, углеродные нановолокна (УНВ) [2], оксиды металлов и др.

Для нанесенных палладиевых катализаторов значительное (для Pd/MgO – в 20 раз, Pd/ZnO – в 48 раз) увеличение удельной каталитической активности наблюдается при содержании палладия 0,1% для исследованных носителей, по сравнению с катализаторами, содержащими 4% Pd, тем самым демонстрируя размерный эффект.

Наиболее перспективным является использование носителей со структурированной поверхностью, например, УНВ, на которых Pd дополнительно модифицирован фосфорсодержащими лигандами, для получения наночастиц палладия 1.5- 2 нм (ПЭМ и др.) и их стабилизации. Полученные катализаторы показывают высокую селективность в реакции гидрирования нитросоединений и по активности превосходят известные катализаторы Pd/C [3] в 6-8 раз.

[1] Образцова И.И., Еременко Н.К., Велякина Ю.Н. Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 422-427.

[2] O.A. Stonkus, L.S. Kibis, O.Yu. Podyacheva, E.M. Slavinskaya, V.I.Zaikovskii, Z.R. Ismagilov, Noskov A.S., A.I. Boronin, ChemCatChem, DOI: 10.1002/cctc.201402108

[3] Козлов А.И., Збарский В.Л. Российский химический журнал. 2006. № 3. С. 131-138.

Взаимное влияние S-, N- и O-содержащих гетероатомных соединений в процессе гидроочистки на $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах

Сальников В.А., Коклюхин А.С., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.

*Самарский государственный технический университет, Самара
Victor.salnikov89@gmail.com*

Ранее [1] было показано, что катализаторы гидроочистки, полученные на основе гетерополисоединений (ГПС) структуры Андерсона $\text{XMo}_6\text{ГПС}$, содержат активные центры, имеющие высокую частоту оборотов в реакциях гидрирования и гидрообессеривания (ГДС).

Целью работы являлось исследование взаимного влияния S-, N- и O-содержащих гетероатомных соединений в процессе совместной гидроочистки на $\text{Co}(\text{Ni})\text{Mo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторах, полученных с использованием $\text{XMo}_6\text{ГПС}$.

Эксперименты проводили в условиях проточной установки, используя индивидуальные гетероатомные и ароматические соединения (гваякол, додекановая кислота, дибензотиофен (ДБТ), хинолин и нафталин) и их смеси с различными концентрациями.

Установлено, что гваякол оказывает большее ингибирование реакции ГДС ДБТ на $\text{NiMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, а додекановая кислота – на $\text{CoMo}_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторе.

Эксперименты с реальным сырьем позволили сделать вывод, что NiMo катализатор более активен в процессе совместной гидроочистки растительных масел и нефтяных фракций, а CoMo – бιονефти и нефтяных фракций.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-97079.

Литература:

[1] P.A. Nikulshin et al. / Journal of Catalysis 312 (2014) 152–169

**Нанокатализаторы для каталитической
и фотокаталитической очистки воздуха
от токсичных газов в бытовых помещениях**

Вершинин Н.Н., Бакаев В.А., Балихин И.Л., Ефимов О.Н.,
Кабачков Е.Н., Торбов В.Н., Куркин Е.Н.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем химической физики Российской академии
наук (ИПХФ РАН), Черноголовка
vernik@icp.ac.ru*

Наиболее эффективным методом очистки воздуха в бытовых и медицинских помещениях является фотокаталитический метод очистки воздуха [1]. Но коммерческие фотокаталитические очистители воздуха на чистом диоксиде титана неэффективно очищают воздух от СО. Ранее нами найдено [2,3,4], что детонационные наноалмазы и наноразмерный карбид кремния перспективны для применения в катализаторах окисления СО. В данной работе проведено исследование каталитических и фотокаталитических свойств нанокатализатора на основе диоксида титана, наноалмаза и карбида кремния, включающих кластеры платины и/или палладия. Исследовано каталитическое и фотокаталитическое окисление монооксида углерода, этилового спирта, ацетона и формальдегида на катализаторе, нанесенном на стеклянные пористые подложки, при комнатной температуре в области малых концентраций токсичных газов (менее 100 мг/м^3), характерных для бытовых и офисных помещений. Для синтеза катализаторов использовали детонационный наноалмаз с размером частиц 4-6 нм, плазмохимический кубический карбид кремния с размером частиц 8-13 нм и диоксид титана с размером кристаллитов 5-9 нм. Синтез катализатора осуществляли по методике аналогичной той, которая описана нами ранее [2,3,4]. Нанокатализатор обладает более высокой каталитической активностью (выше в несколько раз) в реакции окисления СО при

комнатной температуре, по сравнению с диоксидом титана, содержащим кластеры платины и/или палладия. По-видимому, это связано с формированием на поверхности наночастиц сверхтонких (0,4-0,8 нм) плоских кластеров каталитического металла в присутствии наноалмаза и наноразмерного карбида кремния, обладающих высоким количеством поверхностных атомов, а значит и высокой каталитической активностью в реакции окисления СО при комнатной температуре. Проведены лабораторные испытания нанокатализаторов в фотокаталитических очистителях воздуха, выпускаемых ООО «ТИОКРАФТ» (г. Черноголовка).

Литература:

[1] Photocatalytic equipment with nitrogen-doped titanium dioxide for air cleaning and disinfecting/ E. N. Kabachkov, T. S. Le, Q. B. Ngo, V. D. Nguyen, H. C. Nguyen, T. H. Dao, X. T. Tran, and I. L. Balikhin //Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol, 2014, 5, 015017.

[2] Катализатор и способ его получения/ Н. Н. Вершинин, О.Н. Ефимов// Патент РФ на изобретение № 2348090 от 27.02.2009.

[3] Нанокатализатор и способ его получения/ Н. Н. Вершинин, О.Н. Ефимов, В.А. Бакаев, И.И. Коробов// Патент РФ на изобретение № 2411994 от 20.02.2011 г.

[4] Detonation nanodiamonds as catalyst supports/N.N. Vershinin, O.N. Efimov, V.A. Bakaev, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova, A.A. Sitnikova, A.Ya. Vul//Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 19: 1, 63-68, 2011.

Углекислотный и паровой риформинг метана и продуктов ферментации на пористых керамических Ni-Co-содержащих мембранах

Федотов А.С.¹, Цодиков М.В.¹, Антонов Д.О.¹, Уваров В.И.²

¹*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева
Российской академии наук, Москва*

²*Институт структурной макрокинетики и проблем
материаловедения Российской академии наук, Черноголовка
alexey.fedotov@ips.ac.ru*

Изучены закономерности протекания процессов углекислотного и парового риформинга метана и продуктов ферментации на пористых керамических Ni(Al)-Co-содержащих мембранах.

Обнаружен неаддитивный эффект возрастания каталитической активности на Ni-Co₃O₄ (50-50%_{масс.}) мембране. Удельная производительность по синтез-газу H₂/CO=1 этого образца достигает 90000 л/ч·дм³, что в ~4 раза выше по сравнению со 100%-ыми Ni и Co мембранами и в ~20 раз больше по сравнению с Ni-Co₃O₄ (50-50%_{масс.}) катализатором, нанесённым на пористую Al₂O₃ мембрану. Показано, что активность по синтез-газу (в ~5 раз) и селективность по водороду (на ~20%) выше на мембране, чем на гранулированном катализаторе того же состава, что указывает на большую эффективность процесса в мембранном режиме, чем в традиционном. Установлено, что модификация Ni-Co₃O₄ мембран Se- катализатором увеличивает их активность в ~1,5 раза. Последовательность протекания реакций в изучаемых процессах установлена методом термогравиметрии. Изучены фазовые превращения компонентов материала в ходе синтеза мембран, обнаружены наноразмерные (10-50 нм) каталитически активные частицы сплава Ni-Co, распределенные на поверхности сегрегированных частиц Al₂O₃.

Разработан гибридный реактор на основе керамического конвертера, совмещённого с Pd-содержащей мембраной для совместного получения синтез-газа и ультрачистого водорода в процессах риформинга метана и продуктов ферментации.

Мембранный каталитический реактор. Режимы работы, кинетический эксперимент

Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В.

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

Каталитические реакторы (КР) с мембранными катализаторами (МК) давно считаются перспективными аппаратами для промышленного освоения (рис.1). Рассматривая МК, как один из видов гетерогенных катализаторов, предложено применять к ним традиционные подходы, методы получения и анализа и. В МР, варьируя подачу исходных веществ через разные штуцеры, можно организовать три основных режима работы: экстрактор, контактор и дистрибьютор. Используя МК на основе Mo_2C , в режимах контактора и дистрибьютора изучена кинетика углекислотной конверсии метана в интервале температур 760-850 °С.

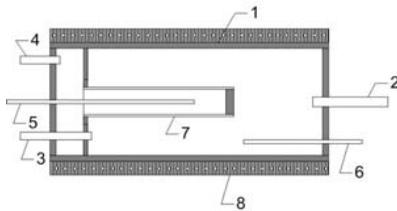


Рис.1. Принципиальная схема реактора с мембранным катализатором: 1 – корпус реактора; 2-4 – штуцеры; 5,6 – термопарные чехлы; 7 – мембранный катализатор; 8 – печь сопротивления.

Сопоставляя результаты, полученные в мембранном и традиционном реакторах, можно заключить, что при прочих равных условиях активность МК в режиме контактора примерно на порядок превосходит его активность в измельченном состоянии. Наблюдаемое превосходство МР обусловлено снижением диффузионного сопротивления, связанным с устройством катализатора и режимом работы КР. Применение режима дистрибьютора позволяет увеличить мольное соотношение H_2/CO по сравнению с режимом контактора, благодаря подавлению побочной реакции гидрирования CO_2 .

Дегидрирование углеводов с использованием микроволнового излучения

Петрова Е.М., Юнусова Л.М., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г.

*¹Казанский национальный исследовательский технологический университет, Институт полимеров, кафедра технологии синтетического каучука, Казань
ууу.petrova@yandex.ru*

Изопрен используется в производстве синтетического изопренового каучука, бутилкаучука, новых видов сополимерных каучуков и т.д. Одним из промышленных способов получения изопрена является двухстадийное дегидрирование изопентана, при этом изопентан дегидрируют в метилбутены, которые далее дегидрируют в изопрен. Вторую стадию проводят при высоких температурах на саморегенерирующихся железооксидных катализаторах с использованием большого количества водяного пара [1].

Ранее было установлено, что использование водяного пара, полученного из воды, подвергнутой физическим воздействиям (микроволновое излучение (МВИ), ультразвуковое воздействие, акустика) интенсифицирует аналогичный процесс – получение стирола дегидрированием этилбензола [2].

Применение МВИ в процессе дегидрирования метилбутенов на катализаторе КД-1 (оксиды железа, калия, церия и др.) позволяет повысить конверсию на 5-7 %.

Литература:

- [1] Платэ Н.А. Основы химии и технологии мономеров: Учеб. пособие / Н.А. Платэ, Е.В. Сливинский. – М.:Наука, 2002. – 696 с.
- [2] Л.М. Юнусова. Дегидрирование этилбензола в присутствии водяного пара, полученного из воды, подвергнутой непрерывной и периодической активации // автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук, Казань, 2011.

Региоселективность в реакции окисления фенола закисью азота

Иванов Д.П., Пирютко Л.В., Панов Г.И.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
divan@catalysis.ru*

Газофазное окисление фенола закисью азота на цеолитных катализаторах может представлять интерес не только как фундаментальная задача [1], но и как альтернативный способ получения дигидроксибензолов (ДГБ) [2]. Ранее было показано [3], что реакция идет с высокой селективностью по ДГБ (86%). Окисление фенола с помощью N_2O приводит к образованию всех трех изомеров дигидроксибензолов. Найден катализатор, обеспечивающий хорошую стабильность при достаточно высокой суммарной производительности по ДГБ (1.7 ммол/г ч).

В рамках существующих представлений о механизме реакции эффективность катализаторов связана с присутствием, так называемых α -центров, которые формируются из атомов примесного или специально введенного железа при высокотемпературной активации (ТПО) цеолита. К сожалению, в цеолитах невозможно создание строго одного типа активных центров. ТПО неизбежно приводит к изменению количества кислотных центров. В данной работе показано как влияет концентрация Бренstedовских кислотных центров (БКЦ) на поверхности катализатора на селективность по отдельным изомерам ДГБ. Показано, что увеличение температуры ТПО в диапазоне 550-750 °С сопровождается 5-кратным падением концентрации БКЦ, уменьшением соотношения гидрохинон/пирокатехин и степени коксообразования.

Литература:

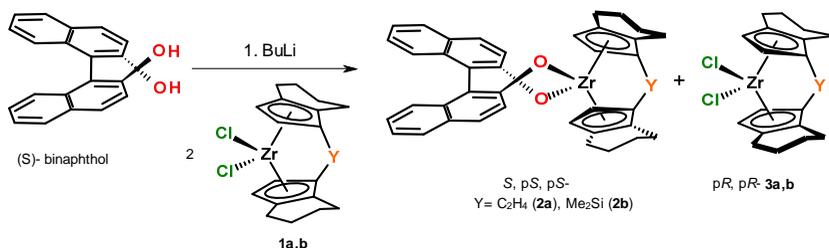
- [1] *A.Costine, T. O'Sullivan, B.K.Hodnett // Catal. Today, 2005, 99, P 199.*
- [2] *D.P.Ivanov, V.I.Sobolev, L.V.Pirutko, G.I.Panov // Adv.Synth.Catal, 2002, 344, P. 986.*
- [3] *D.P.Ivanov, L.V.Pirutko, G.I.Panov // Appl.Catal. A, 2012, 415, P. 10.*

Асимметрическое карбо- и циклоалюминирование алкенов, катализируемое энантиомерно чистыми анса-комплексами Zr

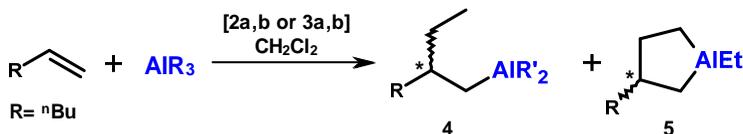
Ковязин П.В., Парфенова Л.В., Халилов Л.М., Джемилов У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа
kpv38@mail.ru

С целью разработки каталитических энантиоселективных методов функционализации алкенов с помощью алюминийорганических соединений (АОС) нами исследовано каталитическое действие энантиомерно чистых анса-цикноноценов (**2a,b,3a,b**) в реакциях AlR_3 с олефинами. Энантиомерно чистые анса-комплексы Zr (**2a,b,3a,b**) получены в реакции рацемических смесей *rac*-комплексов (**1a,b**) с (*S*)-2,2'-литийбинафтолатом.



Полученные энантиомерно чистые анса-комплексы впервые были испытаны в качестве катализаторов реакции AlR_3 ($R = \text{Me, Et}$) с 1-алкенами. Конверсия олефина в присутствии 2 мол.% **2a,b** или **3a,b** в дихлорметане составила 60-90% за 24 ч. с выходом продуктов карбоалюминирования (**4**) до 65% и энантиомерной чистотой ~50%е. В реакции 1-гексена с $AlEt_3$ наблюдали образование циклических АОС (**5**) с выходом 20-30% и 8-12%е.



Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №12-03-00363а).

**Поведение $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$
катализаторов в процессе гидроочистки смеси
дизельных фракций с рапсовым маслом**

Власова Е.Н.^{1,2}, Делий И.В.^{1,2,3}, Александров П.В.¹, Бухтияров А.В.^{1,2},
Герасимов Е.Ю.^{1,2}, Нуждин А.Л.¹, Алешина Г.И.¹, Бухтиярова Г.А.¹

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа, Новосибирск*

³*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
gab@catalysis.ru

Переработка триглицеридов в смеси с дизельными фракциями (ДФ) является одним из перспективных способов получения гриндизеля. Целью работы является исследование влияния добавок рапсового масла (РМ) на каталитические свойства $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях гидрообессеривания (ГДС) и гидродеазотирования (ГДА) прямогонной ДФ.

Катализаторы готовили методом пропитки; для исследования катализаторов использовали методы химического анализа, ПЭМ, РФЭС, РФА. Каталитические свойства изучали в проточном реакторе (Т: 340-360°C, Р: 3.5-7.0 МПа, $\text{H}_2/\text{сырье}$: 300-1000 nm^3/m^3 , объемная скорость: 1-2 час^{-1}), контролируя содержание серы, азота, кислорода и ароматических углеводородов в продуктах реакции.

Установлено, что добавки РМ (5, 10 и 15 масс.%) приводят к снижению активности $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов в реакциях ГДА и ГДС, в то время как активность $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов практически не изменяется. Предпринята попытка объяснить различие в поведении катализаторов, принимая во внимание экспериментальные данные о влиянии молекул воды и оксидов углерода (наиболее вероятных ингибиторов реакций ГДС и ГДА), и теоретических представлений о строении активной фазы сульфидных $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова при поддержке РФФИ, проект № 11-03-00611-а.

Влияние каталитически активных материалов на окислительную конверсию метана в синтез-газ в горелочных устройствах на основе объемных проницаемых матриц

Шаповалова О.В., Синев М.Ю., Арутюнов В.С., Шмелев В.М.

*Институт химической физики им.Н.Н. Семенова РАН, Москва
shapovalova.oksana@gmail.com*

В работе [1] описаны горелочные устройства (ГУ) на основе объемных проницаемых матриц (ОПМ), позволяющие максимально использовать тепло реакции, что открывает принципиально новые возможности для создания эффективных процессов газохимии.

Нами изучено беспламенное горение метано-воздушных смесей, стабилизированное поверхностью ОПМ для установления влияния материала матрицы на стабилизации процесса и селективность. Эксперименты проведены на установках, позволяющих в широком диапазоне варьировать и контролировать параметры процесса.

Показано, что концентрационные пределы устойчивого горения могут быть существенно расширены за счет применения ОПМ с каталитически активной поверхностью. Хотя наиболее активные матрицы (с нанесенными Pt и Pd) резко расширяют пределы горения, при этом протекает в основном глубокое окисление.

Менее активные Ni-содержащие катализаторы обеспечивают более высокие селективности и выход CO и H₂. При этом отсутствует прямая корреляция между каталитическими свойствами материалов, определенными в традиционном микрореакторе, и их поведением при конверсии метана в ГУ. Данный эффект объяснен тем, что основная конверсия метана происходит в узкой зоне газовой фазы вблизи поверхности твердой матрицы; при этом все компоненты реагирующей смеси (включая атомы и радикалы) взаимодействуют с активной поверхностью. Именно эти процессы ведут к образованию целевых продуктов с высокой селективностью.

Литература:

[1] Арутюнов В.С., Шмелев В.М., Лобанов И.Н., Политенкова Г.Г.// Теоретические основы химической технологии. 2010. № 1. С. 21-30

Изучение адсорбционных и каталитических свойств метана на алюмоплатиновых катализаторах и их механических смесях с цеолитом типа ZSM-5

Голинский Д.В., Пашков В.В., Останина Н. В., Удрас И.Е., Белый А.С.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
goldim@ihcp.oscsbras.ru*

Метан в настоящее время рассматривается как один из главных потенциальных источников для химической промышленности. Вместе с тем его молекула является наиболее термодинамически стабильной для активации. К настоящему времени опубликовано ряд статей, в которых изучено превращение метана совместно с углеводородами C_3-C_6 на цеолитах типа ZSM-5 и ZSM-11 модифицированных различными металлами.

В данной работе изучена способность метана адсорбироваться на алюмоплатиновых катализаторах, а также показана его каталитическая активность в реакциях совместного превращения с пентаном и деканом. Установлено, что метан начинает адсорбироваться при температуре 400 °С. С ростом температуры до 550 °С количество адсорбированного метана значительно увеличивается. При этом адсорбция носит диссоциативный характер т.к. в реакционной среде появляется водород. Кроме того, на поверхности катализатора обнаруживаются значительные количества углерода. Введение пентана при $T=550$ °С способствует образованию в продуктах реакции ароматических углеводородов, что указывает на высокую реакционную способность хемосорбированного метана. Для реакции совместного превращения метана и декана на механических смесях с цеолитом типа ZSM-5 также наблюдаются довольно высокие значения степени превращения метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 13-03-01068

Формирование наноразмерных железо и кобальтсодержащих катализаторов синтеза Фишера-Тропша *in situ* в реакционной среде

Чудакова М.В., Дементьева О.С., Куликова М.В.

*ИНХС РАН, Москва
chudakova@ips.ac.ru*

Наиболее перспективной технологией получения жидких углеводородов из нефтяного сырья в настоящее время считается синтез Фишера-Тропша в трехфазной системе (сларри-реактор). В данной работе предложен принципиально новый оригинальный подход к синтезу наноразмерных каталитических суспензий, не склонных к седиментации, и активных в синтезе Фишера-Тропша в условиях трехфазной системы. Каталитические суспензии формируют непосредственно в дисперсионной среде (парафин C₁₉-C₃₁) различными методами: капельным термолизом прекурсора активного металла в токе инертного газа, флеш-пиролизом раствора прекурсора активного металла в реакционной зоне и термолизом эмульсий типа «вода в масле».

Установлено, что и Fe- и Co-содержащие наноразмерные (не более 600 нм) контакты, приготовленные разработанными методами, проявили высокую активность в синтезе Фишера-Тропша. Установлено, что на размер и, как следствие, на каталитическую активность частиц Fe- и Co-содержащих суспензий влияют такие факторы как: метод приготовления суспензии, природа прекурсора, содержание и концентрация активного металла, температура и длительность термолиза, природа и содержание ПАВ и pH раствора прекурсора.

Важно отметить, что наноразмерные Co-содержащие катализаторы, синтезированные методом капельного термолиза, проявляли ряд необычных свойств: при активации контактов водородом интенсивно протекал гидрокрекинг дисперсионной среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы РАН №3

Активность наноструктурированных перовскитоподобных ферритов гадолиния и стронция в каталитическом гидрировании СО

Шешко Т.Ф.¹, Серов Ю.М.¹, Дементьева М.В.¹, Числова И.В.²,
Зверева И.А.²

¹*Российский университет дружбы народов, Москва*
²*Санкт-Петербургский государственный университет,*
Санкт-Петербург
sheshko_tf@pfur.ru

Исследованы каталитические свойства в гидрировании монооксида углерода перовскитоподобных ферритов $GdFeO_3$, $SrFeO_{3+x}$, $GdSrFeO_4$, $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$, которые относятся к фазам Раддлсдена—Поппера ($A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, $n=1,2,3,\dots,\infty$) и построены по блочному принципу.

Основными продуктами в гидрировании СО являлись углеводороды C1-C4, селективность по олефинам (C_2H_4 и C_3H_6) при 673K составляла 30-45%. Каталитическая активность ферритов (W_i - моль/час* $\Gamma_{кат}$) и селективность по олефинам в гидрировании СО увеличивалась в ряду $SrFeO_{(3-x)}$, $GdSrFeO_4$, $Gd_{2-x}Sr_{1+x}Fe_2O_7$, $GdFeO_3$, т.е. наблюдалась корреляция с $n=1,2,3,\dots,\infty$. Активность образцов, полученных по золь-гель методике была несколько выше активности систем, синтезированных по керамической. Комплексом рентгенографических и спектральных методов исследования установлено, что ферриты, синтезированные по керамической технологии находятся в субмикрористаллическом, а по золь-гель методике – в нанокристаллическом состоянии и в гетеровалентном в отношении атомов железа с кислородными вакансиями (Fe^{+3} и Fe^{+4}). Гетеровалентное состояние железа, вероятно, благоприятно для формирования на поверхности активного атомарного водорода, и активации СО, приводящее к образованию C^* и CN_x -радикалов.

Производительность катализаторов не снижалась в течение 30ч, зауглероживание поверхности не обнаружено.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 14-03-00940 А).

Получение и конверсия оксигенатов на молибденсульфидных катализаторах

Дорохов В.С., Елисеев, О.Л., Коган В.М.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук, Москва
viktor.s.dorokhov@yandex.ru*

Каталитические системы на основе сульфида молибдена, модифицированного щелочным металлом, перспективны для получения спиртов из СО и Н₂. Цель представленной работы заключается в изучении структуры и механизма действия активных центров MoS₂-катализаторов в реакции синтеза оксигенатов.

В результате структурных и каталитических исследований показано, что щелочной металл образует единую фазу с сульфидом молибдена и существенно изменяет его структуру. Введение калия существенно модифицирует морфологию кристаллитов MoS₂, увеличивая среднее число слоёв и средний линейный размер кристаллитов. Сделано предположение, что образование спиртов и углеводородов из СО и Н₂ обусловлено формированием активных центров, содержащих калий, в активной фазе (Со)MoS-катализатора. Предложен механизм образования спиртов на сульфидных KCoMoS-катализаторах из синтез-газа [1].

Для изучения механизма работы активных центров катализатора была проведена серия опытов по конверсии спирта в средах различных газов. Установлено, что на KCoMoS-катализаторе спирт может диспропорционировать с образованием олефинов, алканов, альдегидов, кислот, которые вступают в побочные реакции конденсации, этерификации и декарбоксилирования. Эти результаты открывают возможность использования сульфида молибдена в качестве катализатора синтеза оксигенатов различных классов [1].

Благодарность. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 14-03-31769 мол_а. Литература:

[1] Коган В.М. и др. // Известия Академии наук. Серия химическая. 2014. № 2. С. 332.

Получение водородсодержащего газа путем воздействия СВЧ- излучения на органические субстраты

Константинов Г.И., Чистяков А.В., Курдюмов С.С.
Передерий М.А., Цодиков М.В.

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

konstantinov@ips.ac.ru

В настоящей работе представлены результаты по изучению закономерностей превращения нефтяных продуктов, таких как гудрон, пек, деасфальтизат, а также метана в присутствии пористых углеродных поглотителей СВЧ- энергии.

В ходе исследований были отобраны наиболее перспективные углеродные сорбенты (УС), обладающие наибольшей восприимчивостью к поглощению СВЧ- излучения.

Было установлено, что при воздействии СВЧ- излучения на УС в его порах генерируются нестационарные пробои, приводящие к генерированию плазмы.

При анализе газовых продуктов конверсии нефтяных остатков было установлено различие в механизмах реакции: при использовании СВЧ- энергии преобладает крекинг С-Н связей, в случае конвективного нагрева доминирует разрыв С-С связей.

Так же были проведены исследования по конверсии метана в условиях СВЧ- стимулирования. Была достигнута конверсия метан до 75 %. Так же было установлено, что конверсия метана зависит от концентрации газа- разбавителя (Аг) в исследуемых газовых смесях.

Высокоактивный катализатор изомеризации легких бензиновых фракций на основе сульфатированного оксида циркония

Уржунцев Г.А., Ечевский Г.В.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
urg@ngs.ru*

В процессе скелетной изомеризации н-гексана и промышленных легких бензиновых фракций исследованы каталитические свойства сульфатированного оксида циркония, модифицированного палладием – Pd-SZ, полученного путем терморазложения растворов аммиачно-карбонатных комплексов циркония в водной среде[1]. Показано, что разработанный метод приготовления позволяет синтезировать нанодисперсные катализаторы с высокими поверхностью и пористостью по сравнению с традиционными способами синтеза.

Показано, что каталитическая активность Pd-SZ в реакции скелетной изомеризации углеводородов н-гексана, и углеводородной фракции C₅-C₆ зависит от содержания сульфат-иона, поверхности катализатора, содержания алюмооксидного связующего. Разработан способ экструзионной грануляции SZ без связующего.

Сопоставление активности Pd-SZ, полученного методом терморазложения аммиачного комплекса триоксидцирконий-карбоната и известных из литературных данных [2] показателей промышленного катализатора LPY-100, разработанного фирмой UOP, позволяют сделать вывод о том, что разработанный нами катализатор в 4-5 раз превосходит по активности промышленный аналог. Его использование позволяет снизить температуру процесса изомеризации, по меньшей мере, до 120-130°C и получить дополнительное увеличение октанового числа изомеризата.

Литература:

[1] Уржунцев Г.А., Ечевский Г.В. Труды IV семинара "Молекулярный дизайн катализаторов в процессах переработки углеводородов и полимеризации", 13-16 апреля 2010, Листвянка.

[2] T Kimura, Development of Pt/SO₄²⁻/ZrO₂ catalyst for isomerization of light naphtha //Catalysis Today 81 (2003) -PP-57-63

Исследования совместного превращения бутана и гексана с использованием ^{13}C -бутана

Пашков В.В., Голинский Д.В., Удрас И.Е., Кроль О.В., Белый А.С.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск
pvv@ihcp.ru*

Выполнены экспериментальные исследования совместного превращения бутана и гексана в режиме идеального вытеснения с использованием полифункциональных катализаторов. Установлены кинетические параметры протекания реакций. При этом обнаружены эффекты конверсии бутана в высокомолекулярные соединения.

Оценки материального баланса процесса совместного превращения позволили установить, что в процессе протекают реакции изомеризации и ароматизации, при этом выход ароматических углеводородов C_{6+} на превращенный гексан превышает данные показатели для риформинга гексана. Конверсия бутана при совместном превращении может составлять до 26%, а увеличение выхода C_{6+} углеводородов до 11% мас.

Проведены исследования на стеклянной циркуляционной установке с использованием ^{13}C -бутана. Экспериментальные данные по эффектам совместного превращения смеси ^{13}C -бутана и гексана показали, что при: $P=400$ торр, $T=480^\circ\text{C}$ и соотношении $^{13}\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{C}_6\text{H}_{14} = 50/50$ (моль/моль), происходит значительное обогащение C_{6+} углеводородов ^{13}C углеродом. Причем, для ароматических углеводородов соотношение обогащения ^{13}C углеродом к расчетным теоретически возможным значениям составляет от 11 до 28 (% / % $\delta^{13}\text{C}/(\text{VPDB})$). Это, по нашему мнению, является доказательством встраивания фрагментов ^{13}C -бутана в состав образующих ароматических углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 13-03-01068

Селективная изомеризация линейных бутенов на современных макропористых сульфокатионитах

Востриков С.В., Нестерова Т.Н., Кондратьев О.И.
ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет», Самара
kinterm@samgtu.ru

Одним из востребованных продуктов нефтехимии в настоящее время являются бутены. Изобутилен применяется для получения высокооктановых добавок к топливу и в полимерной промышленности, а бутены-2 могут быть направлены на получение пропилена по реакции метатезиса. Данный путь использования бутенов-2 становится всё более актуальным в виду возрастающего спроса на пропилен как сырьё при получении полипропилена.

Ключевым вопросом реализации технологий изомеризации линейных бутенов является правильный подбор катализаторов, которые бы позволяют осуществлять процесс в оптимальных условиях.

Выполненный нами расчет показал, что изомеризацию линейных бутенов оптимально проводить при низких температурах (до 400 К) и до достижения в системе равновесных концентраций компонентов. При этом в системе «бутен-1, *цис*-, *транс*-бутен-2» преобладающим компонентом является *транс*-бутен-2.

В данной работе нами были оценены возможности современных сульфокатионитов различных марок в процессе изомеризации линейных бутенов. Эксперимент проводился в диапазоне температур 303-388 К в реакторе периодического действия.

В результате установлено, что сульфокатиониты являются эффективными и селективными катализаторами изомеризации линейных бутенов. Изомеризация протекает до достижения равновесного состава в системе «бутен-1, *цис*-, *транс*-бутен-2». При этом образование более термодинамически стабильного изобутилена не происходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО "СамГТУ" (код проекта: 1708).

Математическая модель процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена

Булучевский Е.А.^{1,2}, Лавренов А.В.¹, Сайфулина Л.Ф.¹

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

²Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
Омск

bulu@ihcp.oscsbras.ru

На сегодняшний день пропилен является одним из самых востребованных видов сырья для нефтехимического синтеза, поэтому наряду с традиционными способами его получения, такими как пиролиз бензиновых фракций, или глубокий каталитический крекинг вакуумных дистиллятов, в качестве источников пропилена всерьез рассматриваются методы его получения из других легких алкенов, основанные на реакциях метатезиса. В числе таких алкенов особое место занимает этилен, что обусловлено возможностью синтеза этого соединения из нефтяного сырья – по технологиям пиролиза этана, или дегидратации этанола, полученного биотехнологическими методами.

В настоящее время известны методы получения пропилена из этилена в одну стадию. Все они основаны на последовательном осуществлении на одном полифункциональном катализаторе реакций димеризации этилена, изомеризации образующегося бутена-1 в бутены-2 и метатезиса бутенов-2 с этиленом. В качестве катализаторов таких процессов в литературе рассмотрены системы NiO-Re₂O₇/Al₂O₃ [1], механическая смесь Co/SiO₂ и MoO_x/SiO₂ [2], а также катализаторы на основе мезопористых молекулярных сит типа MCM, модифицированных введением катионов никеля [3], и материалов типа SAPO [4].

В данной работе представлена математическая модель процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена на катализаторах, содержащих оксиды никеля (или палладия) и рения, нанесенные на носители B₂O₃-Al₂O₃ и SO₄²⁻/ZrO₂. Модель учитывает одновременное протекание в системе реакций олигомеризации этилена, позиционной изомеризации бутенов, метатезиса этилена и

С3 Удк-15

бутенов, а также побочные реакции олигомеризации и кросс-метатезиса.

С помощью кинетического анализа экспериментальных данных показано, что выход пропилена на исследуемых катализаторах определяется скоростью протекания реакции димеризации этилена, а стадии позиционной изомеризации бутена-1 и метатезиса бутенов-2 с этиленом являются термодинамически контролируруемыми. При этом основной вклад в образование побочных продуктов вносит реакция олигомеризации алкенов C_{3+} .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-12258 офи_м).

Литература:

- [1] Li Lu, Palcheva R. D., Jens K.-J. // Top. Catal. 2013, Vol. 56, P. 783–788.
- [2] Suzuki T. // React.Kinet.Catal.Lett. Vol. 90, No. 1, 61–68 (2007)
- [3] K. Ikeda et al. / Catalysis Communications 9 (2008) 106–110.
- [4] H. Oikawa et al. // Applied Catalysis A: General 312 (2006) 181–185.

Силикаты лантана как катализаторы окислительной конденсации метана

Харламова Т.С.

*Томский государственный университет, Томск
kharlamova83@gmail.com*

Окислительная конденсация метана (ОКМ) представляет собой привлекательный способ прямой переработки природного газа в ценные продукты нефтехимического синтеза. В недалеком будущем процесс ОКМ может оказаться конкурентоспособным с процессами получения этилена из нефти, особенно в регионах с относительно низкой стоимостью природного газа.

К настоящему времени накоплен большой объем данных по катализаторам и механизму ОКМ. Несмотря на большое количество изученных в ОКМ материалов, исследование катализаторов ОКМ продолжается. В этой связи *Zhang* с соавторами показали, что высокую каталитическую активность в ОКМ проявляет силикат лантана со структурой апатита (СЛА) $\text{La}_{9,33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ [1]. В нашей работе было показано, что изоморфное замещение кремния алюминием в структуре апатита, сопровождающееся изменением его стехиометрии в результате появления избыточных межузельных ионов кислорода в решетке, заметно повышает активность СЛА в реакции ОКМ [2].

В данной работе представлены результаты исследования влияния химического и фазового состава образцов на основе силикатов лантана на их каталитические свойства в реакции ОКМ. Показано, что образцы, содержащие наряду с фазой СЛА, фазу La_2SiO_5 , характеризуются более высокой активностью и селективностью по C_2 -углеводородам. При этом для модифицированных алюминием образцов в целом наблюдаются более высокие значения конверсии метана и селективности по этану и этилену.

Литература:

[1] *Zhang X.H., Yi X., Zhang J., et al* // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 10244

[2] *Харламова Т.С., Матвеев А.С. и др.* // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 3. С.1

Исследование влияния модифицирующих добавок на активность дисульфида молибдена в процессе гидроочистки дизельной фракции и реакциях гидрогенолиза модельных соединений

Федушак Т.А.¹, Уймин М.А.², Акимов А.С.¹, Морозов М.А.¹,
Восмериков А.В.¹, Петренко Т.В.¹

¹*Институт химии нефти СО РАН, Томск*

²*Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург*
taina@ipc.tsc.ru

Массивные сульфидные каталитические системы, которые традиционно содержат активный компонент, промотор и структурирующие добавки, обычно получают методом соосаждения соответствующих солей-прекурсоров. В данной работе приведены результаты по исследованию активности одно- и двухкомпонентных массивных каталитических систем, полученных в одну стадию, с привлечением метода механоактивации, в реакциях гидрогенолиза и гидродесульфирования.

Показано влияние условий механического диспергирования (инертная среда, воздух, вакуум), а также присутствия следовых количеств полярных жидкостей, на гидродесульферирующую способность собственно MoS₂. Выявлен оптимальный состав и условия (время механоактивации, среда) получения двухкомпонентной системы, который обеспечивает остаточное содержание серы на уровне 10 ppm. Приведены результаты, свидетельствующие о взаимной связи реализации гидрирующего или крекирующего маршрутов реакций и магнитных свойств катализаторов. Показано отсутствие уноса из сларри-реактора каталитической твердой фазы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект № 24, 44).

Гидрирование ароматических соединений на сульфидных Ni-W мезопористых катализаторах, содержащих нанокристаллиты цеолитов

Наранов Е.Р.¹, Максимов А.Л.^{1,2}, Караханов Э.А.¹

¹МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва
²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва
naranov@petrol.chem.msu.ru

В последнее время в мире наблюдается тенденция ужесточения требований, предъявляемых к качеству моторных топлив. Так, дизельное топливо класса 5 должно содержать не более 8 масс.% полиароматических соединений и не более 10 ppm серы. Наилучшие результаты по очистке дизельных фракций достигаются при использовании двухстадийных процессов гидродеароматизации [1]. При этом для получения компонентов дизельных топлив с высоким цетановым числом важным является протекание процессов дегидроциклизации образующихся нафтенов и нафтенароматических углеводородов.

В настоящей работе исследовалось повышение активности и селективности Ni-W катализаторов гидрирования в процессах дегидроциклизации образующихся продуктов оптимизацией структуры и кислотных свойств мезопористого носителя за счет введения нанокристаллитов цеолитов. Разработаны методики приготовления нанесенных NiS-WS₂ катализаторов, носителями которых служат композиции SBA-15/цеолит β и SBA-15/цеолит ZSM-5, содержащие мезопористый силикат SBA-15. Полученные катализаторы охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследований. Показано, что катализаторы типа NiS-WS₂/SBA-15/цеолит обладают высокой активностью в гидрировании модельных смесей в присутствии сернистых соединений. Установлено влияние кислотности носителя на гидрирующую активность катализатора. Проведены эксперименты по гидрированию как модельных смесей, так и дизельных фракций. Литература:

[1] Stanislaus A., Marafi A., Rana M.S.//Catalysis Today. 2010. V. 153. P. 1-68.

Мембранный каталитический реактор. Кинетическое моделирование углекислотной конверсии метана

Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., Скудин В.В.

*Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева, Москва
tvb_53@mail.ru*

Кинетический анализ каталитических процессов является необходимой составляющей разработки научных основ создания любых каталитических реакторов и, в том числе, мембранных. Отсутствие кинетических исследований в мембранных каталитических реакторах (МР) является одним из факторов, сдерживающих промышленное применение мембранного катализа.

Авторами доклада на примере углекислотной конверсии метана (УКМ) показано, что применение мембранного реактора в режиме контактора (МР-к) дает существенные преимущества перед другими типами аппаратов, выраженные в увеличении скорости процесса при прочих равных условиях (состав и содержание активного компонента, время контакта, температура проведения процесса).

Применение классического кинетического анализа к процессу УКМ в МР-к с мембранным катализатором показало его целесообразность. Он позволяет перейти к математическому моделированию процессов в МР и получить сведения, необходимые для его масштабирования и проектирования, сформулировать требования к мембранным катализаторам и на основании последних выбрать метод приготовления в соответствии с этими требованиями.

В предлагаемой авторами кинетической модели учитывались как прямая реакция УКМ, так и побочные. В исследовании были установлены порядки реакции УКМ по каждому из исходных веществ, влияние содержания активного компонента, времени контакта и температуры на состав реакционной массы. Установлены значения параметров, при которых модель адекватно описывает эксперимент.

Применение метода математического моделирования для повышения эффективности каталитических процессов риформинга и депарафинизации

Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Силко Г.Ю.,
Францина Е.В.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
belinskaya@tpu.ru*

Целью работы является повышение ресурсоэффективности установок риформинга бензинов и каталитической депарафинизации дизельных топлив методом математического моделирования.

Повышение ресурсоэффективности достигнуто за счет:

1. оптимизации технологического режима установки гидродепарафинизации;
2. вовлечения бензиновой фракции с установки гидродепарафинизации в переработку на установке каталитического риформинга бензинов.

Для достижения поставленной цели последовательно были выполнены следующие этапы моделирования: термодинамический анализ реакций процесса, составлена схема превращений углеводородов в ходе процесса, разработана кинетическая модель, оценены кинетические параметры модели. С применением разработанной модели процесса гидродепарафинизации определены оптимальные условия его проведения, а именно: температура 405 °С, расход ВСГ 37 000 м³/ч. При оптимальном режиме степень конверсии н-парафинов C₁₀–C₂₇ составит 70 %, н-парафинов C₅–C₉ 76 %, содержание и-парафинов в продукте увеличится на 38 %.

Результаты исследований позволяют повысить ресурсоэффективность процессов на 15–20 % за счет увеличения выхода бензиновой фракции процесса гидродепарафинизации и увеличения ресурса сырья процесса риформинга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ НШ-422.2014.8

С4 УД-02

Математические модели многокомпонентных процессов – промышленному катализу

Иванчина Э.Д., Шарова Е.С.

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск
ied@tpu.ru*

Основной путь разработки и внедрения математических моделей многокомпонентных каталитических процессов в промышленность - интеллектуальный. Сущность этого подхода заключается в том, что вся информация, о результатах функционирования установок и катализаторов накапливается в интеллектуальной системе, делаются выводы и даются рекомендации. Полнота реализации потенциала катализатора определяет ресурсо - и энергоэффективность всего производства в целом. Поиск оптимальных режимов должен осуществляться с применением стратегии системного анализа, метода математического Фундаментальной проблемой, возникающей при моделировании многокомпонентных процессов, является выбор нужного уровня детализации механизма реакций без потери чувствительности к углеводородному составу перерабатываемого сырья. Агрегирование углеводородов и по реакционной способности заключается в формировании реакционных серий. Внедрение программно-реализованных математических моделей процессов риформинга, изомеризации, дегидрирования и др. на промышленных установках обеспечило увеличение длительности межрегенерационных циклов на 20-30%.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ
НШ – 422.2014.8.

Технологические исследования катализаторов риформинга для построения кинетической модели процесса риформинга

Яблокова С.С.¹, Загоруйко А.Н.^{2,4,5}, Носков А.С.², Смоликов М.Д.^{1,3},
Белый А.С.^{1,3}

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

²*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

³*Омский государственный технический университет, Омск*

⁴*Томский политехнический университет, Томск*

⁵*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
sveta@ihcp.ru

Каталитический риформинг бензиновых фракций является одним из основных процессов, обеспечивающих производство современных топлив и ценных углеводородов для нефтехимии. Технология риформинга сложна, поскольку включают в себя большое количество различных реакций с участием большого числа компонентов. Успешное решение задач повышения эффективности технологии и работы катализаторов на сегодня возможно только на основе активного применения современных средств и методов математического моделирования.

В работе [1] при моделировании процесса риформинга был предложен метод, в основу которого положен термодинамически содержательный подход к построению кинетической модели риформинга. Для продолжения работ по разработке детальной кинетической модели риформинга нужна дополнительная экспериментальная информация с определением показателей процесса в широком диапазоне условий.

В настоящей работе проведены исследования процесса риформинга на пилотной установке с применением полиметаллических катализаторов и на промышленном сырье – прямогонных бензиновых фракциях различного происхождения. Получены кинетические показатели в широком диапазоне условий процесса риформинга таких как давление, температура, объемная скорость подачи сырья, кратность циркуляция и др. параметры.

[1] A.Zagoruiko, A.Belyi, M.Smolikov, A.Noskov//Catal.Today 220– 222 (2014) 168– 177.

Математическое моделирование процесса окисления аммиака с учетом испарения платиноидов

Вяткин Ю.Л., Ванчурин В.И., Савенков А.С.

*Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева, Москва
yuris-vtk@mail.ru*

Проблема потерь платиноидов при окислении аммиака в производстве азотной кислоты, решением которой занимались с 50-х годов двадцатого столетия, до сих пор представляет интерес для исследователей. Накоплен большой экспериментальный материал по потерям платиноидов в промышленных реакторах при вариации состава сеток, температуры, давления и состава газа.

Процесс протекает в области внешней диффузии, характеризуется высокой скоростью превращения, время контакта $(1-3) \cdot 10^{-4}$ сек. На интервале 20-25 мм (толщина пакета сеток платиноидов) температура газа меняется с 220°C до 900°C. После пакета сеток концентрация аммиака практически нулевая. Данная работа разделена на части:

1). Разработана математическая модель процесса окисления аммиака. 2). Обработаны стационарные эксперименты лабораторной установки под давлением 2-11 ата.

3). Построена кинетическая модель испарения платиноидов. При этом процесс испарения рассматривался как химическая реакция: $Pt_s + O_{2(g)} \leftrightarrow PtO_{2(g)}$. 4). Обработаны промышленные эксперименты с получением констант скорости испарения PtO_2 . Полученная математическая модель процесса позволяет определять пробег сеток и выбор условий проведения процесса.

Разработка, внедрение и опытно-промышленные испытания алюмооксидного катализатора процесса Клауса с оптимизированной пористой структурой

Коваленко О.Н.¹, Исупова Л.Н.¹, Глазырин А.В.¹, Калинин П.Н.¹,
Данилевич В.В.¹, Ханаев В.М.¹, Носков А.С.¹, Пармон В.Н.¹,
Сусликова Н.М.², Ведров В.Н.²

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*ООО «Новомичуринский катализаторный завод», Новомичуринск,
Рязанская обл.
oven@catalysis.ru*

Целью работы является повышение эффективности утилизации сероводорода с получением серы по методу Клауса за счёт использования катализаторов с оптимизированной пористой структурой.

Разработан новый алюмооксидный катализатор процесса Клауса марки АК сферической формы с тридисперсной пористой структурой, состоящей из мезо-, макро- и ультрамакропор. Объем мезопор ($d = 3-10$ нм) в катализаторе составляет не менее $0,12$ см³/г, а соотношение объема мезопор ($d = 3-10$ нм) к объему ультрамакропор ($d > 1000$ нм) меньше или равно 5. Катализатор имеет высокую прочность (> 6 МПа) и низкий насыпной вес – $0,63-0,66$ г/см³. Разработан способ и технология его получения.

Показано, что катализатор превосходит лучшие аналоги (CR-3S и АНКС-11К) по выходу серы в процессе Клауса на реальном зерне.

Освоена технология получения нового катализатора процесса Клауса на ООО «Новомичуринский катализаторный завод». Нарботанная опытно-промышленная партия катализатора в количестве 180 тонн в сентябре 2013 г. загружена в промышленный реактор первой ступени установки 2У 350 на ООО «Газпром добыча Оренбург». Катализатор после 6 месяцев эксплуатации находится в нормальном рабочем состоянии и обеспечивает теоретически возможную степень конверсии H₂S и SO₂. Достигаемая степень конверсии COS и CS₂ соответствует норме. В настоящее время испытания продолжаютя.

Разработка отечественного процесса жидкофазного трансалкилирования бензола диэтилбензолами

Герзелиев И.М.¹, Павлов М.Л.², Басимова Р.А.², Лапшина Ю.А.¹,
Шавалеева Н.Н.², Хаджиев С.Н.¹

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

²*ООО «Научно-технический центр Салаватнефтеоргсинтез»,
Салават
gerzeliev@ips.ac.ru*

На ОАО «Салаватнефтеоргсинтез» применялась технология алкилирования-трансалкилирования в одном реакторе на цеолитном катализаторе, однако процесс осуществлялся в парофазном режиме, что обуславливает необходимость частого проведения регенерации катализатора из-за его быстрой дезактивации за счет образования коксовых отложений. Для решения этой проблемы, ИНХС РАН совместно с ООО НТЦ «Салаватнефтеоргсинтез» предложены и реализованы следующие технологические решения: разделены пространственно процессы алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования диэтилбензола бензолом, осуществляя последний в отдельном реакторе при оптимальных для реакции условиях [1]; использованы активные, высокоселективные, гранулированные без связующих цеолитные катализаторы [2].

Рабочая документация выполнена ООО «Проектным институтом СГНХП» по заданию специалистов цеха №46 и завода «Мономер» ОАО «Газпром нефтехим Салават», проектного офиса «ЭП-380», УКС ОАО «Газпром нефтехим салават». Блок трансалкилирования, после проведенных работ по техническому перевооружению, был пущен в эксплуатацию в первой декаде декабря. 2013 года. Пуск блока трансалкилирования бензола диэтилбензолами прошел успешно. Первые результаты таковы: экономия по сырью – бензолу и этилену – составила от 7 до 10

процентов, конверсия диэтилбензола за проход – около 80-85%.
Дополнительная выработка этилбензола – 25 тыс. тонн в год.

Литература:

- [1] *С.Н. Хаджиев и др.*// Патент России № 2487858. 2013.
- [2] *С.Н. Хаджиев и др.*// Патент России № 2478429. 2013.

Синтез цеолитов структурных типов бета (BEA) и морденит (MOR) для катализаторов изомеризации бензиновых фракций

Гизетдинова А.Ф.¹, Скорникова С.А.², Колесников С.С.²,
Целютина М.И.¹, Резниченко И.Д.¹

¹ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»,
Ангарск

²Иркутский государственный технический университет, Иркутск
GizetdinovaAF@anhk.rosneft.ru

Целью работы было изучение основных закономерностей синтеза цеолитов для применения их в качестве компонентов катализаторов изомеризации бензиновых фракций. Натриевые формы цеолитов получены гидротермальной кристаллизацией алюмосиликатных гелей состава $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{TEABr} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=3-8$, $y=7-10$, $z=10-25$, $n=500-600$) при 130-140 °С в течение 120-140 часов. Аммонийные формы цеолитов были получены двукратным ионным обменом в растворе нитрата аммония. Фазовый состав образцов цеолита, по данным РФА соответствовал: 100% BEA, BEA/MOR=90/10, BEA/MOR=30/70, 100% MOR. Силикатный модуль ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) образцов цеолита составил соответственно 17,9, 13,5, 13,0 и 17,2. На основе полученных образцов цеолита приготовлены образцы катализатора изомеризации.

Испытания образцов катализатора в процессе изомеризации н-гексана проводили на установке проточно-циркуляционного типа с изотермическим реактором со стационарным слоем катализатора в среде циркулирующего водорода в интервале температур 220-290 °С, при давлении 20 кгс/см², объемной скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹ и мольном соотношении «водород:н-гексан» 3 моль/моль.

В результате работы установлено, что изменяя состав и общую щелочность исходного алюмосиликатного геля, можно синтезировать как чистые, так и смешанные фазы цеолитов структурных типов BEA и MOR. Наибольшую активность в процессе изомеризации н-гексана показал образец катализатора на основе цеолита состава BEA/MOR, содержащий 90 % фазы цеолита BEA и 10% фазы цеолита MOR. Активность и селективность образцов катализаторов изомеризации на основе цеолитов BEA и BEA/MOR и MOR сопоставимы с активностью и селективностью зарубежного аналога Pt/H-MOR.

Опыт промышленных испытаний гранулированного катализатора каталитического крекинга Atren Cat марки КГ-12

Рамазанов Р.Р.¹, Лосев К.А.¹, Лысяков К.А.¹, Куликов Д.В.¹,
Смирнов В.К.², Барсуков О.В.², Ирисова К.Н.²

¹ООО «Химическая группа «Основа» группы компаний «Миррико»,
Казань

²ООО «Компания КАТАХИМ», Москва
Catachem@mtu-net.ru

Гранулированные катализаторы каталитического крекинга используются на промышленных установках Termofoг типа 43-102, которые до настоящего времени являются рентабельными. На семи из одиннадцати работающих в РФ установок в настоящее время применяется катализатор Эмкат фирмы BASF. На четырёх установках используется шариковый катализатор типа Ц-600.

Нами разработан гранулированный катализатор Atren Cat марки КГ-12, имеющий высокий насыпной вес, прочность, активность и селективность, отличающийся большей стабильностью в процессе эксплуатации, меньшей эрозионностью по отношению к производственному оборудованию и повышенным октановым числом производимого бензина (патент РФ № 2.500.472, 2013 г).

В период с 6 ноября по 31 декабря 2013 г на установке 43-102 блок 1 Сызранского НПЗ проведены промышленные испытания катализатора «Atren Cat» марки КГ-12.

Катализатор КГ-12 догружали в установку по мере текущей потребности в количестве 0,9-1,0 т/сутки. Сырьё - гидроочищенный вакуумный газойль; загрузка по сырью 45 т/час. Продукты – бензин КК=150°С, лёгкий газойль 150-350°С, тяжёлый газойль и жирный газ.

Проведённый пробег показал, что имеющееся оборудование реакторно-регенераторного блока установки 43-102 позволяет устойчиво работать на катализаторе «Atren Cat» без необходимости замены воздуходувок, оборудования пневмотранспорта, циклонов и др. За период пробега средний выход суммы светлых нефтепродуктов составил 64,16 % масс. Октановое число бензина составило 77,3 пункта (моторный метод), что превосходит показатели работы установки на катализаторе Эмкат на 1-1,5 пункта.

Разработка и опытно-промышленные испытания перспективного Pd/C катализатора гидрирования растительных масел

Воропаев И.Н.^{1,2}, Романенко А.В.¹, Чумаченко В.А.¹

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск

² Научно-образовательный центр энергоэффективного катализа Новосибирского национального исследовательского государственного университета, Новосибирск
voropaev@catalysis.ru

В настоящее время в масложировой промышленности в гидрирования растительных масел используют Ni-содержащие катализаторы марок Pricat, Nysosel, H, SP и др., предназначенные для получения жиров определенного состава. Однако известно, что продукты, получаемые на никелевых катализаторах, содержат значительную долю *транс*-изомеров жирных кислот и токсичных примесей никеля, попадание в пищу которых негативно отражается на здоровье человека.

Альтернативой никелевым являются катализаторы на основе металлов платиновой группы. При этом особое внимание уделяется нанесенным Pd катализаторам, превосходящим никелевые по активности в гидрогенизации двойной связи и обладающим меньшей *транс*-изомеризующей способностью.

В ИК СО РАН коллективом авторов разработана простая и технологичная методика синтеза 0.2-2.0 вес.% Pd/C катализаторов, продемонстрирована их высокая активность и стабильность в реакции парциального гидрирования растительных масел. В процессе отработки методики синтеза пройден путь от лабораторных образцов к опытно-промышленным партиям катализатора.

На оборудовании секции ООО «ЭФКО Пищевые Ингредиенты» проведены опытно-промышленные испытания катализатора 1 вес.% Pd/Сибунит в процессе гидрирования смеси растительных масел с одноразовой загрузкой по сырью – 10 тонн, отработаны режимы технологического процесса и показана возможность многократного использования Pd/C катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-00689, гранта Президента Российской Федерации № МК-1389.2014.3 и Фонда «Сколково» (Соглашение о предоставлении гранта российской образовательной организации от 28.11.2013 года № 1).

Автоволны эндотермической реакции, возникающие в неподвижном слое катализатора при нагреве микроволновым излучением

Герасев А.П.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

a.gerasev@ngs.ru

Нелинейные реакционно-диффузионные системы обладают большим разнообразием динамического поведения и различными видами самоорганизации. Автоволны (тепловые волны или бегущие волны) в неподвижном слое катализатора являются одним из ярких примеров пространственно-временных диссипативных структур [1]. До настоящего времени было известно лишь о существовании автоволн экзотермических химических реакций. В то же время из физических представлений о процессах самоорганизации следует вывод о возможности существования автоволн эндотермических химических реакций за счет источника энергии не химической природы.

Предложена и численно проанализирована простейшая (квазигомогенная) модель реактора с неподвижным слоем и селективным нагревом системы «реагент + катализатор» микроволновым излучением [2]. Рассмотрены варианты расположения источника излучения на входе и на выходе из реактора, а также варианты трансформации энергии микроволнового излучения в тепло катализатором и исходным газообразным реагентом. Исследовано влияние параметров модели на динамическое поведение системы, показано качественное различие структуры установившихся стационарных режимов. Обнаружено явление распространения автоволн эндотермической химической реакции, исследованы некоторые закономерности их распространения.

Литература:

[1] Герасев А.П. // УФН. 2004. Т. 174. № 10. С.1061

[1] Герасев А.П. // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 8. С. 1305

Исследование процесса фильтрования катализаторов гидрирования

Добрынкин Н.М., Верниковская Н.В., Чумаченко В.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
dbn@catalysis.ru*

Исследована эффективность фильтрования суспензий катализаторов и носителей катализаторов при отделении продуктов гидрирования растительных масел от дисперсных порошков каталитических систем с целью разработки технологии производства катализаторов гидрогенизации и процессов их переработки для многократного использования.

В результате экспериментальных исследований по фильтрованию масляных суспензий на лабораторных установках различного масштаба проведен скрининг носителей, катализаторов, фильтрующих материалов и при этом установлено, что:

носители на основе природного кизельгура и микросферического оксида алюминия обладают значительно лучшими фильтрационными свойствами, по сравнению с мезопористым углеродным носителем;

палладиевый катализатор на кизельгуре (0.5% масс. Pd) обладает высокими фильтрационными свойствами, легко отделяется от продуктов реакции, а время его фильтрования близко к времени фильтрования суспензии исходного носителя;

показана возможность многократного использования Pd-содержащих катализаторов при использовании стандартно применяемой производственной технологии фильтрования саломасов для возврата катализатора в производственный цикл.

Определена динамика изменения фильтрующих свойств ткани при циклическом увеличении количества дисперсного материала. Для описания экспериментальных данных предложена математическая модель процесса фильтрования катализатора через вертикальные тканевые фильтры и оценены оптимальные параметры процесса.

Катализаторы гидрирования оксидов углерода с пониженной температурой восстановления

Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Кашинская А.В.

ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», Новомосковск

evgolosman@yandex.ru

Одними из лучших в мире катализаторов метанирования являются разработанные и изготавливаемые в «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» катализаторным производством НИАП-07-01 (НКМ-1) и НИАП-07-02 (НКМ-4А). Они эксплуатируются практически во всех метанаторах РФ и СНГ и имеют срок службы 15 лет и более.

Для эксплуатации в условиях повышенных нагрузок и температурах синтез-газа на входе в метанатор около 230 °С создан катализатор нового поколения НИАП-07-07 (НКМ-7), изготавливающийся в различной геометрической форме (кольцо, таблетка, экструдат). Применение катализатора кольцевидной формы позволит достичь для одного агрегата синтеза аммиака экономии по природному газу ~ 250000 м³/год. Объем загрузки катализаторов серии НКМ-7 может быть снижен на 10-15 % от регламентной величины. Катализатор НКМ-7 обладает высокими активностью, прочностью, термостабильностью. Одним из главных его достоинств является низкая (более чем 100⁰С) температура восстановления.

В результате нарушения режимов промышленной эксплуатации отмечалось попадание на катализаторы метанирования моноэтаноламина (МЭА) и раствора поташа, использующихся в стадии очистки конвертированного газа от СО₂. Высокую устойчивость к воздействию этих реагентов показывают цементсодержащие катализаторы марки НКМ-4А и, особенно, контакт НКМ-7. После их регенерации путем промывки конденсатом с последующей сушкой в токе инертного газа они полностью восстанавливают свои каталитические свойства.

Разработанные катализаторы метанирования могут использоваться и в других технологических установках в процессах тонкой очистки газов от оксидов углерода их гидрированием.

Физические основы создания цельнометаллических катализаторов на основе меди и её оксидов, имеющих развитую поверхность

Викарчук А.А., Грызунова Н.Н., Денисова А.Г., Тюрьков М.Н.

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти
fti@tltsu.ru*

Медьсодержащие катализаторы широко применяются в промышленности и экологии, их используют в процессах: окисления пропилена в акролеин, этилена в глиоксаль, окисления метанола, изопропиленбензола, дегидрирования спиртов в простые эфиры, получения формальдегида, ацетона, синтезе метанола и т. п.

Обычно для создания катализаторов в качестве носителя используют пористую керамику или оксидную основу, однако перспективными здесь могут стать цельнометаллические нанокатализаторы из меди и её оксидов с развитой поверхностью.

Они более термостабильны, прочны, легко регенируются, именно их разработке посвящена данная работа. Для этого предлагается ряд способов увеличения удельной поверхности нанокатализатора, путем выращивания на носителе методом электроосаждения:

- слоёв из наночастиц меди;
- икосаэдрических малых частиц (ИМЧ) меди и последующим их травлением;
- ИМЧ меди и последующей их термообработкой в вакууме;
- пентагональных кристаллов меди и последующей их термообработкой в кислородосодержащей среде;
- кристаллов, слоёв и покрытий меди, имеющих уже в исходном состоянии после электроосаждения развитую поверхность.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.В25.31.0011.

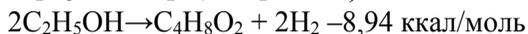
Каталитические реакторы в производствах химических продуктов из биоэтанола

Меньщиков В.А., Семенов И.П., Гольдштейн Л.Х.

*ООО «Технологии ВНИИОС», Москва
Ifisher@rambler.ru*

Биоэтанол, кроме использования в качестве моторного топлива, может служить сырьем для производств химических продуктов среднетонажной мощности.

К таким производствам можно отнести получение этилена в качестве сополимера к пропилену и этилацетата из этанола в присутствии катализаторов. Образование этилена происходит при температуре 350-430 °С и давлении, близком к атмосферному, а этилацетата — при 250-280 °С и давлении 12-20 атм. В обоих процессах основные реакции идут с поглощением тепла.



Конверсия этанола в этилен составляет ~99%, а в этилацетат ~60%, поскольку эта реакция является равновесной.

Рассчитаны варианты трубчатых и адиабатических реакторов. Проведено моделирование трубчатых реакторов с использованием двухмерной модели. Определен оптимальный диаметр трубок и их длина для реактора дегидратации этанола до этилена. Сделан сравнительный анализ результатов расчетов по одно- и двумерным моделям, а так же дано сравнение работы реакционных узлов с трубчатыми и адиабатическими аппаратами.

Опыт реализации технологии кобальтового катализатора синтеза углеводородов из СО и Н₂

Нарочный Г.Б.¹, Яковенко Р.Е.¹, Савостьянов А.П.¹, Земляков Н.Д.¹,
Синичкина С.Г.², Усков И.В.², Меркин А.А.³, Комаров А.А.³

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

²*ЗАО «Самарский завод катализаторов», Самара*

³*ФКП «Завод имени Я.М. Свердлова», Дзержинск
narochgb@bk.ru*

Для производства твердых синтетических углеводородов по методу Фишера - Тропша разработан нанесенный кобальтовый катализатор на силикагеле марки КСКГ с селективностью по церезину более 30 %. Технология катализатора в промышленных условиях реализована на ЗАО «Самарский завод катализаторов». Объем партии - 1 м³. Технология включает: подготовку носителя, приготовление пропиточного раствора (нитрат кобальта с добавлением промоторов), пропитку носителя, термообработку и рассев катализатора.

Важным технологическим приёмом для минимизации растрескивания носителя является его вакуумирование перед пропиткой. Снижению выхода пылевидной фракции катализатора способствует «мягкий» режим термообработки и однородность температуры в слое термообрабатываемого материала. В случае использования печи прокаливания туннельного типа толщина слоя материала не должна превышать 10 см.; скорость нагрева – 15- 30 градусов в час. Опытно-промышленная партия катализатора по своим физико-химическим и каталитическим свойствам соответствовала лабораторным образцам катализатора.

Полученный опыт позволил внести обоснованные уточнения в технологический регламент производства промышленных партий катализатора.

Исследования физико-химических свойств катализаторов проводились при использовании оборудования ЦКП «Нанотехноло-гии» ЮРГПУ (НПИ) имени М.И. Платова.

Развитие гидрогенизационных процессов - важное направление модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России

Хавкин В.А., Гуляева Л.А.

*ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва
KhavkinVA@vniinp.ru*

Нефтеперерабатывающая промышленность России должна в ближайшие годы решить две сложные взаимосвязанные задачи:

- Существенно углубить переработку нефти за счет развития новых деструктивных процессов переработки вакуумных дистиллятов и нефтяных остатков (с достижением глубины переработки к 2020г.- 85%);

- Улучшить экологические и эксплуатационные характеристики моторных топлив за счет широкого освоения процессов, позволяющих организовать производство высокооктановых «экологически чистых» компонентов автобензинов, а также облагораживания средних нефтяных дистиллятов, в том числе полученных деструктивными процессами переработки остатков с выработкой глубоко очищенного дизельного топлива; последнее должно обеспечить переход на производство всех видов моторных топлив по стандарту ЕВРО-5 с 2016 г.

Решение указанных задач возможно лишь на базе коренной модернизации отечественных НПЗ (строительство новых, современных установок, реконструкция действующих установок по переработке нефти), что требует значительных инвестиций.

Важнейшую роль как в углублении переработки нефти, так и в производстве моторных топлив современного уровня качества должны играть гидрогенизационные процессы: гидроочистка светлых дистиллятов, гидрокрекинг вакуумных дистиллятов, гидрогенизационная переработка нефтяных остатков.

На основе разработок ОАО «ВНИИ НП» прошли промышленную апробацию следующие технологические процессы:

С4 Удк-13

- Каталитический крекинг вакуумного дистиллята с последующей гидроочисткой полученных бензиновых фракций;
- Совместная гидроочистка бензина коксования и прямогонного дизельного топлива;
- «Мягкий» гидрокрекинг вакуумного дистиллята;
- Каталитическая депарафинизация дизельных дистиллятов;
- Гидрирование нефтяных дистиллятов под высоким давлением водорода.

Указанные процессы по технологичному уровню не уступают зарубежным аналогам.

Авторы призывают ведущие нефтяные компании России к активному сотрудничеству с ОАО «ВНИИ НП» в деле модернизации отечественной нефтеперерабатывающей промышленности, доведении качества выпускаемых моторных топлив до уровня мировых стандартов.

Отечественные промышленные катализаторы нефтепереработки: состояние и перспективы

Алиев Р.Р.¹, Винокуров Б.В.¹, Хавкин В.А.¹, Целютина М.И.²

¹ОАО «ВНИИ НП», Москва

²ОАО «АЗКуОС», Ангарск
arr11@mail.ru

Последние десятилетия для нефтепереработки характеризуются увеличением объема реконструкции установок для каталитических процессов. Это связано с необходимостью получения экологически чистых моторных топлив. В отечественной практике для гидропроцессов производство катализаторов гидроочистки организовано в г. Ангарске, г. Новокуйбышевске и г. Рязани. Суммарно указанные предприятия могут выпускать до 1500 тн/год катализаторов РК, ТНК и АГКД.

Катализаторы серии АГКД-400 успешно эксплуатируются на 3 установках ОАО «АНХК» и двух установках Бакинского НПЗ, обеспечивая получение дизтоплива с серой до 40 ppm. При увеличении до 40% вторичного сырья межрегенерационный период составляет не менее 5 лет при общем сроке службы не менее 8 лет.

Катализаторы серии ПР и РБ успешно эксплуатируются на 8 установках риформинга, обеспечивая получение риформата с ИОЧ=95-96. Таким образом, отечественные катализаторы не уступают лучшим зарубежным образцам.

Однако, в настоящее время при строительстве новых установок гидроочистки по зарубежным технологиям, наблюдается вытеснение отечественных катализаторов импортными образцами.

Литература:

- [1] *Ибрагимов Р.Г., Алиев Р.Р., Резниченко И.Д., Винокуров Б.В. //Опыт эксплуатации катализатора АГКД-400 БН на установке Бакинского НПЗ им. Гейдара Алиева, Баку: Материалы VIII Бакинской международной мамедалиевской конференции по нефтехимии, 2012 – с 275 - 276.*
- [2] *Алиев Р.Р.//Катализаторы и процессы переработки нефти, М.: ОАО «ВНИИ НП», 2010–389 с.*

Гидрирование дистиллатов каталитического крекинга и коксования с получением авиационного топлива и ракетного горючего

Гуляева Л.А., Хавкин В.А.

*ОАО «Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва
gulyaevaLA@vniinpr.ru*

Топливо для сверхзвуковой авиации (Т-6) и ракетное горючее «НАФТИЛ» (РГ-1) представляют собой концентрат нафтеновых углеводородов.

Получить такие продукты возможно гидрированием ароматизированных газойлей каталитического крекинга, в ряде случаев с добавлением газойлей замедленного коксования и прямой перегонки нефти.

Авторами разработана технология гидрирования указанного сырья на сульфидных никель - вольфрамовых катализаторах, определены технологические режимы процесса, исследовано качество получаемых продуктов, изучен химизм процесса.

Показано, что увеличение выхода целевых продуктов может быть достигнуто за счет использования процесса каталитической депарафинизации (селективного гидрокрекинга) газойлевых фракций.

Осуществлена промышленная реализация процесса гидрирования при давлении водорода 30 МПа. Отмечено, что процесс гидрирования позволяет снизить содержание ароматических углеводородов до 3 % -7 % масс. при обеспечении необходимых требований к качеству продукции (энергетические характеристики, плотность, вязкость, температура начала кристаллизации и др.).

Освоение промышленной технологии гидрирования позволило организовать производство уникальной продукции, не имеющей аналогов в мировой практике.

Разработаны предложения по дальнейшему совершенствованию технологии производства топлив Т-6 и горючего «НАФТИЛ».



Симпозиум 1.

«Углеродные материалы и композиты на их основе»

Ключевые лекции

Симп.1 КЛ-1 ÷ Симп.1 КЛ-2

Устные доклады

Симп.1 УД-01 ÷ Симп.1 УД-07

Симп.1 Удк-01 ÷ Симп.1 Удк-04

Синтез УНВ с заданными морфологическими и текстурными характеристиками для модифицирования различных материалов

Мишаков И.В., Стрельцов И.А., Бауман Ю.И., Токарева И.В.,
Ведягин А.А., Буянов Р.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
mishakov@catalysis.ru*

Развитие способов синтеза углеродных наноматериалов, в том числе нановолокон (УНВ), с контролируемой морфологией и физико-химическими свойствами тесно сопряжено с перспективной областью их дальнейшего использования. Речь идет о создании широкого спектра композиционных материалов с новыми или улучшенными физико-механическими свойствами и повышенным эксплуатационным ресурсом. С другой стороны, для синтеза УНВ можно использовать бросовое углеводородное сырье (ПНГ) и хлорорганические отходы, создавая тем самым технологическую платформу для решения насущных проблем экологии в России [1].

В докладе будут изложены результаты разработки способа синтеза углеродных нановолокон различной морфологии и степени структурированности в укрупненном количестве, достаточном для проведения исследований по модифицированию композиционных материалов. Будет описан процесс получения композитов УНВ/МФ путем выращивания углеродных нитей на поверхности углеродной микрофибры (МФ).

Изучены различные варианты подготовки углеродного материала (суспендирование в воде, отмывка катализатора и т.д.) в зависимости от варианта его дальнейшего использования.

Будет обсуждено влияние УНВ различных типов на физико-механические характеристики модифицируемых материалов на основе трубного полиэтилена ПЭ80Б, цементного камня [2], а также индустриального масла И20-А.

Литература:

- [1] Бауман Ю.И. и др. // Катализ в Промышленности, 2012, №2, с.18.
- [2] Стрельцов И.А. и др. // Материаловедение, 2013, № 9, С. 30.

Симп.1 КЛ-2

Функционализированный детонационный наноалмаз: биомедицинские приложения

Лисичкин Г.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

lisich@petrol.chem.msu.ru

Химическое модифицирование поверхности - это изменение состава функциональных групп на поверхности, создание привитых слоёв определённых соединений путём ковалентной прививки. Сложность модифицирования поверхности наноалмаза (НА) связана с изначальной её полифункциональностью, поэтому нами разработаны различные схемы синтеза монофункциональной поверхности. Варьируя условия восстановления, окисления, галогенирования и природу модифицирующих агентов, в том числе и биологически активных (БАВ), мы получили разнообразные химически модифицированные НА, включая конъюгаты НА-лекарственное вещество. Целью работы было создание НА с привитыми БАВ и изучение их биомедицинских характеристик *in vitro* и *in vivo*. В докладе приводятся собственные данные об использовании модифицированных НА в качестве лекарственных препаратов нового поколения, меток для изучения клеточных взаимодействий, платформ для адресной доставки лекарств. Рассматриваются данные по биосовместимости и биораспределению НА в живом организме, кинетике его накопления и выведения. Разработаны способы прививки к поверхности модифицированного НА центрального нейромедиатора – глицина, аминогликозидного антибиотика III поколения – амикацина и рентгеноконтрастного вещества – триодбензилового спирта. Изучено биораспределение НА во времени на кроликах *in vivo*. Показано, что НА аккумулируются, в основном, в лёгких и органах выделительной системы и почти полностью выводятся из организма в течение месяца. Изучена проницаемость частиц НА через модельную и природную биомембраны.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-00543, 13-08-00647, 14-03-00423)

**Функционализация углеродных сорбентов
медицинского и ветеринарного назначения
с целью повышения их биоспецифических
свойств**

Пьянова Л.Г.

*Институт проблем переработки углеводов СО РАН, Омск
medugli@ihcp.ru; medugli@rambler.ru*

Сорбционная терапия основана на применении пористых медицинских материалов, способных при контакте с биологической жидкостью адсорбировать на своей поверхности токсины различной природы и выводить их из организма. Это один из эффективных методов сохранения здоровья человека и животных.

В настоящее время уделяется большое внимание разработкам новых сорбентов, избирательно поглощающих из биологических сред аутоантитела, аномальные белки, вирусные частицы, патогенную микрофлору и др. Для извлечения подобных соединений необходимо, чтобы используемый сорбционный материал по своим качественным характеристикам соответствовал требованиям медицины, а поверхность была активна по отношению к токсичным веществам, т.е. проявляла биоспецифические свойства. Данные свойства проявляются за счет электростатического притяжения разноименно заряженных групп, водородных и ван-дер-ваальсовых сил, гидрофобного взаимодействия.

В Институте проблем переработки углеводов разработаны методы функционализации углеродной поверхности и получен спектр модифицированных углеродных материалов с биоспецифическими свойствами.

В докладе представлены основы синтеза данных материалов, результаты исследований их физико-химических и медико-биологических свойств, а также области применения разработанных сорбентов в медицине и ветеринарии.

Интегрированная каталитическая переработка биомассы осины с получением жидких биотоплив, сульфатов микрокристаллической целлюлозы и углеродных аэрогелей

Кузнецов Б.Н.¹, Левданский В.А.¹, Левданский А.В.¹,
Гришечко Л.И.¹, Селзард А.², Пинель К.³

¹*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

²*Институт Жана Ламура НЦНИ, Эпиналь, Франция*

³*IRCELYON, Лион, Франция*
bnk@icct.ru

Приведены результаты исследований интегрированного процесса переработки биомассы древесины осины, включающего гетерогенно-каталитические стадии разделения биомассы на микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) и низкомолекулярный лигнин, гидролиза целлюлозы в глюкозу для ферментации в биоэтанол, конверсию лигнина в среде этанола в жидкие углеводороды, а также использование МКЦ и лигнина для «зеленых» синтезов биологически активных сульфатов МКЦ и углеродных аэрогелей.

Для разделения биомассы на целлюлозу и лигнин использован метод каталитического окислительного фракционирования пероксидом водорода при 70–100 °С в присутствии суспензии твердого катализатора TiO₂. Наиболее высокой активностью в гидролизе целлюлозы при 150 °С среди изученных твердых катализаторов отличался катализатор SBA-15, содержащий SO₃H группы. Твердые катализаторы на основе кислотных цеолитов и сульфатированного ZrO₂ увеличивают выход жидкой углеводородной фракции и снижают в 3–4 раза содержание в ней фенолов.

Разработан новый «зеленый» метод синтеза сульфатов МКЦ, обладающих антикоагулянтным действием, основанный на использовании нетоксичного сульфатированного агента – сульфаминовой кислоты в присутствии основного катализатора мочевины. Предложены новые методы синтеза органических и углеродных аэрогелей с уникальными свойствами на основе доступных, дешевых и нетоксичных реагентов – лигнина и полифенолов.

Применение методов адсорбционного сравнительного анализа при изучении текстуры микро-, мезопористых углеродных материалов

Дроздов В.А.^{1,2}, Гуляева Т.И.¹

¹ИППУ СО РАН, Омск

²ОНЦ СО РАН, Омск

drozdov@ihcp.ru

Получение характеристик текстуры пористых углеродных материалов (ПУМ) из изотерм адсорбции-десорбции газов является непростой задачей, обусловленной сложностью их строения и отсутствием развитой модели взаимодействия адсорбат-адсорбент.

Методы адсорбционного сравнительного анализа используются давно и достаточно широко из-за простоты, надежности и воспроизводимости при соблюдении важного правила: применения стандартных хорошо охарактеризованных образцов для сравнения.

В работе приведены результаты исследования широкого круга ПУМ различного происхождения, имеющих микропористую, мезопористую, неоднородно-пористую структуры и разную морфологию первичных частиц или агрегатов: активные угли, синтетические угли из полимеров, технический углерод (сажи) и углеродные композиты типа «Сибунит».

Установлено, что α_s -метод дает удовлетворительные результаты по согласованным параметрам микро- и мезотекстуры исследуемых ПУМ. Для углеродных материалов с высокой долей микропор лучше использовать стандартную изотерму на неграфитированной саже, например, Cabot VP-280, имеющую более широкий интервал линейности, чем стандартную изотерму на графитированной саже типа Sterling-FT. Для разных марок технического углерода и углеродных композитов типа «Сибунит» при небольшом содержании микропор желательно использовать обе стандартные изотермы.

При синтезе и исследовании однотипных ПУМ использование стандартной изотермы на выбранном внутреннем образце может быть более предпочтительным, так как в этом случае лучше учитывается подобие свойств поверхности получаемых материалов.

Углеродные многослойные нанотрубки: оптимизация свойств для практических приложений

Кузнецов В.Л.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
Новосибирский государственный университет, Новосибирск
kuznet@catalysis.ru*

Ввиду уникальности своих механических, химических и электрофизических свойств, многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), становятся одним из наиболее перспективных компонентов новых композиционных материалов (КМ) на основе полимерных, металлических и керамических матриц. Для успешного создания таких КМ необходимо обеспечение равномерного распределения МУНТ в объеме материала с образованием прочных интерфейсов между поверхностью нанотрубки и матрицей композита. В силу этого, для каждого конкретного типа композита, создаваемого для определённых приложений, требуются МУНТ с заданным для данного материала набором свойств. Свойства МУНТ значительным образом зависят от их структуры, в частности, от распределения нанотрубок по диаметру и длине, числа графеновых слоев, их дефектности, морфологии агломератов трубок, концентрации примесей (аморфного углерода и остатков катализатора). Структура МУНТ, в свою очередь, зависит от способа их получения. Для каталитических процессов синтеза МУНТ наиболее важными факторами являются набор реакционных параметров его проведения (температура, состав и давление газовой смеси, наличие промоторов) и природа катализатора (химический и фазовый состав, способ приготовления). Таким образом, задача получения МУНТ с заданными свойствами является ключевой при разработке композиционных материалов нового поколения. В данной работе рассматривается влияние различных факторов, определяющих свойства МУНТ, как в ходе синтеза, так и в процессах их постобработки. В частности, рассмотрено влияние состава и строения катализатора, а также условий зародышеобразования углеродных отложений на селективность процессов синтеза МУНТ. Рассмотрены возможности функционализации МУНТ, а также термических обработок. Показано, что комбинация различных подходов позволяет варьировать свойства МУНТ в широких пределах.

Наноглерод-силикатные матрицы для приготовления гетерогенных биокатализаторов

Коваленко Г.А., Кузнецов В.Л., Перминова Л.В., Мосеенков С.И.,
Рудина Н.А., Чуенко Т.В.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск
galina@catalysis.ru*

Углеродные материалы традиционно широко используются в качестве эффективных адсорбентов. Большие перспективы имеют наноструктурированные углеродные носители (НУН) в силу возможности целенаправленного изменения их структуры и функциональных свойств поверхности. Композитные материалы с введенными в неорганическую матрицу наноструктурированным углеродом, а также адсорбционные свойства НУН по отношению к ферментативно-активным субстанциям, включая целые или полностью разрушенные клетки микроорганизмов, а также индивидуальные ферменты изучены недостаточно глубоко.

Данная работа посвящена исследованию адсорбционных свойств наноструктурированного углерода по отношению к белковым молекулам ферментов (липазы), а также приготовлению гетерогенных биокатализаторов как путем адсорбции/адгезии ферментативно-активных субстанций на НУН, так и включением в наноглерод-силикатные композиты. В работе проведены сравнительные исследования физико-химических свойств (активности, стабильности) приготовленных биокатализаторов в реакциях гидролиза и переэтерификации триглицеридов. В качестве наноструктурированного углерода изучены многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) различного диаметра (~10 и ~20 нм) в агрегированном и диспергированном состоянии, а также «нанолук».

При исследовании многокомпонентных биокатализаторов с активностью термостабильной липазы, приготовленных путем включения клеточных лизатов рекомбинантного штамма-продуцента кишечной палочки, было обнаружено, что вводимые в силикатную матрицу НУН можно расположить в ряд по возрастанию положительного эффекта на начальную скорость

Симп.1 УД-05

гидролиза/ переэтерификации триглицеридов: агрегированные МУНТ > без наноглерода > «нано-лук» > диспергированные МУНТ. Этот результат можно объяснить особенностями межфазных гидрофобно-гидрофильных взаимодействий липазы и ее гидрофобного субстрата – триглицеридов.

Максимальный положительный эффект от введения НУН в состав композитных наноглерод-силикатных матриц наблюдался для биокатализаторов, приготовленных путем включения автолизатов пекарских дрожжей в SiO₂-ксерогель. Так, при введении МУНТ наблюдалось многократное (в 3–6 раз) увеличение стационарной инвертазной активности и операционной стабильности биокатализаторов в реакции гидролиза сахарозы. Этот результат можно объяснить эффективной адгезией клеточных автолизатов на углеродных нанотрубках.

Отработка технологий получения новых углеродных материалов в условиях опытного производства ИППУ СО РАН

Пучков С.С., Лавренев А.В., Суловикин Ю.В., Пьянова Л.Г.,
Плаксин Г.В., Раздьяконова Г.И., Лихолобов В.А.

*ИППУ СО РАН, Омск
lavr@ihcp.ru*

Наряду с фундаментальными исследованиями специалистами ИППУ СО РАН всегда проводились и проводятся работы прикладной направленности, результаты которых позволяют внедрять в промышленность новые технологии получения функциональных углеродных материалов, производить большой ассортимент углеродных продуктов различного назначения.

Поддерживать в течении многих десятилетий направленность института в сферу промышленной практики было бы невозможно в отсутствии соответствующего опытного производства углеродных материалов. В докладе будут представлены основные успехи, достигнутые институтом за счет наличия опытно-производственной базы, а также рассмотрены ее современное состояние, технологические возможности и перспективы дальнейшего развития и использования в рамках сотрудничества как с государственными заказчиками, так и с промышленными партнерами.

Благодаря опытному производству ИППУ СО РАН является единственным в России разработчиком и производителем специализированных марок технического углерода, которые находят применение для получения высокоизносостойких и электропроводящих резинотехнических изделий, создания химических источников тока, в том числе в интересах обороны и безопасности. В институте реализована не имеющая мировых аналогов технология синтеза пористых углеродных материалов Сибунит, которые находят применение в качестве катализаторов, носителей катализаторов, сорбентов технического, медицинского, ветеринарного назначения.

Взаимодействие дисперсного углерода с активными формами кислорода

Раздьяконова Г.И., Новиков А.Н., Маратканова Е.А.,
Лихолобов В.А.

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского
отделения Российской академии наук, Омск*

Исследование посвящено созданию научных основ получения функционализированного технического углерода для разных сфер его применения. Одной из актуальных задач на современном этапе является поиск заменителя канального технического углерода марки К 354, которая востребована в резинах специального назначения и в резинах авиашин. С другой стороны продолжает развиваться ассортимент пигментных марок на основе окисленного технического углерода для окрашивания пластмасс, химических волокон, композиций печатной техники и др.

Основная трудность в глубокой функционализации технического углерода состоит в термодинамической неустойчивости кислотных групп типа карбоксильных и фенольных. Их генерация происходит при температурах ниже 300 °С, поэтому в докладе рассмотрены эффективность нескольких активных форм кислорода на скорость снижения показателя рН водной суспензии разных марок технического углерода. Установлены закономерности изменения рН технического углерода от концентрации реагентов и температуры процесса окисления непосредственно пероксидом водорода и аллотропными модификациями кислорода триплетной и синглетной оксигенации при их раздельном и совместном использовании.

Обнаружены синергические эффекты некоторых пар окислителей при воздействии на технический углерод.

Симп.1 УД-07

Рассмотрен эффект присутствия кислорода в функциональных группах на углеродной поверхности при динамических испытаниях резин, наполненных функционализированным техническим углеродом.

Использование модифицированных активных углей в процессах очистки экстракционной фосфорной кислоты и извлечения редкоземельных элементов

Артамонов А.В.¹, Смирнов Н.Н.², Фирсов А.В.¹, Ильин А.П.²

¹*ОАО «ФосАгро-Череповец», Череповецкий государственный университет, Череповец*

²*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново*
AArtamonov@phosagro.ru

Фосфорную кислоту все более широко используют в химической, кормовой, пищевой промышленности, медицине и т.д. Для этих целей нужна кислота различной степени чистоты.

Сернокислотное разложение апатита дает так называемую экстракционную фосфорную кислоту (ЭФК), которая содержит примеси в количестве до 10 %. Примеси в ЭФК присутствуют в основном в виде растворимых фторкомплексов кремния, алюминия, железа и редкоземельных элементов (РЗЭ). Таким образом, для применения ЭФК в большинстве случаев требуется ее очистка, которая может совмещаться с извлечением ценных компонентов, например, РЗЭ. Одним из перспективных методов очистки ЭФК являются схемы, основанные на отдувке фтористых соединений и на адсорбционной очистке на углеродных материалах.

Методом механохимического модифицирования был подготовлен ряд образцов угольного адсорбента, в частности уголь частично окисляли смесью серной кислоты с аммиачной селитрой, модифицировали органическими кислотами (щавелевой, уксусной, лимонной). Показано, что, подбирая модификатор можно регулировать образование поверхностных активных центров для разложения фтористых комплексов в ЭФК.

В работе исследовали очистку ЭФК на угольных сорбентах, имитируя режим работы пенного аппарата тарельчатого типа, ожижение реакционной массы ЭФК+уголь проводили острым паром. Получены данные о степени очистки ЭФК на различных угольных материалах, а также об их емкости и селективности.

Синтез наноструктурированных углеродных материалов на основе карбоцепных хлорполимеров

Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С.,
Аникеева И.В., Дроздов В.А.

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

Ранее сообщалось, что при дегидрохлорировании хлорированного поливинилхлорида (ХПХВ) под действием щелочей в органических средах образуются реакционноспособные полимеры с системой сопряжения - поливинилены, которые при дальнейших термообработках трансформируются в sp^2 -углерод при необычно низких температурах [1, 2].

Активация полученных углеродных структур в окислительных средах (CO_2 , H_2O) приводит к формированию материалов с развитой пористостью ($S_{БЭТ}$ до $1010 \text{ м}^2/\text{г}$), причем изменение условий синтеза и термообработки поливиниленов дает возможность управления текстурой конечного нанопористого углерода. Такой подход был использован для синтеза адсорбентов с моно-, би или тримодальным распределением пор по размерам, существенно различающихся по объему пор ($V_{\text{микро}} = 0,25 - 0,40 \text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{мезо}} = 0,2 - 0,8 \text{ см}^3/\text{г}$).

Высокая реакционная способность получаемых поливиниленов позволяет допировать углеродный материал различными модифицирующими добавками, в том числе гетероатомными и металлокомплексными.

Литература:

- [1] Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. [и др] // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. № 4. С.366
[2] Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. [и др] // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2013. № 7. С.90

Оптимизация свойств многослойных углеродных нанотрубок для их применения в композиционных материалах

Кузнецов В.Л.^{1,2}, Шуваева М.А.¹, Мосеенков С.И.¹, Ищенко А.В.¹,
Красников Д.В.^{1,2}

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
kuznet@catalysis.ru, krasnikovdmitry@gmail.com

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), ввиду своих уникальных механических, химических и электрофизических свойств, становятся одним из наиболее перспективных новых композиционных материалов (КМ) на основе полимерных, металлических и кермаических матриц. Для успешного создания подобных КМ необходимо обеспечение равномерного распределения МУНТ в объеме материала с образованием прочных интерфейсов между поверхностью нанотрубки и матрицей композита. В силу этого для каждого конкретного типа композита, создаваемого под определённые приложения, требуются МУНТ с заданным для данного материала набором свойств. В тоже время свойства МУНТ значительным образом зависят от их структуры (дефектность графеновой поверхности, распределение нанотрубок по диаметру и длине, морфология вторичных агломератов, концентрация аморфного углерода и остатков катализатора). Структура МУНТ, в свою очередь, зависит от способа получения. Для метода каталитического CVD наиболее важными факторами являются набор реакционных параметров его проведения (температура, состав и давление газовой смеси, наличие промоторов) и природа катализатора (химический и фазовый состав, способ приготовления). Таким образом, задача получения МУНТ с заданными свойствами является ключевой при разработке композиционных материалов нового поколения. В данной работе рассматривается влияние различных приемов, как в ходе синтеза, так и во время постобработки МУНТ на их свойства. Показано, что комбинация различных подходов позволяет варьировать свойства МУНТ в широких пределах.

Работа выполняется при финансовой поддержке субсидии Министерства образования и науки РФ № 14.607.21.0046.

Углеродные материалы различной морфологии и композиты на их основе как активные материалы для суперконденсаторов

Лебедева М.В.¹, Кузнецов А.Н.¹, Елецкий П.М.¹, Яковлев В.А.¹,
Кузнецов В.Л.¹, Пармон В.Н.^{1,2}

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирской государственной университет, Новосибирск
lebedeva@catalysis.ru*

Суперконденсаторы, обладающие уникальными энергетическими характеристиками способны заполнить существующую в настоящее время нишу между аккумуляторами, обладая более высокими значениями удельной мощности, и традиционными конденсаторами, превосходя их по значению удельной энергии. Одними их ключевых параметров, определяющих выбор материалов для суперконденсаторов, являются текстурные характеристики поверхности, поскольку процессы заряжения и разряжения происходят преимущественно на границе раздела фаз электрод/электролит.

Углеродные материалы (УМ), представленные большим разнообразием форм и модификаций и значительно различающиеся текстурными характеристиками, рассматриваются как перспективные материалы для создания электродов суперконденсаторов. Использование для получения УМ рисовой шелухи, предварительно карбонизированной в реакторе с кипящим слоем, и различных методов активации позволяет получать материалы, текстурные характеристики которых варьируются в широких пределах (площадь поверхности изменяется от 500 до 3000 м²/г, а суммарный объем пор от 0,6 до 2,3 см³/г). В данной работе представлены результаты исследования электродов на основе данных материалов, а так же многостенных углеродных нанотрубок и композиционных материалов на их основе. Проанализированы основные закономерности изменения емкостных свойств от морфологии и текстурных характеристик как чистых, так и композиционных материалов.



Симпозиум 2. «Малотоннажная химия: состояние и перспективы»

Ключевые лекции

Симп.2 КЛ-1 ÷ Симп.2 КЛ-4

Устные доклады

Симп.2 Удк-01 ÷ Симп.2 Удк-09

Малотоннажные производства на основе нетрадиционных видов сырья и отходов горно-обогатительных предприятий

Николаев А.И., Герасимова Л.Г., Калининков В.Т.

*Институт химии и технологии редких элементов КНЦ РАН,
Апатиты
nikol_ai@chemy.kolasc.net.ru*

Рассмотрено использование отходов обогащения и переработки минеральных продуктов для производства сорбентов, пигментов, дубителей, сварочных материалов и других высокотехнологичных продуктов. Многие из них либо не производятся в стране, либо являются дефицитными материалами. Новый ассортимент может обеспечить текущие потребности промышленности.

Предпочтительное развитие малотоннажных производств нам видится в рамках региональных кластеров. В качестве одного из них рассмотрен Кольский химико-технологический кластер (КХТК). На территории Мурманской области сосредоточена значительная часть национальных запасов минерального сырья, много действующих и перспективных месторождений и развитая инфраструктура (транспорт, энергетика). Реализация проекта КХТК позволит региону занять место на рынке производителей функциональных материалов. В Кольском научном центре РАН разработан базовый пакет технологий комплексного сырья, как основа КХТК, что обеспечит получение широкой гаммы конечной товарной продукции и эффективную работу предприятий в условиях нестабильной конъюнктуры на потребительском рынке за счет гибких технологических линий. Подобные кластеры для страны это - реализуемая модель перехода от сырьевой экономики к инновационной с выпуском импортозамещающих, стратегических и конструкционных материалов, которые обеспечивают национальную безопасность и создание государственных запасов стратегических материалов. Подобные региональные кластеры должны стать точками роста современной промышленности России.

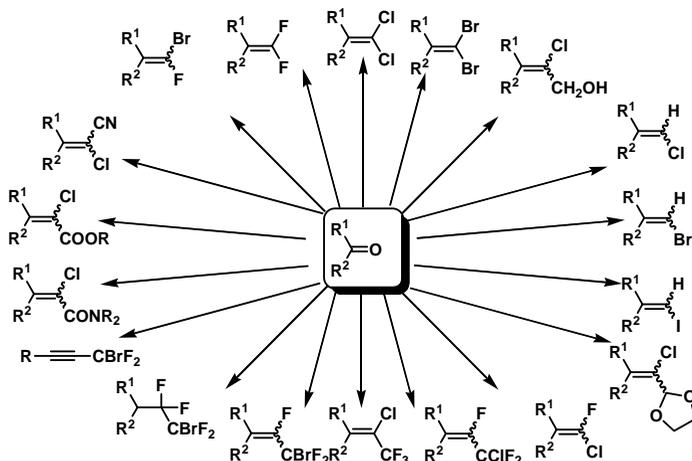
Симп.2 КЛ-2

Реакция каталитического олефинирования – новый, универсальный метод получения алкенов

Ненайденко В.Г., Шастин А.В., Музалевский В.М., Баленкова Е.С.

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва
Nenajdenko@gmail.com

Недавно нами была найдена новая реакция – *реакция каталитического олефинирования карбонильных соединений*. Незамещенные гидразоны альдегидов и кетонов превращаются в замещенные алкены $R^1R^2C=CXY$ при обработке полигалогеналканами CNa_2XY в присутствии каталитических количеств $CuCl$. В качестве карбонильной компоненты реакции могут быть использованы ароматические, гетероароматические и алифатические альдегиды и кетоны. Найденная реакция является универсальной и может быть использована для синтеза олефинов различного строения, которые в свою очередь представляют собой ценные строительные блоки для получения многообразных сложных органических молекул, в том числе физиологически-активных.



Лесохимия, органический синтез

Кучин А.В.

*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
kutchin-av@chemi.komisc.ru*

Экологические проблемы в нефтехимической и нефтедобывающей промышленности и рекордные цены на нефть способствуют росту новой отрасли химии и биотехнологии – «белой химии». Эта отрасль развивается очень быстро во многих странах и решает задачу по частичному переводу химической промышленности на исходные продукты, получаемые из возобновляемого растительного сырья. Ограниченность ресурсов заставляет снова вернуться к возобновляемым источникам, которые позволяют реализовать устойчивое развитие человеческого общества и удовлетворить потребностей в энергии и материалах. Хотелось бы видеть скоординированные усилия наших энергетических гигантов и правительства по развитию «белой химии». Но эта мечта пока остаётся мечтой, так как деградирует и обычная химия, и сельское хозяйство – всё, кроме экспорта сырья. Основным направлением исследований Института химии Коми НЦ УрО РАН является разработка научных основ комплексной переработки доступного растительного сырья. Наряду со скипидаром, канифолью, извлекаемых из хвойных, эти растения являются богатейшим источником других химических соединений, обладающих широким спектром биологической активности. Низкомолекулярные компоненты, выделяемые из растительного сырья, широко используются в тонком органическом синтезе, являются синтонами для химических трансформаций с целью получения аналогов известных природных соединений, обладающих физиологической активностью, а также новых препаратов для медицины, ветеринарии, сельского хозяйства. На основе природных соединений – терпеноидов – получены новые вещества и материалы с ценными практическими свойствами и широкого спектра назначения.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 12-03-00900-а).

Симп.2 КЛ-4

Импортозамещающие продукты малотоннажной органической химии

Пай З.П.

*ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск
zpai@catalysis.ru*

Технологические отличия крупнотоннажного производства органических соединений от малотоннажных производств заключаются в их организации. Первые основаны на непрерывных технологических процессах и отличаются сложностью и спецификой аппаратного оформления. Вторые - малотоннажные - отличаются разнообразием химических процессов, которые осуществляют в реакторах периодического действия.

Отметим, что традиционные методы получения востребованных органических соединений, таких как эпоксиды, карбоновые кислоты и их производные, ускорители вулканизации резин и т.п. являются малорентабельными и, как правило, экологически несбалансированными производствами. Учитывая, что область использования таких соединений достаточно широка, разработка новых подходов к синтезу таких соединений, является актуальной.

Одним из перспективных методов для этих целей является метод межфазного катализа, позволяющий осуществлять прямое окисление H_2O_2 различных органических субстратов в присутствии катализаторов на основе пероксополиоксвольфраматных комплексов, в сочетании с катализаторами межфазного переноса - $Q_3\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}$. [1-2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 09-03-00395 и программы ОХНМ РАН, проект № 5.7.3.

Литература:

- [1]. а) *Z.P. Pai et al.* // J. Mol. Catal. A: Chemical: Vol. 332, №. 1-2, 2010, P. 122. б) *D.I. Kochubey, P.V. Berdnikova, Z.P. Pai et al.* // J.Mol. Catal. A: Chemical. 2013, V. 366, P. 341–346.
[2]. *Noyori R. et al.* // Chem. Commun. **2003**, №16. P. 1977.

Использование углеродсодержащих композиционных материалов для производства резисторов электроэнергетического назначения

Ускова Е.М., Снегурова В.В., Царегородцев Н.Г., Сарин Л.И.

*ООО «Болид», Новосибирск
pnp_bolid@ngs.ru*

В настоящее время в мировой практике широко используется резистивный способ заземления нейтрали сетей 6-35 кВ. В Европе существуют более 50 производителей резисторов для заземления нейтрали на основе никель-хромовой проволоки и ей подобных материалов. Материал таких резисторов не всегда способен поглотить приходящуюся на него энергию и справится со своей задачей. Не единичны случаи возникновения аварий в сети по причине возгорания таких резисторов.

Специалистами ООО «Болид» разработан электропроводный композиционный материал «ЭКОМ», обладающий уникальными теплотехническими и электропроводными свойствами.

Выбор в качестве основных компонентов оксида железа и силицированного графита обуславливает хорошие электротехнические и механические характеристики ЭКОМа. Определены оптимальные условия изготовления, разработана промышленная малоотходная технология изготовления резисторов.

С 2001 года изготовлено, поставлено и успешно эксплуатируются более 2000 резисторов на основе ЭКОМ. Проведены исследования эффективности, получены положительные отзывы эксплуатирующих организаций.

Проведенные исследования и опыт эксплуатации показали, что стоимость установки резистора окупается только по прямым затратам уже через 3 - 3,5 года, то есть при сроке службы резистора 30 лет, затраты на его установку окупаются более чем в 8,5 раз. В 6-12 раз снижается недоотпуск электроэнергии потребителям, в 2-4 раза снижается количество аварийных отключений.

Рецептура и широкий диапазон применения позволяет постоянно совершенствовать материал и разрабатывать новые виды оборудования на его основе.

Катализаторы гидродеоксигенации на основе фосфидов никеля

Шаманаев И.В.^{1,2,3}, Делий И.В.^{1,2,3}, Герасимов Е.Ю.^{1,3}, Квон Р.И.¹,
Рогов В.А.^{1,2}, Пахарукова В.П.^{1,3}, Бухтиярова Г.А.¹

¹*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

²*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

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

i.v.shamanaev@gmail.ru

Фосфиды переходных металлов являются перспективными катализаторами для процессов гидродеоксигенации (ГДО) возобновляемого сырья, такого как растительные масла и бионефть.

Цель данной работы – оптимизация условий приготовления и активации нанесённых на SiO_2 катализаторов на основе фосфидов никеля для ГДО модельного соединения растительных масел – метилпальмитата ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}_3$ – МП).

Катализаторы готовили методом пропитки SiO_2 по влагоёмкости водными растворами $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, или водными растворами NiHPO_3 , с последующим восстановлением в токе H_2 . Исследование физико-химических свойств катализаторов до и после реакции проводили методами химического анализа, низкотемпературной адсорбции N_2 , H_2 -ТПВ, РФА, ПЭМ, РФЭС. Каталитические свойства исследовали в проточном реакторе при температурах 290-310°C и давлении водорода 3.0 МПа.

Показано, что содержание фосфора, природа предшественника и температура восстановления влияют на каталитическую активность, однако не влияют на селективность превращения МП. По совокупности каталитических свойств определён оптимальный состав катализатора ГДО МП. На основе анализа распределения продуктов в зависимости от времени контакта предложена схема превращения метилпальмитата на изученных катализаторах.

Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова.

Способы получения новых функциональных ионных жидкостей со слабокоординирующими борорганическими анионами

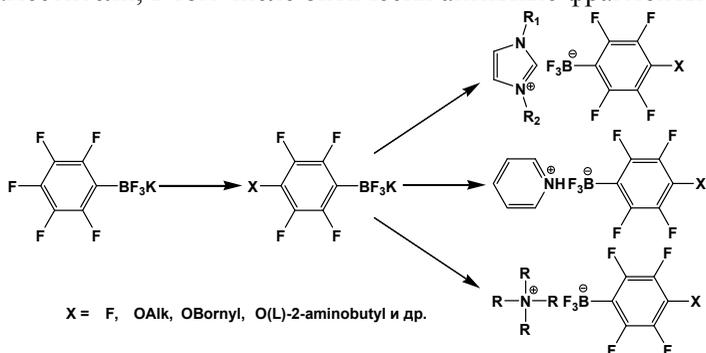
Приходько С.А.¹, Шабалин А.Ю.¹, Адонин Н.Ю.¹, Бардин В.В.²,
Пармон В.Н.¹

¹Институт катализа СО РАН, Новосибирск

²Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск
sPri@catalysis.ru

Разработаны методы получения новых функциональных ионных жидкостей со слабокоординирующими анионами на основе полифторированных борорганических соединений. В основе способов получения новых ионных жидкостей лежит реакция ионного обмена между полифторфенилтрифторборатами калия и галогенидами тетраалкиламмония, диалкилимидазолия или пиридиния.

Использование в качестве фторированных борорганических компонентов 4-замещенных полифторарилтрифторборатов, синтезируемых по ранее разработанному нами методу [1], позволяет получать функциональные ионные жидкости, содержащие различные заместители, в том числе оптически активные фрагменты:



Установлено, что большинство новых соединений, несмотря на их высокую полярность, обладает гидрофобными свойствами.

Литература:

[1] Shabalin, A.Y., Adonin, N.Y., Bardin, V.V., Prikhod'ko, S.A., et al. // J. Fluorine Chem. 2013. V. 149. P. 82-87.

Селективное каталитическое окисление спиртов пероксидом водорода в присутствии пероксополиоксокомплекса вольфрама

Тучапская Д.П.¹, Бескопильный А.М.¹, Пай З.П.²

¹Волгоградский филиал Института катализа СО РАН, Волгоград

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск

VFcatalysis@yandex.ru

Карбоновые кислоты находят широкое применение для производства целого ряда важных химических продуктов малотоннажного синтеза.

Существующие технологии производства алкил-, арил-карбоновых кислот, как правило, являются многостадийными, затратными и неблагоприятными по экологическим показателям процессами. Известно, что использование катализаторов на основе пероксооксометаллатов в сочетании с катализаторами межфазного переноса [1,2] позволяет разрабатывать новые эффективные технологии окисления.

В работе представлены результаты одностадийного каталитического окисления органических субстратов пероксидом водорода в присутствии гомогенного бифункционального катализатора, с получением соответствующих карбоновых кислот.

Установлено, что органические кислоты могут быть синтезированы в мягких условиях при низких концентрациях катализатора.

Полученные результаты указывают на возможность получения востребованных рынком продуктов органического синтеза

Работа выполнена в рамках проекта 5.7.5. Основание ПСО РАН №84 от 07.03.2013г.

Литература:

[1] Пай З.П.// Химия в интересах устойчивого развития. 2013. №21С.267-277

[2] Carlo Venturell, Mario Gambaro.// J. Org. Chem. 1991.Vol.56, №20, 5924-5931

Использование Н-кислотных катализаторов в реакции получения метиленбисфенольных антиоксидантов для полимеров

Сайгитбаталова С.Ш., Арсланова Г.Г., Черезова Е.Н.

*ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Казань
cherezove@rambler.ru*

Для защиты полимеров от старения используют стабилизаторы, основная группа которых относится к антиоксидантам. Высокой антиокислительной способностью обладают метиленбисфенолы (МБФ), имеющие в положении 2 и 6 по отношению к гидроксильной группе алкильные заместители [1]. Промышленный метод получения МБФ заключается в реакции дизамещенных фенолов с формальдегидом в условиях гомогенного катализа в присутствии сильных кислот. Такая технология синтеза имеет ряд существенных недостатков, в том числе: образование большого количества водных стоков и необходимость нейтрализации катализатора.

В данной исследовательской работе для устранения вышеуказанных недостатков при синтезе МБФ стабилизаторов использованы безводные предшественники формальдегида, которые образуют формальдегид в условиях кислотного катализа. Предложен ряд гетерогенных катализаторов для проведения процесса. В качестве второго реагента использованы 2,6-ди-*трет*-бутилфенол (2,6-ДТБФ) и 2,4-ди-*трет*-бутилфенол (2,6-ДТБФ). Для оптимизации условий проведен полный факторный эксперимент с варьированием соотношения реагентов, температуры, времени реакции, катализаторов.

Литература:

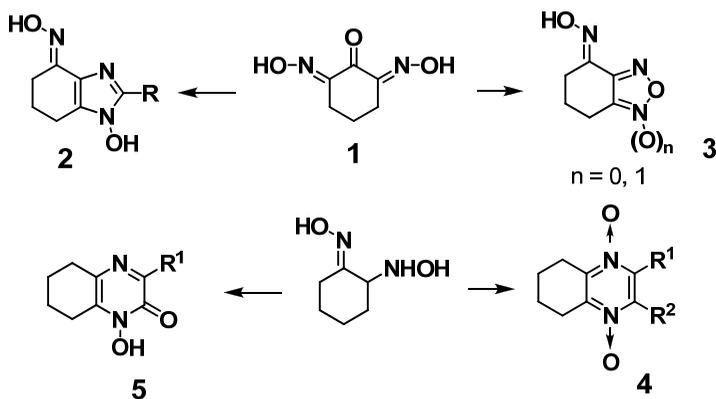
[1] Гурвич Я.А., Кумок С.Т., Лопатин В.В., Старикова О.Ф. Фенольные стабилизаторы, состояние и перспективы (Инф. техн.-экон. исслед. нефтеперераб. и нефтехим. промышленности: обзорная информ.) / ЦНИИ. – М., 1990. – Вып. 5.–74 с.

Циклогексанон – предшественник в синтезе гетероциклических соединений

Тихонов А.Я., Самсонов В.А.

ФГБУН Новосибирский институт органической химии
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск
alyatikh@nioch.nsc.ru

Обсуждается синтез широкого ряда азот-кислород содержащих гетероциклических соединений на основе циклогексанона, крупнотоннажного продукта в синтезе капролактама и адипиновой кислоты. В докладе в качестве предшественников в синтезе гетероциклических соединений на основе циклогексанона рассматриваются 2,6-диизонитрозоциклогексанон (1) и 2-хлорциклогексанон [1]. Например, получены тетрагидропроизводные бензимидазола (2), бензофуроксана и бензофуразана (3), хиноксалина (4), гидроксамовой кислоты (5).



Представленные гетероциклические соединения представляют интерес для синтеза функциональных производных.

Литература:

[1] Химия ароматических, гетероциклических и природных соединений (НИОХ СО РАН 1958-2008 гг.). Отв. редактор В.Н.Пармон. – Новосибирск: ЗАО ИПП «Офсет», стр. 420 – 467 (2009).

Каталитическая изомеризация α -пинена в присутствии кислотно-модифицированного алюмосиликата

Сидоренко А.Ю., Сеньков Г.М., Агабеков В.Е.

*Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск,
Беларусь
camphene@gmail.com*

Основными продуктами каталитической изомеризации α -пинена являются камфен и дипентен, которые используются в синтезе душистых и биологически-активных веществ. Применяемый в промышленности титановый катализатор нестабилен и имеет относительно низкую активность [1].

Изомеризацию α -пинена проводили в присутствии природного алюмосиликата (глины), основными компонентами которого являются иллит и каолинит. Для увеличения каталитической активности проводили модифицирование алюмосиликата 1–20 % растворами соляной кислоты (количество – 50 мл/г). Наибольшую активность проявляет алюмосиликат, модифицированный 50 мл/г 10 % HCl. В присутствии 0,5 мас. % этого катализатора при 130 °С за 6 ч реакции конверсия α -пинена достигает 89,4 % (рис. 1), селективность реакции по камфену и дипентену составляет 60,0 и 23,0 % соответственно.

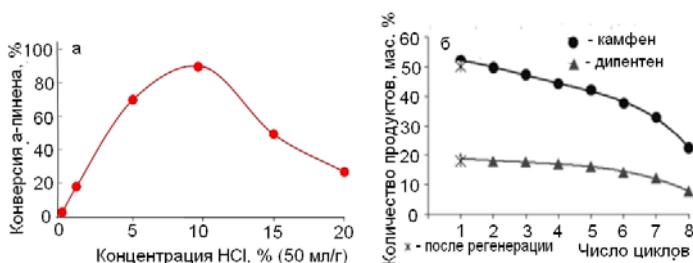


Рис. 1. Зависимость конверсии α -пинена от концентрации модификатора (6 ч реакции) (а) и количества камфена и дипентена от числа циклов работы катализатора (б)

Симп.2 Удк-07

Концентрация камфена и дипентена в первом цикле работы алюмосиликата, обработанного 50 мл/г 10 % HCl (6 ч реакции) составляет 52,1 и 18,9 мас. %, снижается до 32,9 и 12,3 мас. % на седьмом цикле и затем значительно уменьшается до 22,5 и 7,8 мас. % после восьмикратного использования катализатора (48 ч) соответственно. В присутствии алюмосиликата, регенерированного кипящим ацетоном (20 мл/г) за 6 ч реакции в изомеризате содержится 50,1 мас. %, камфена и 18,0 мас. % дипентена, что незначительно ниже, чем на «свежем» катализаторе.

Литература:

[1] Сидоренко А.Ю., Сеньков Г.М., Агабеков В.Е. // Катализ в промышленности. 2014. № 1. С.15–24.

Гидрирование ацетилена на Pd/Al₂O₃/Ni (ВПЯМ)

Назаров М.В., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.

ФГАОУ ВПО “Казанский (Приволжский) федеральный университет”, Казань
humic-acid@mail.ru

Исследованы факторы, обуславливающие дисперсность и электронные характеристики нанесённых частиц Pd в непрототипированных катализаторах селективного гидрирования ацетилена в этан-этиленовой фракции (ЭЭФ). По данным хемосорбции СО установлено, что дисперсность Pd катализаторов на традиционном δ -Al₂O₃ выше, чем для катализаторов на основе δ -Al₂O₃/Ni (ВПЯМ), что обусловлено формированием меньших по размеру частиц активного компонента и приводит к большим скоростям гидрирования ацетилена. Предположение о зависимости активности катализатора от дисперсности, т.е. отсутствие “размерного эффекта”, было сделано исходя из равенства УКА двух катализаторов. По данным ТПВ использование в качестве носителя δ -Al₂O₃/Ni (ВПЯМ) для синтеза катализаторов обеспечивает формирование более однородного по диапазону распределения размеров частиц палладия с поверхностными атомами, обладающими большей электронной плотностью на валентных орбиталях, по сравнению с традиционным Pd/ δ -Al₂O₃, что приводит к большей скорости образования этилена. По данным ИКС СО поверхностные атомы Pd катализаторов, синтезированные нанесением *ацетилацетоната* палладия, обладают меньшей электронной плотностью на валентных орбиталях, по сравнению с *ацетатными* образцами, что обусловлено меньшими размерами частиц палладия, характеризующиеся высокой дефектностью. Дисперсность палладия катализаторов, синтезированных с использованием Pd(Acac)₂ прекурсора, в 1,4 раза больше по сравнению с образцами из Pd(Ac)₂, что обусловлено меньшими размерами формирующихся на поверхности носителей частиц палладия. Данными ТПД NH₃ доказано, что δ -Al₂O₃/Ni (ВПЯМ) обладает низкой кислотностью, что в свою очередь приводит к низкой олигомеризующей активности катализаторов.

Эндотермические процессы в реактивных топливах: проблемы и перспективы

Яновский Л.С., Варламова Н.И., Попов И.М.

*Центральный институт авиационного моторостроения
имени П.И. Баранова, Москва
Yanovskiy@ciam.ru*

В докладе представлены результаты исследований возможности применения топлив как углеводородных (жидких C_8-C_{10} и твердых – C_{20}^+), так и органических соединений азота, которые, охлаждая теплонапряженные элементы конструкции, подвергаются в каналах охлаждения термодеструкции с высоким эндотермическим тепловым эффектом. Задачами при разработке такого вида топлив являются, в том числе, исследования процессов термодеструкции, в т.ч. инициированных, каталитического дегидрирования, позволяющих генерировать как рабочее тело, так и охлаждающий агент, а также поиск их рациональных рецептур.

Исследованы процессы газообразования и тепловые эффекты при пиролизе жидких и твердых углеводородных соединений азота на основе парафиновых углеводородов на проточной установке при $P=0,1$ МПа в интервале температур 350-900 °С с использованием в качестве гомогенного инициатора органического соединения азота и конструкционных сплавов на основе W, Nb, Mo в качестве гетерогенных катализаторов газификации.

Представлены результаты исследования охлаждающих свойств различных жидких и твердых углеводородных соединений и органических соединений азота в условиях термодеструкции, в том числе каталитической, в каналах реакторов при давлениях до $P=10$ МПа. Установлено неоднозначное влияние высоких давлений на тепловые эффекты реакций при каталитической деструкции

На основании полученных данных создана методология проектирования оптимальных рецептур топлив, подвергаемых термическим превращениям, и катализаторов в системе «летательный аппарат-двигатель-топливо».

Работа финансировалась в рамках НИР шифр «Топливо-ПИ» по госконтракту № 10411.100390218.002 с Минпромторгом России.

Содержание

Пленарные лекции	7
ПЛ-1 Анаников В.П. Адаптивный катализ комплексами и наночастицами металлов в современной органической химии	9
ПЛ-2 Бухтияров В.И. Активные центры в гетерогенных катализаторах: формирование и исследование методами <i>in-situ</i>	11
ПЛ-3 <u>Хаджиев С.Н.</u> , Кадиев Х.М. Наногетерогенные катализаторы конверсии тяжелых нефтяных остатков традиционных и нетрадиционных нефтей	13
ПЛ-4 Варфоломеев С.Д. Топливо из возобновляемых органических материалов. Новые каталитические процессы	14
ПЛ-5 Мурзин Д.Ю. Каталитические процессы в малотоннажной химии	16
ПЛ-6 Гехман А.Е. Каталитические процессы в «зеленой химии»	17
Ключевые лекции	19
КЛ-1 <u>Стахеев А.Ю.</u> , Мытарева А.И., Брагина Г.О., Телегина Н.С., Кустов А.Л., Грилл М., Тёгерсен Й.Р. Композитные системы для каталитической очистки выхлопных газов дизельных двигателей	21
КЛ-2 <u>Иванова И.И.</u> , Князева Е.Е., Маерле А.А., Касьянов И.А. Дизайн микро-мезопористых катализаторов на основе цеолитов для процессов нефтехимического и органического синтеза	22
КЛ-3 Слинько М.М. Колебания скорости гетерогенных каталитических реакций	23

КЛ-4 Кустов Л.М. СВЧ-активация в катализе	24
КЛ-5 Белый А.С. Современное состояние и перспективы развития процесса и катализаторов риформинга бензиновых фракций	26
КЛ-6 <u>Пимерзин А.А.</u> , Никульшин П.А., Томина Н.Н. Особенности синтеза высокоактивных сульфидных катализаторов для процессов производства моторных топлив ...	28
КЛ-7 Исмагилов З.Р. Каталитические процессы в углехимии	29
КЛ-8 <u>Капустин В.М.</u> , Чернышева Е.А. Перспективы развития каталитических процессов нефтепереработки и повышения в них роли катализаторов	31
КЛ-9 Мордкович В.З. Новое поколение технологии GTL: от лабораторной разработки к промышленному применению	32
КЛ-10 Левинбук М.А. Модификация катализатора как альтернатива модернизации установок каталитического крекинга	33
КЛ-11 Джемилев У.М. Катализ – настоящее и будущее нефтехимии	34
КЛ-12 Трофимов Б.А., <u>Иванов А.В.</u> Суперосновный катализ в химии ацетилена	35
КЛ-13 <u>Караханов Э.А.</u> , Максимов А.Л. Гомогенные, двухфазные и нанесенные каталитические системы на основе ионных жидкостей в нефтехимическом синтезе	36
КЛ-14 Синев М.Ю. Каталитические превращения легких алканов: реальна ли "альтернативная нефтехимия"?	37
КЛ-15 Бальжинимаев Б.С. Силикатные стекловолокнистые катализаторы: от науки к технологиям	38
КЛ-16 Швец В.Ф. Технологические аспекты переработки возобновляемого сырья в крупнотоннажную химическую продукцию	39

КЛ-17 Барабанов В.Г.	
Катализ в промышленности фторсоединений	41
КЛ-18 <u>Исупова Л.А.</u> , Пинаева Л.Г., Сутормина Е.Ф.	
Блочные катализаторы в технологии двухступенчатого окисления аммиака	43
 Презентационный доклад	
Dykhnenko L., Thissen A., Bahr S., Kampen T., Schaff O.	
Новые результаты, полученные методом РФС при давлении, близком к давлению окружающей среды, на ячейках для in situ анализа в жидких средах	44
 Устные доклады	
	45
 Секция 1. Физико-химические основы катализа	
С1 УД-01 <u>Ковтунов К.В.</u> , Барский Д.А., Сальников О.Г., Бухтияров В.И., Коптюг И.В.	
Индукцированная параводородом поляризация ядер (ИППЯ) - новый метод исследования гетерогенных процессов гидрирования	47
С1 УД-02 <u>Кузнецов В.Л.</u> , Красников Д.В., Шмаков А.Н., Ищенко А.В., Захаров Д.Н., Андреев А.С., Лапина О.Б., Просвирина И.П., Калинин А.В.	
In situ исследование формирования активного компонента Fe-Co катализаторов синтеза многослойных углеродных нанотрубок	48
С1 УД-03 <u>Лин Г.И.</u> , Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Графова Г.М., Волнина Э.А., Кипнис М.А.	
Кинетика и механизм реакции дегидратации метанола на промышленном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	49
С1 УД-04 <u>Каичев В.В.</u> , Попова Г.Я., Чесалов Ю.А., Сараев А.А., Данилевич Е.В., Андрушкевич Т.В., Бухтияров В.И.	
Механизм селективного окисления этанола на ванадий-титановых катализаторах	50

C1 УД-05 <u>Мурзин В.Ю.</u> , Зубавичус Я.В., Велигжанин А.А., Бухтияров В.И.	
Синхротронная рентгеновская диагностика структуры катализаторов в режиме <i>in situ</i>	51
C1 УД-06 Алиева Н.М., Маммадов Э.Э., Аббасов Я.А., Зарбалиев З.Р., <u>Исмаилов Э.Г.</u>	
Исследование конверсии этанола в углеводороды на Zr-Fe/γ-Al₂O₃ катализаторах методом <i>in situ</i> EMR/GC-MS	52
C1 УД-07 <u>Сараев А.А.</u> , Каичев В.В., Винокуров З.С., Шмаков А.Н., Бухтияров В.И.	
Изучение автоколебаний в реакциях окисления легких углеводородов на никеле методами <i>in situ</i> РФЭС и РФА	53
C1 УД-08 <u>Бычков В.Ю.</u> , Тюленин Ю.П., Слинько М.М., Корчак В.Н.	
Автоколебания при окислении низших алканов на Pd: взаимосвязь состояния Pd, морфологии поверхности и реакционной способности	54
C1 УД-09 <u>Бухтияров А.В.</u> , Просвирин И.П., Бухтияров В.И.	
Биметаллические модельные Pd-Au катализаторы: РФЭС и СТМ исследования	55
C1 УД-10 <u>Гришин М.В.</u> , Гатин А.К., Дохликова Н.В., Кирсанкин А.А., Колченко Н.Н., Шуб Б.Р., Николаев С.А.	
Адсорбционные свойства единичных аморфных и кристаллических наночастиц металлов	56
C1 УД-11 <u>Садьков В.А.</u> , Мезенцева Н.В., Федорова Ю.Е., Симонов М.Н., Востриков З.Ю., Пархоменко К.В., Рожер А.С., Сморгыо О.Л., Миродатос К.	
Дизайн структурированных катализаторов конверсии биотоплив в синтез газ и водород	57

C1 УД-12 <u>Коган В.М.</u> , Никульшин П.А., Дорохов В.С. Современные представления о катализе сульфидами переходных металлов реакций гидроочистки и синтеза спиртов из синтез-газа	58
C1 УД-13 <u>Иштутенко Д.И.</u> , Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Физико-химические и каталитические свойства модифицированных калием катализаторов для процесса селективной гидроочистки бензина каталитического крекинга	59
C1 УД-14 <u>Суслова Е.В.</u> , Черняк С.А., Егоров А.В., Савилов С.В., Лунин В.В. Каталитическое гидрирование CO₂ в присутствии кобальт- и железнанесенных катализаторов	60
C1 УД-15 <u>Конищева М.В.</u> , Потемкин Д.И., Снытников П.В., Пахарукова В.П., <u>Собянин В.А.</u> Гидрирование CO, CO₂ и их смесей на Ni-, Co- и Fe/CeO₂ катализаторах, полученных из хлоридов и нитратов металлов	61
C1 УД-16 <u>Шилина М.И.</u> , Василевский Г.Ю., Глориозов И.П., Жидомиров Г.М. Активация алканов на модифицированных Co-ZSM-5. Эксперимент и расчет	62
C1 УД-17 <u>Пичугина Д.А.</u> , Кузьменко Н.Е. Исследование механизма процессов гидрирования непредельных соединений на кластерах золота методом функционала плотности	63
C1 УД-18 <u>Шор Е.А.</u> , Шор А.М., Наслузов В.А. Изучение механизма окисления метанола на кластерах серебра	64
C1 УД-19 Помогайло А.Д. Катализ полимер-иммобилизованными кластерами и наночастицами: состояние и перспективы	65

C1 УД-20 <u>Соболев В.И.</u> , Колтунов К.Ю. Эпоксидирование пропилена молекулярным кислородом на золотых катализаторах	67
C1 УД-21 <u>Аншиц А.Г.</u> , Баюков О.А., Аншиц Н.Н., Рабчевский Е.В., Соловьев Л.А., Верещагин С.Н., Кондратенко Е.В. Природа каталитически активных центров ферросфер в процессе окислительной конденсации метана (ОКМ)	68
C1 УД-22 <u>Ломоносов В.И.</u> , Гордиенко Ю.А., Усманов Т.Р. Синев М.Ю. Кинетические закономерности окисления C ₂ -углеводородов в условиях реакции окислительной конденсации метана.....	69
C1 УД-23 <u>Сукулова В.В.</u> , Барабанов А.А., Мацько М.А., Захаров В.А. Полимеризация этилена на титанмагниевого катализаторах: влияние концентрации мономера на число активных центров	70
C1 УД-24 <u>Брук Л.Г.</u> , Темкин О.Н. Сопряженные реакции – новые возможности старой идеи	71
C1 УД-25 <u>Шмидт А.Ф.</u> , Курохтина А.А. Исследования дифференциальной селективности катализатора как эффективный инструмент изучения механизма сложных каталитических процессов	72
C1 УД-26 <u>Печенкин А.А.</u> , Бадмаев С.Д., Потемкин Д.И., Беляев В.Д., Собянин В.А. Каталитические превращения диметоксиметана: реакции и закономерности их протекания	73
C1 УД-27 <u>Староконь Е.В.</u> , Парфенов М.В., Пирютко Л.В., Сошников И.Е., Панов Г.И. Механизм эпоксидирования этилена α -кислородом на поверхности цеолита FeZSM-5	74

C1 УД-28 <u>Матвеева В.Г.</u> , Сапунов В.Н., Григорьев М.Е., Сульман Э.М. Кинетика гидрирования D-глюкозы до D-сорбита на Ru-содержащем гетерогенном катализаторе	75
C1 УД-29 <u>Смирнов М.Ю.</u> , Калинин А.В., Назимов Д.А., Токтарев А.В., Бухтияров В.И. Модельные сероустойчивые NSR-катализаторы: исследование взаимодействия Pt-BaO/MO₂ (MO₂ = TiO₂, ZrO₂, TiO₂-ZrO₂) с NO_x методом РФЭС	76
C1 УД-30 <u>Нартова А.В.</u> , Семиколенов С.В., Бухтияров А.В., Худорожков А.К., Квон Р.И., Бухтияров В.И. In situ РФЭС исследование реакций NO+CO и NO+C₃H₆ на платиновых катализаторах	77
C1 УД-31 <u>Кустов А.Л.</u> , Богдан В.И. Гетерогенно-каталитическое окисление ароматических соединений в сверхкритических условиях	78
C1 УД-32 <u>Ларина Е.В.</u> , Курохтина А.А., Шмидт А.Ф. Исследование кинетического изотопного эффекта на естественном содержании изотопов в реакциях кросс-сочетания	79
C1 УД-33 <u>Кроль О.В.</u> , Потапенко О.В., Голинский Д.В., Доронин В.П., Белый А.С., Дроздов В.А. Использование стабильных изотопов (¹³C и D) для исследования каталитических процессов переработки углеводородов	80
C1 УД-34 <u>Шмаков А.Н.</u> , Винокуров З.С., Селютин А.Г., Сараев А.А., Красников Д.В. Рентгенодифракционные исследования катализаторов в Сибирском Центре Синхротронного и Терагерцового Излучения. Состояние и перспективы	81
C1 УД-35 <u>Тарханова И.Г.</u> , Зеликман В.М., Бухаркина Т.В., Вержичинская С.В. Иммобилизованные металлсодержащие ионные жидкости в катализе радикальных процессов	82

C1 Удк-01 <u>Савельева А.С.</u> , Соболев В.И., Колтунов К.Ю., Водянкина О.В.	
Структура и каталитические свойства Ag/SiO₂ катализаторов, модифицированных FeO_x	83
C1 Удк-02 <u>Полынская Ю.Г.</u> , Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.	
Квантово-химическое исследование активных центров катализаторов на основе золота и серебра в реакции окисления пропилена до оксида пропилена	84
C1 Удк-04 <u>Казанцев К.В.</u> , Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Кирьянов Д.И., Белый А.С.	
Исследование влияния условий приготовления смесевых катализаторов изомеризации Pt/Al₂O₃ + SO₄/ZrO₂ на процесс изомеризации n-гексана	86
C1 Удк-05 <u>Комиссаренко Д.А.</u> , Дедов А.Г., Локтев А.С., Мазо Г.Н., Шляхтин О.А., Пархоменко К.В., А.-С. Roger, Моисеев И.И.	
Каталитическое действие сложнооксидных кобальтатов в парциальном окислении метана в синтез-газ	87
C1 Удк-06 <u>Верещагина Н.В.</u> , Антонова Т.Н., Абрамов И.Г.	
Закономерности реакции каталитического гидрирования дициклопентадиена	88
C1 Удк-07 <u>Зиядуллаев О.Э.</u> , Икрамов А.	
Гетерогенно-каталитическое винилирование ароматических ацетиленовых спиртов в присутствии ацетилена	89
C1 Удк-08 <u>Фесик Е.В.</u> , Гребнев В.В., Заражевский В.И., Кныш Ю.А., Матвеев В.Н.	
Биметаллические Pt(Pd)-Re(Ru) катализаторы конверсии СО, NO_x и углеводородов	91

C1 Удк-09 Кнатько М.В., <u>Лапушкин М.Н.</u> Каталитические свойства поверхностных интерметаллидов NaAu	92
C1 Удк-10 <u>Худорожков А.К.</u> , Просвирин И.П., Четырин И.А., Бухтияров В.И. Каталитические свойства нанесенного палладия в реакции полного окисления пропана	93
C1 Удк-11 <u>Чибирияев А.М.</u> , Кожевников И.В., Мартьянов О.Н. Высокотемпературное разрушение SiO₂-носителей катализаторов в присутствии метанола	94
C1 Удк-12 Прозоров Д.А., <u>Лукин М.В.</u> Определение констант реакционной способности индивидуальных адсорбционных форм водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации	95
C1 Удк-13 <u>Руднев В.С.</u> , Лукиянчук И.В., Васильева М.С. Применение плазменно-электролитического окислирования для получения катализаторов на металлических основах	96
C1 Удк-14 <u>Шишковский И.В.</u> , Щербаков В.И. Послойной лазерный синтез пористых функционально-градиентных фильтров и матриц-носителей для нанокаталитических вставок	97
C1 Удк-15 <u>Барбов А.В.</u> , Прозоров Д.В., Меркин А.А. Выбор растворителей для реакций жидкофазной гидрогенизации по данным об адсорбции водорода на каталитически активных металлах	98
C1 Удк-16 <u>Бекмухамедов Г.Э.</u> , Егорова С.Р., Катаев А.Н., Ламберов А.А. Изменения поверхностных и каталитических свойств алюмохромового катализатора в результате введения кремния	99

Секция 2. Научные основы производства катализаторов

- C2 УД-01** Сульман Э.М., Матвеева В.Г., Тямина И.Ю., Сульман М.Г., Сидоров А.И., Быков А.В., Долуда В.Ю., Никошвили Л.Ж., Бронштейн Л.М.
Формирование металлосодержащих наночастиц в наноструктурированных полимерах – путь к созданию эффективных каталитических систем 100
- C2 УД-02** Яшник С.А., Исмагилов З.Р.
Си-замещенные ZSM-5: взаимосвязь состояния ионов меди и реакционной способности в DeNOx 101
- C2 УД-03** Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П., Ильин А.А., Поляков И.В.
Модифицирование структуры активного компонента на примере катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$ 102
- C2 УД-04** Егорова С.Р., Ламберов А.А.
Взаимосвязь фазового состава и пористости в продуктах дегидратации гиббсита в технологии микросферического носителя 103
- C2 УД-05** Григорьев С.А., Глухов А.С., Нефедкин С.И., Бессарабов Д.Г.
Применение магнетронно-ионных технологий для получения наноструктурных электрокаталитических порошков, каталитических и защитных пленок для низкотемпературных электрохимических систем 104
- C2 УД-06** Аглиуллин М.Р., Магаев О.В., Водянкина О.В., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И.
Новый подход в синтезе каталитически активных алюмосиликатов с мезопористой структурой 105
- C2 УД-07** Резников А.Н., Сиднин Е.А., Сибирякова А.Э., Климочкин Ю.Н.
Энантиселективный катализ хиральными комплексами Ni(II): перспективный путь синтеза нерацемических нейротропных препаратов 106

C2 УД-08 <u>Гаврилова Н.Н.</u> , Назаров В.В., Скудин В.В. Мембранный каталитический реактор. Синтез мембранных катализаторов на основе Mo_2C	107
C2 УД-09 <u>Бельская О.Б.</u> , Степанова Л.Н., Лихолобов В.А. Формирование платиновых центров катализаторов Pt/MgAlO_x, полученных с использованием слоистых двойных гидроксидов	108
C2 УД-10 <u>Боронин А.И.</u> , Коренев С.В., Новопашин С.А. Катализаторы низкотемпературного окисления СО на основе композитов Pd/CeO₂-SnO₂, синтезированных в неравновесных условиях	109
C2 УД-11 <u>Верещагин С.Н.</u> , Соловьев Л.А., Рабчевский Е.В., <u>Дудников В.А.</u> , Овчинников С.Г., Аншиц А.Г. Новый способ регулирования активности катализаторов АВО₃ со структурой перовскита	110
C2 УД-12 <u>Борщ В.Н.</u> , Пугачева Е.В., Жук С.Я., Санин В.Н., Андреев Д.Е., Юхвид В.И., Елисеев О.Л., Казанцев Р.В. Колесников С.И., Колесников И.М. Синтез полиметаллических катализаторов и особенности их функционирования в восстановительных процессах	111
C2 УД-13 <u>Навалихина М.Д.</u> Модифицированные ГПС Ni-нанокатализаторы гидрооблагораживания моторных топлив, полученных на основе различного углеводородного сырья	112
C2 УД-14 <u>Герасимова Л.Г.</u> , <u>Николаев А.И.</u> Исследования по получению и утилизации катализаторов	113

C2 Удк-01 <u>Мироненко О.О.</u> , Смирнова Н.С., Темерев В.Л., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г.	
Оптимизация условий жидкофазного гидрирования ацетилена на катализаторах Pd-Ga/Сибунит при проведении процесса в проточном режиме	114
C2 Удк-02 <u>Минаев П.П.</u> , <u>Можаев А.В.</u> , Никульшин П.А., Пимерзин А.А.	
Влияние промежуточного углеродного покрытия на морфологию активной фазы и каталитические свойства NiWS/C/Al₂O₃ катализаторов	115
C2 Удк-03 <u>Коннов С.В.</u> , Князева Е.Е., Иванова И.И.	
Конверсия метанола в низшие олефины на силикоалюмофосфатах SAPO-18, модифицированных оксидом кремния	116
C2 Удк-04 <u>Василевич А.В.</u> , Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Тренихин М.В.	
Синтез карбидсодержащих катализаторов методом механической активации	117
C2 Удк-05 <u>Литвякова Н.Н.</u> , Мамонтов Г.В.	
Оценка распределения компонентов катализаторов в мезопористых носителях по сорбционным данным	118
C2 Удк-06 <u>Лукиянчук И.В.</u> , Руднев В.С., Тырина Л.М., Черных И.В.	
Каталитически активные слои с оксидами переходных металлов на алюминии и титане	119
C2 Удк-07 <u>Остроушко А.А.</u> , Русских О.В., Кузнецов Д.К., Чезганов Д.С.	
Формирование и морфология каталитических наноразмерных интерфейсов нанесенных сложнооксидных систем	120
C2 Удк-08 <u>Шуваева М.А.</u> , Кузнецов В.Л., Семиколенова Н.В., Мосеенков С.И., Мацько М.А., Шмаков А.Н., Селютин А.Г., Ищенко А.В., Захаров В.А.	
In situ полимеризация этилена на катализаторах AlR₃-TiCl₄, закрепленных на поверхности многослойных углеродных нанотрубок	121

- C2 Удк-09** Нецкина О.В., Комова О.В., Симагина В.И.,
Кочубей Д.И., Просвирин И.П., Одегова Г.В.,
Келлерман Д.Г.
**Гидридный синтез катализаторов гидролиза
боргидрида натрия** 122
- C2 Удк-10** Дутов В.В., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В.
**Влияние взаимодействия металл-носитель
на каталитическую активность Ag/SiO₂
в низкотемпературном окислении CO** 123
- C2 Удк-11** Симакова И.Л., Демидова Ю.С., Симаков А.В.,
Мурзин Д.Ю.
Синтез Ru/C катализаторов коллоидным методом 124
- C2 Удк-12** Кругляков В.Ю., Аюпов А.Б., Мельгунова Е.А.,
Мельгунов М.С.
**Научные основы приготовления гранулированных
мезопористых мезофаз без связующих компонентов** 125
- C2 Удк-13** Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Куликовская Н.А.
Катализаторы на основе Mn-замещенного кордиерита 126
- C2 Удк-14** Подъячева О.Ю., Шмаков А.Н., Булушев Д.А.,
Таран О.П., Боронин А.И., Исмагилов З.Р.
**Углеродные нановолокна допированные азотом и
металлические катализаторы на их основе** 127
- C2 Удк-15** Изаак Т.И., Светличный В.А., Лапин И.Н.,
Мартынова Д.О., Масс В.В., Стонкус О.А.,
Славинская Е.М., Боронин А.И.
**Физико-химическое исследование катализаторов Ag/SiO_x
низкотемпературного окисления CO, синтезированных методом
лазерной абляции** 128

Секция 3. Перспективные каталитические процессы

- СЗ УД-01** Цодиков М.В., Чистяков А.В., Яндиева Ф.А.,
Гехман А.Е., Моисеев И.И.
Катализ перспективный в производстве биотоплив 129
- СЗ УД-02** Беренблум А.С., Данюшевский В.Я., Кузнецов П.С.,
Кацман Е.А., Шамсиев Р.С.
**Каталитическая химия селективного получения парафинов
топливного состава и высших олефинов из растительных
масел и жиров** 130
- СЗ УД-03** Яковлев В.А., Быкова М.В., Смирнов А.А.,
Хромова С.А.
**Перспективные катализаторы гидрооблагораживания
бионефти** 131
- СЗ УД-04** Котельников Г.Р., Сиднев В.Б., Беспалов В.П.,
Галихматова Н.В.
**Высокоэффективный синтез дивинила из возобновляемых
ресурсов** 133
- СЗ УД-05** Стрижаков Д.А., Дандаев А.У., Корбут В.И.,
Хаджиев С.Н., Агабеков В.Е., Юргелевич Ю.Г.,
Кадиев Х.М.
**Гидротермическая переработка гудрона и его смеси с
сосновыми опилками в присутствии кислотных
наноразмерных катализаторов** 134
- СЗ УД-06** Чистяков А.В., Губанов М.А., Жарова П.А.,
Мурзин В.Ю., Цодиков М.В.
**Pt-содержащие катализаторы в процессах переработки
продуктов биомассы** 135
- СЗ УД-07** Сульман Э.М., Косивцов Ю.Ю., Луговой Ю.В.,
Чалов К.В.
**Каталитический пиролиз в присутствии цеолитных
материалов** 136

СЗ УД-08	<u>Симакова И.Д.</u> , Гуляева Ю.А., Симонов М.Н., Панченко В.Н., Просвирин И.П., Шутилов А.А., Зенковец Г.А.	
	Одностадийный синтез компонентов моторного топлива из валериановой кислоты.....	137
СЗ УД-09	<u>Таран О.П.</u> , Громов Н.В., Пархомчук Е.В., Семейкина В.С., Loppinet-Serani A., Aumonier C., Агабеков В.Е., Пармон В.Н.	
	Твердые кислотные катализаторы на основе углерода и оксида циркония для переработки целлюлозы в глюкозу и 5-ГМФ	138
СЗ УД-10	<u>Никошвили Л.Ж.</u> , Матвеева В.Г., Сульман Э.М.	
	Селективное гидрирование алкинолов, как один из этапов синтеза душистых веществ и жирорастворимых витаминов: современные направления исследований и разработки каталитических систем	139
СЗ УД-11	<u>Михаленко И.И.</u> , Поварова Е.И., Пылинина А.И.	
	Роль структуры и проводящих свойств перовскитов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-2x}\text{M}_{2x}\text{O}_{11-\delta}$ с $\text{M} = \text{Cu}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Zr}^{4+}$ в каталитическом дегидрировании изо-бутанола	140
СЗ УД-12	<u>Нестерова Т.Н.</u> , Воронин И.О., Крымкин Н.Ю., Чернышов Д.А., Биленченко Н.В.	
	Сульфокатиониты в процессах получения алкилфенолов	141
СЗ УД-13	<u>Сайфулина Л.Ф.</u> , Булучевский Е.А., Лавренев А.В.	
	Исследование процесса димеризации этилена на нанесенных Pd и Ni – содержащих катализаторах	142
СЗ УД-14	<u>Колтунов К.Ю.</u> , Соболев В.И.	
	Низкотемпературное газофазное окисление спиртов молекулярным кислородом на катализаторах Au/TiO₂	143

СЗ УД-15	<u>Козлова Е.А.</u> , Ремпель А.А., Валеева А.А., Горбунова Т.И., Черепанова С.В., Герасимов Е.Ю., Коровин Е.Ю., Цыбуля С.В., Пармон В.Н.	
	Активность фотокатализаторов CdS/TiO₂ и TiO₂/CdS при парциальном окислении этанола под действием видимого излучения	144
СЗ УД-16	<u>Мамонтов Г.В.</u> , Дутов В.В., Литвякова Н.Н., Грабченко М.В., Зайковский В.И., Соболев В.И., Водянкина О.В.	
	Новые катализаторы низкотемпературного окисления на основе нанесённых высокодисперсных частиц серебра	145
СЗ УД-17	<u>Григорьева Н.Г.</u> , Филиппова Н.А., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И.	
	Микро-мезопористые алюмосиликаты в синтезе N-гетероциклов	146
СЗ УД-18	<u>Восмерилов А.В.</u> , Восмерикова Л.Н.	
	Ароматизация этана и пропана на металлсодержащих цеолитах типа ZSM-5	147
СЗ УД-19	<u>Конуспаев С.Р.</u> , Нурбаева Р.К., Батырбекова З.Б., Журтбаева А.А.	
	Катализаторы крекинга парафинов для синтеза длинноцепных α-олефинов	148
СЗ УД-20	<u>Смоликов М.Д.</u> , Кирьянов Д.И., Белый А.С.	
	Процессы и катализаторы для гидрооблагораживания бензиновых фракций	149
СЗ УД-21	<u>Головко А.К.</u> , Копытов М.А., Шаронова О.М., Кирик Н.П., Аншиц А.Г.	
	Крекинг тяжелого нефтяного сырья с использованием каталитических добавок на основе ферросфер энергетических зол	150
СЗ УД-22	<u>Аббасов В.М.</u> , Ибрагимов Х.Дж., <u>Мухтарова Г.С.</u> , Эфендиева Н.Х., Касымова З.А., Эюбова Х.Т.	
	Влияние температуры на процесс гидрокрекинга гудрона с суспендированным галлоизитом	151

СЗ УД-23 <u>Потапенко О.В.</u> , Доронин В.П., Сорокина Т.П. Каталитическое облагораживание низкосортных бензиновых фракций без использования молекулярного водорода	153
СЗ УД-24 <u>Абасов С. И.</u> , Агаева С.Б., Стариков Р.В., Мамедова М.Т., Исаева Е.С., Иманова А.А., Тагиев Д.В. Совместная конверсия н-гексана и н-бутана на цирконий цеолитных катализаторах	154
СЗ УД-25 Куликова М.В., Кузьмин А.Е., <u>Дементьева О.С.</u> Особенности превращения синтез-газа на катализаторах, содержащих наноразмерные частицы металлов	155
СЗ УД-26 <u>Синева Л.В.</u> , Асалиева Е.Ю., Мордкович В.З. Роль цеолита в получении жидких углеводородов из СО и Н₂ на композитном Со-катализаторе	156
СЗ УД-27 <u>Розенцвиг В.А.</u> , Козлов В.Г., Борейко Н.П., Курлянд С.К. Новая нефтеполимерная смола на основе изопрена. Синтез, строение и практическое применение	157
СЗ УД-28 <u>Седов И.В.</u> , Злобинский Ю.И., Иванюк А.В., Сметанников О.В. Федоров Д.П. Новые металлополимерные смешанные катализаторы для получения бимодального полиэтилена	158
СЗ УД-29 <u>Лавренов А.В.</u> , Чумаченко Ю.А., Булучевский Е.А. Одностадийный гидрокрекинг растительного масла в присутствии бифункциональных катализаторов на основе боратсодержащих оксидных носителей	159
СЗ УД-30 <u>Шуткина О.В.</u> , Пономарева О.А., Иванова И.И. Влияние каталитических условий на показатели процесса гидроалкилирования бензола ацетоном	160
СЗ УД-31 Ахмедова Р.Г., <u>Бабаева Ф.А.</u> , Ибрагимов Х.Д., Багирзаде Н.Р., Кольчикова И.В., Ибрагимова З.М. Наноструктурированные катализаторы конверсии метанола	161

СЗ УД-32 <u>Жижина Е.Г.</u> , Одяков В.Ф., Матвеев К.И., Пармон В.Н.	
Гомогенный процесс получения метилэтилкетона. Пилотные испытания	162
СЗ УД-33 <u>Дадаходжаев А.Т.</u> , Сайдахмедов Х.А., Умаров И.Ш., Ульбашева И.Б., Фарзутдинова Л.Р.	
Низкотемпературные катализаторы конверсии оксида углерода (II) улучшенной структуры	163
СЗ УД-34 <u>Еременко Н.К.</u> , Образцова И.И., Еременко А.Н., Сименюк Г.Ю., Подъячева О.Ю., Исмагилов З.Р.	
Каталитическое гидрирование ароматических нитросоединений с использованием наночастиц палладия, стабилизированных трифенилфосфином на углеродных и оксидных носителях	164
СЗ УД-35 <u>Сальников В.А.</u> , Коклюхин А.С., Никульшин П.А., Пимерзин А.А.	
Взаимное влияние S-, N- и O-содержащих гетероатомных соединений в процессе гидроочистки на Co(Ni)Mo₆/Al₂O₃ катализаторах	165
СЗ УД-36 <u>Вершинин Н.Н.</u> , Бакаев В.А., Балихин И.Л., Ефимов О.Н., Кабачков Е.Н., Торбов В.Н., Куркин Е.Н.	
Нанокатализаторы для каталитической и фотокаталитической очистки воздуха от токсичных газов в бытовых помещениях	166
СЗ УД-37 <u>Федотов А.С.</u> , Цодиков М.В., Антонов Д.О., Уваров В.И.	
Углекислотный и паровой риформинг метана и продуктов ферментации на пористых керамических Ni-Co-содержащих мембранах	168
СЗ Удк-01 Бухаркина Т.В., Гаврилова Н.Н., <u>Скудин В.В.</u>	
Мембранный каталитический реактор. Режимы работы, кинетический эксперимент	169
СЗ Удк-02 Петрова Е.М., <u>Юнусова Л.М.</u> , Ахмедьянова Р.А., <u>Лиакумович А.Г.</u>	
Дегидрирование углеводов с использованием микроволнового излучения	170

СЗ Удк-03 <u>Иванов Д.П.</u> , Пирютко Л.В., Панов Г.И. Региоселективность в реакции окисления фенола закисью азота	171
СЗ Удк-04 <u>Ковязин П.В.</u> , Парфенова Л.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М. Асимметрическое карбо- и циклоалюминирование алкенов, катализируемое энантиомерно чистыми ansa-комплексами Zr	172
СЗ Удк-05 Власова Е.Н., Делий И.В., Александров П.В., Бухтияров А.В., Герасимов Е.Ю., Нуждин А.Л., Алешина Г.И., <u>Бухтиярова Г.А.</u> Поведение CoMoS/Al₂O₃ и NiMoS/Al₂O₃ катализаторов в процессе гидроочистки смеси дизельных фракций с рапсовым маслом	173
СЗ Удк-06 <u>Шаповалова О.В.</u> , Синев М.Ю., Арутюнов В.С., Шмелев В.М. Влияние каталитически активных материалов на окислительную конверсию метана в синтез-газ в горелочных устройствах на основе объемных проницаемых матриц	174
СЗ Удк-07 <u>Голинский Д.В.</u> , Пашков В.В., Останина Н. В., Удрас И.Е., Белый А.С. Изучение адсорбционных и каталитических свойств метана на алюмоплатиновых катализаторах и их механических смесях с цеолитом типа ZSM-5	175
СЗ Удк-08 <u>Чудакова М.В.</u> , Дементьева О.С., Куликова М.В. Формирование наноразмерных железо и кобальтсодержащих катализаторов синтеза Фишера-Тропша in situ в реакционной среде	176
СЗ Удк-09 <u>Шешко Т.Ф.</u> , Серов Ю.М., Дементьева М.В., Числова И.В., Зверева И.А. Активность наноструктурированных перовскитоподобных ферритов гадолиния и стронция в каталитическом гидрировании CO	177

С3 Удк-10 <u>Дорохов В.С.</u> , Елисеев, О.Л., Коган В.М. Получение и конверсия оксигенатов на молибденсульфидных катализаторах	178
С3 Удк-11 <u>Константинов Г.И.</u> , Чистяков А.В., Курдюмов С.С., Передерий М.А., Цодиков М.В. Получение водородсодержащего газа путем воздействия СВЧ- излучения на органические субстраты	179
С3 Удк-12 <u>Уржунцев Г.А.</u> , Ечевский Г.В. Высокоактивный катализатор изомеризации легких бензиновых фракций на основе сульфатированного оксида циркония	180
С3 Удк-13 <u>Пашков В.В.</u> , Голинский Д.В., Удрас И.Е., Кроль О.В., Белый А.С. Исследования совместного превращения бутана и гексана с использованием ¹³С-бутана	181
С3 Удк-14 <u>Востриков С.В.</u> , Нестерова Т.Н., Кондратьев О.И. Селективная изомеризация линейных бутенов на современных макропористых сульфокатионитах	182
С3 Удк-15 <u>Булучевский Е.А.</u> , Лавренов А.В., Сайфулина Л.Ф. Математическая модель процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена	183
С3 Удк-16 Харламова Т.С. Силикаты лантана как катализаторы окислительной конденсации метана	185

С3 Удк-17 <u>Федушак Т.А.</u> , Уймин М.А., Акимов А.С., Морозов М.А., Восмерилов А.В., Петренко Т.В. Исследование влияния модифицирующих добавок на активность дисульфида молибдена в процессе гидроочистки дизельной фракции и реакциях гидрогенолиза модельных соединений	186
С3 Удк-18 <u>Наранов Е.Р.</u> , Максимов А.Л., Караханов Э.А. Гидрирование ароматических соединений на сульфидных Ni-W мезопористых катализаторах, содержащих нанокристаллиты цеолитов	187
С3 Удк-19 <u>Бухаркина Т.В.</u> , Гаврилова Н.Н., Скудин В.В. Мембранный каталитический реактор. Кинетическое моделирование углекислотной конверсии метана	188

Секция 4. Промышленные катализаторы и каталитические процессы

С4 УД-01 <u>Белинская Н.С.</u> , Иванчина Э.Д., <u>Ивашкина Е.Н.</u> , Силко Г.Ю., Францина Е.В. Применение метода математического моделирования для повышения эффективности каталитических процессов риформинга и депарафинизации	189
С4 УД-02 <u>Иванчина Э.Д.</u> , Шарова Е.С. Математические модели многокомпонентных процессов – промышленному катализу	190
С4 УД-03 <u>Яблокова С.С.</u> , Загоруйко А.Н., Носков А.С., Смоликов М.Д., Белый А.С. Технологические исследования катализаторов риформинга для построения кинетической модели процесса риформинга	191
С4 Удк-01 <u>Вяткин Ю.Л.</u> , Ванчурин В.И., Савенков А.С. Математическое моделирование процесса окисления аммиака с учетом испарения платиноидов	192

- C4 Удк-02** Коваленко О.Н., Исупова Л.Н., Глазырин А.В.,
Калинкин П.Н., Данилевич В.В., Ханаев В.М.,
Носков А.С., Пармон В.Н., Сусликова Н.М.,
Ведров В.Н.
**Разработка, внедрение и опытно-промышленные испытания
алюмооксидного катализатора процесса Клауса
с оптимизированной пористой структурой** 193
- C4 Удк-03** Герзелиев И.М., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Лапшина Ю.А.,
Шавалеева Н.Н., Хаджиев С.Н.
**Разработка отечественного процесса жидкофазного
трансалкилирования бензола диэтилбензолами** 194
- C4 Удк-04** Гизетдинова А.Ф., Скорникова С.А., Колесников С.С.,
Целютина М.И., Резниченко И.Д.
**Синтез цеолитов структурных типов бета (BEA) и морденит
(MOR) для катализаторов изомеризации бензиновых фракций**... 196
- C4 Удк-05** Рамазанов Р.Р., Лосев К.А., Лысяков К.А.,
Куликов Д.В., Смирнов В.К.², Барсуков О.В.,
Ирисова К.Н.
**Опыт промышленных испытаний гранулированного
катализатора каталитического крекинга Atren Cat
марки КГ-12** 197
- C4 Удк-06** Воропаев И.Н., Романенко А.В., Чумаченко В.А.
**Разработка и опытно-промышленные испытания перспективного
Pd/C катализатора гидрирования растительных масел** 198
- C4 Удк-07** Герасев А.П.
**Автоволны эндотермической реакции, возникающие
в неподвижном слое катализатора при нагреве
микроволновым излучением** 199
- C4 Удк-08** Добрынкин Н.М., Верниковская Н.В., Чумаченко В.А.
**Исследование процесса фильтрования катализаторов
гидрирования** 200
- C4 Удк-09** Голосман Е.З., Ефремов В.Н., Кашинская А.В.
**Катализаторы гидрирования оксидов углерода
с пониженной температурой восстановления** 201

С4 Удк-10 <u>Викарчук А.А.</u> , Грызунова Н.Н., Денисова А.Г., Гюрьков М.Н. Физические основы создания цельнометаллических катализаторов на основе меди и её оксидов, имеющих развитую поверхность	202
С4 Удк-11 <u>Меньщиков В.А.</u> , <u>Семенов И.П.</u> , Гольдштейн Л.Х. Каталитические реакторы в производствах химических продуктов из биоэтанола	203
С4 Удк-12 <u>Нарочный Г.Б.</u> , Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Земляков Н.Д., Синичкина С.Г., Усков И.В., Меркин А.А., Комаров А.А. Опыт реализации технологии кобальтового катализатора синтеза углеводородов из СО и Н₂	204
С4 Удк-13 <u>Хавкин В.А.</u> , Гуляева Л.А. Развитие гидрогенизационных процессов - важное направление модернизации нефтеперерабатывающей промышленности России	205
С4 Удк-14 <u>Алиев Р.Р.</u> , Винокуров Б.В., Хавкин В.А., Целютина М.И. Отечественные промышленные катализаторы нефтепереработки: состояние и перспективы	207
С4 Удк-15 <u>Гуляева Л.А.</u> , Хавкин В.А. Гидрирование дистиллатов каталитического крекинга и коксования с получением авиационного топлива и ракетного горючего	208
Симпозиум 1. “Углеродные материалы и композиты на их основе”	209
Ключевые лекции	
Симп.1 КЛ-1 <u>Мишаков И.В.</u> , Стрельцов И.А., Бауман Ю.И., Токарева И.В., Ведягин А.А., Буянов Р.А. Синтез УНВ с заданными морфологическими и текстурными характеристиками для модифицирования различных материалов	211

Симп.1 КЛ-2 Лисичкин Г.В. Функционализированный детонационный наноалмаз: биомедицинские приложения	212
---	-----

Устные доклады

Симп.1 УД-01 Пьянова Л.Г. Функционализация углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначения с целью повышения их биоспецифических свойств	213
Симп.1 УД-02 Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Левданский А.В., Гришечко Л.И., Селзард А., Пинель. К. Интегрированная каталитическая переработка биомассы осины с получением жидких биотоплив, сульфатов микрокристаллической целлюлозы и углеродных аэрогелей	214
Симп.1 УД-03 Дроздов В.А., Гуляева Т.И. Применение методов адсорбционного сравнительного анализа при изучении текстуры микро-, мезопористых углеродных материалов	215
Симп.1 УД-04 Кузнецов В.Л. Углеродные многослойные нанотрубки: оптимизация свойств для практических приложений	216
Симп.1 УД-05 Коваленко Г.А., Кузнецов В.Л., Перминова Л.В., Мосеенков С.И., Рудина Н.А., Чуенко Т.В. Наноглерод-силикатные матрицы для приготовления гетерогенных биокатализаторов	217
Симп.1 УД-06 Пучков С.С., Лавренов А.В., Сурувикин Ю.В., Пьянова Л.Г., Плаксин Г.В., Раздьяконова Г.И., Лихолобов В.А. Отработка технологий получения новых углеродных материалов в условиях опытного производства ИППУ СО РАН ...	219

Симп.1 УД-07 <u>Раздьяконова Г.И.</u> , Новиков А.Н., Маратканова Е.А., Лихолобов В.А.	
Взаимодействие дисперсного углерода с активными формами кислорода	220
Симп.1 Удк-01 <u>Артамонов А.В.</u> , Смирнов Н.Н., Фирсов А.В., Ильин А.П.	
Использование модифицированных активных углей в процессах очистки экстракционной фосфорной кислоты и извлечения редкоземельных элементов	222
Симп.1 Удк-02 <u>Солодовниченко В.С.</u> , Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С., Аникеева И.В., Дроздов В.А.	
Синтез наноструктурированных углеродных материалов на основе карбоцепных хлорполимеров	223
Симп.1 Удк-03 Кузнецов В.Л., Шуваева М.А., Мосеенков С.И., Ищенко А.В., <u>Красников Д.В.</u>	
Оптимизация свойств многослойных углеродных нанотрубок для их применения в композиционных материалах	224
Симп.1 Удк-04 <u>Лебедева М.В.</u> , Кузнецов А.Н., Елецкий П.М., Яковлев В.А., Кузнецов В.Л., Пармон В.Н.	
Углеродные материалы различной морфологии и композиты на их основе как активные материалы для суперконденсаторов	225
 Симпозиум 2.	
“Малотоннажная химия: состояние и перспективы”	227
 Ключевые лекции	
Симп.2 КЛ-1 <u>Николаев А.И.</u> , Герасимова Л.Г., Калинин В.Т.	
Малотоннажные производства на основе нетрадиционных видов сырья и отходов горно-обогатительных предприятий	229
Симп.2 КЛ-2 <u>Ненайденко В.Г.</u> , Шастин А.В., Музалевский В.М., Баленкова Е.С.	
Реакция каталитического олефинирования – новый, универсальный метод получения алкенов	230

Симп.2 КЛ-3 Кучин А.В.
Лесохимия, органический синтез 231

Симп.2 КЛ-4 Пай З.П.
Импортозамещающие продукты малотоннажной органической химии 232

Устные доклады

Симп.2 Удк-01 Усикова Е.М., Снегурова В.В., Царегородцев Н.Г., Сарин Л.И.
Использование углеродсодержащих композиционных материалов для производства резисторов электроэнергетического назначения 233

Симп.2 Удк-02 Шаманаев И.В., Делий И.В., Герасимов Е.Ю., Квон Р.И., Рогов В.А., Пахарукова В.П., Бухтиярова Г.А.
Катализаторы гидрооксигенации на основе фосфидов никеля 234

Симп.2 Удк-03 Приходько С.А., Шабалин А.Ю., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Пармон В.Н.
Способы получения новых функциональных ионных жидкостей со слабокоординирующими борорганическими анионами 235

Симп.2 Удк-04 Тучапская Д.П., Бескопильный А.М., Пай З.П.
Селективное каталитическое окисление спиртов пероксидом водорода в присутствии пероксополиоксокомплекса вольфрама 236

Симп.2 Удк-05 Сайгитбаталова С.Ш., Арсланова Г.Г., Черезова Е.Н.
Использование Н-кислотных катализаторов в реакции получения метилбисфенольных антиоксидантов для полимеров 237

Симп.2 Удк-06 Тихонов А.Я., Самсонов В.А.
Циклогексанон – предшественник в синтезе гетероциклических соединений 238

Симп.2 Удк-07 <u>Сидоренко А.Ю.</u> , Сеньков Г.М., Агабеков В.Е. Каталитическая изомеризация α-пинена в присутствии кислотно-модифицированного алюмосиликата	239
Симп.2 Удк-08 <u>Назаров М.В.</u> , Ильясов И.Р., Ламберов А.А. Гидрирование ацетилена на Pd/Al₂O₃/Ni (ВПЯМ)	241
Симп.2 Удк-09 Яновский Л.С., <u>Варламова Н.И.</u> , Попов И.М. Эндотермические процессы в реактивных топливах: проблемы и перспективы	242
Содержание	243

**II Российский конгресс по катализу
«РОСКАТАЛИЗ»
Том I**

Сборник тезисов докладов
Под общей редакцией академика В.Н. Пармона и д.т.н. А.С. Носкова

Тезисы докладов опубликованы в представленном авторами виде,
ответственность за содержание тезисов остается за авторами

Составители:	Л.Я. Старцева М.А. Ключа к.х.н. П.А. Никульшин
Компьютерная обработка	Ю.В. Климова А.А. Спиридонов
Обложка:	Н.Ф. Потеряева, Ю.В. Климова

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) 330-82-69

Электронная версия:
[Издательский отдел Института катализа СО РАН](http://catalysis.ru)
E-mail: pub@catalysis.ru Тел. (383) 326-97-15
Объем: 4,8 Мб. 1 USB-флеш-накопитель.
Подписано в тираж: 08.09.2014. Тираж: 300 экз.
Системные требования: i486 ; **Adobe Reader** (чтение формата PDF).

ISBN 978-5-906376-07-7



http://catalysis.ru/block/index.php?ID=1&SECTION_ID=1876