



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

“Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы”

6-11 сентября 2022 г.

Сборник тезисов



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

Российский научный фонд

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
«Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения
Российской академии наук»

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

Шестая школа молодых учёных

6 – 11 сентября 2022 г.

Красноярск, Россия

Сборник тезисов

УДК 544.47
ББК Л54 + Л292
Н 766

Н 766 **Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Шестая кола молодых учёных [Электронный ресурс]:** сборник тезисов докладов, 6 – 11 сентября 2022 г., Красноярск / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2022.

ISBN 978-5-906376-44-2

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

Сборник тезисов включает тезисы пленарных лекций и устных докладов.

Тематика школы-конференции включает различные фундаментальные и прикладные аспекты глубокой переработки нефтегазового, угольного, растительного, микробиологического сырья и органических отходов, в том числе:

- разработка и физико-химические исследования катализаторов;
- каталитические, физические и биотехнологические подходы и решения в переработке сырья;
- новые подходы к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике;
- разработка технологических основ процессов глубокой переработки;
- добыча, получение, подготовка и исследование состава сырья.

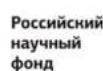
УДК 544.47
ББК Л54 + Л292

ISBN 978-5-906376-44-2

© Институт катализа СО РАН, 2022
© ФИЦ КНЦ СО РАН, 2022

Организаторы школы

- ФИЦ Красноярский научный центр СО РАН
- Сибирский федеральный университет
- ФИЦ Институт катализа СО РАН
- Российский научный фонд
- Институт химии и химической технологии СО РАН



Научная программа

Научная программа школы включает в себя пленарные лекции ведущих учёных (45 минут) и устные доклады молодых учёных (15 минут).

Язык конференции - русский.

Научный руководитель школы

Академик РАН **Пармон Валентин Николаевич**,
Сибирское отделение РАН, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Научный комитет

Председатель: **Таран Оксана Павловна**
д.х.н., профессор РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН,
Красноярск

Кучин Александр Васильевич
академик РАН, д.х.н., Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Нифантьев Николай Эдуардович
чл.-корр. РАН, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

Баранов Владимир Николаевич
к.т.н., Институт цветных металлов и материаловедения, Сибирский федеральный университет,
Красноярск

Барышев Руслан Александрович

к.ф.н., Сибирский федеральный университет, Красноярск

Кузнецов Борис Николаевич

д.х.н., Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Лавренов Александр Валентинович

д.х.н., Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск

Локтева Екатерина Сергеевна

д.х.н., МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Мартьянов Олег Николаевич

д.х.н., профессор РАН, Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Окотруб Александр Владимирович

д.ф.-м.н., профессор, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

Онучин Александр Александрович

д.б.н., профессор, Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Организационный комитет

Председатель: Таран Оксана Павловна

д.х.н., профессор РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Громов Николай Владимирович

к.х.н., н.с., Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Зайцева Юлия Николаевна

к.х.н., Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Маляр Юрий Николаевич

к.х.н., Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Казаченко Александр Сергеевич

к.х.н., Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Левданский Александр Владимирович

к.х.н., Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Боровкова Валентина Сергеевна

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Школа проводится под эгидой 300-летия Российской академии наук





ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой
переработки углеводородного сырья и биомассы

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1 ÷ ПЛ-10

Проблемы и перспективы лесохимии
Химия и технология растительного сырья

Кучин А.В.

Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Россия

E-mail kutchin-av@chemi.komisc.ru

Лесохимия в широком понимании этого термина – область знаний о химических производствах, исходным сырьем для которых является древесина.

Лесохимические направления переработки биомассы дерева:

экстрактивные, направленные на извлечение из древесины, коры, хвои и других частей дерева растворимых органических веществ;

канифольно-скипидарные, связанные с заготовкой и переработкой живицы;

термические, в том числе пиролиз, углежжение, смолокурение, дегтекурение, газификация; энергохимическая переработка;

вторичные производства: камфарное, смолопереработка, производство ацетатных растворителей и др.;

целлюлозно-бумажное производство (ЦБП) как отрасль рассматривается отдельно, хотя многие предприятия ЦБП производят или могут производить вторичные лесохимические продукты в качестве товарных (лигносульфонаты, фурфурол, этиловый спирт и др.).

Сырьем для лесохимической промышленности являются древесина и древесные отходы хвойных и лиственных пород (древесные пни, опилки, древесная зелень, хвоя, щепа, сучья, кора), живица.

Лесохимия в настоящее время представляет собой науку, объединяющую множество дисциплин. Изучение химического состава древесины и всех морфологических составляющих дерева, разработка способов выделения индивидуальных химических соединений, синтез на их основе новых производных, выявление биологической и фармакологической активности являются в современном понимании предметом лесохимии. Перспективы ее развития основываются на использовании возобновляемого растительного сырья и уникальности получаемых продуктов.

Экологические проблемы в нефтехимической и нефтедобывающей промышленности и высокие цены на нефть и газ 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,

ПЛ-1

которые позволяют реализовать устойчивое развитие человеческого общества и удовлетворение потребностей в энергии и материалах.

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 получены новые вещества и материалы с ценными практическими свойствами и широкого спектра назначения.

Низкомолекулярные компоненты, выделяемые из растительного сырья, широко используются в тонком органическом синтезе, являясь основой для химической трансформации. Одним из наиболее интересных и перспективных с точки зрения синтетических возможностей классов соединений являются терпеноиды. У этого класса химических веществ выявлен широкий спектр биологической активности. Установлено, что терпеноидные соединения могут проявлять обезболивающее, противовоспалительное, ранозаживляющее, антимикробное, антивирусное, антигистаминное, иммуномодулирующее, противоопухолевое, спазмолитическое, успокаивающее действие.

Важное направление химии монотерпеноидов – функционализация исходных субстратов с целью получения фармакологически активных соединений. Тенденция к использованию биологически активных веществ природного происхождения постоянно возрастает в силу относительно низкой токсичности соединений, синтезированных на основе компонентов растительного сырья, по сравнению с синтетическими аналогами.

В докладе будут представлены современные направления и достижения по комплексной переработке растительного сырья, а также результаты исследований Института химии Коми НЦ УрО РАН.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 21-73-20091

**Структурный анализ и биологические исследования фукоиданов -
полисахаридов из бурых водорослей**

Нифантьев Н.Э.

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

E-mail: nen@ioc.ac.ru

Бурые водоросли представляют собой перспективный тип крупномасштабного возобновляемого растительного сырья для получения продуктов передела с высокой добавленной стоимостью. Они включают агрохимические фертилайзеры, разнообразные виды биотоплива, биопигменты и другие. В докладе рассмотрены работы лаборатории автора за последние годы, посвященные исследованию строения природных полисульфатированных полисахаридов фукоиданов из бурых водорослей и выяснению взаимосвязи их структурных характеристик (тип сочленения основной цепи, структура разветвлений, степень О-сульфатирования, углеводный состав) и биологической активности. Конформационное поведение фукоиданов их олигосахаридных фрагментов будет также рассмотрено вместе с результатами работ по направленному стереоселективному синтезу крупных олигосахаридных фрагментов данных полисахаридов в качестве основы для создания оригинальных лекарственных соединений и биовекторов, необходимых для дизайна диагностических контрастеров и наноконтейнеров для адресной доставки гидрофобных лекарств.

Работа поддержана грантом в форме субсидии от 09.10.2020г. № 075-15-2020-792 (Договор № 32.01-Р-1.1-2879/2020 (30/20) от 2020 г.).

Развитие и применение передовых методов *in situ* для исследования стабильности и физико-химических процессов в нефтяных системах

Мартьянов О.Н.¹, Морозов Е.В.², Трухан С.Н.¹, Шалыгин А.С.¹, Кожевников И.В.¹,
Чибиряев А.М.¹

1 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 - Институт химии и химической технологии СО РАН - обособленное подразделение
ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

oleg@catalysis.ru

Использование тяжелых нефтей и их компонентов лимитируется не только высокой стоимостью его извлечения и транспортировки, но и фундаментальными проблемами, которые возникают при их переработке с использованием традиционных каталитических процессов. Одной из наиболее трудноразрешимых проблем является потеря фазовой стабильности многокомпонентной углеводородной системы [1,2], что приводит к снижению эффективности процесса, вследствие значительных потерь энергии и сырья. Таким образом, важным условием разработки эффективных процессов добычи и переработки тяжелых нефтей является понимание ключевых факторов, определяющих агрегативное поведение и стабильность нефтяных дисперсных систем, с учетом химических превращений их компонентов в различных внешних условиях [3].

Существенным фактором, влияющим на агрегацию и осаждение асфальтенов, является их локальное окружение, которое определяет характер межмолекулярных взаимодействий. Поэтому прогноз стабильности сырой нефти и асфальтеносодержащих дисперсных систем требует фундаментальных знаний о характере межмолекулярных взаимодействий асфальтенов не только между собой, но и с другими компонентами тяжелой нефти в локальном окружении. В настоящее время структура и свойства тяжелых нефтей и нефтяных остатков изучаются высокоинформативными физико-химическими методами [4]. Описание и анализ результатов, полученных с помощью каждого метода, может занимать сотни страниц. Однако, следует признать, что данные, полученные даже самыми передовыми методами в режиме *ex situ*, не отражают процессы, происходящие в сырой нефти в реальных условиях, и, следовательно, не могут предсказать поведение различных нефтей и определить границы их стабильности, агрегативной устойчивости и/или образования асфальтеносодержащих отложений. Применение передовых физических методов в режиме *in situ* на атомно-молекулярном уровне является принципиальным шагом на пути к выявлению факторов, определяющих устойчивость нефтяных дисперсных систем, выяснению механизмов агрегации и дезагрегации высокомолекулярных компонентов тяжелых нефтей. При этом важно использовать не один, пусть даже

уникальный подход, а комплекс взаимодополняющих методов исследования, которые позволят получать информацию о системе на различных пространственных и временных масштабах *in situ* [5,6].

В представленном докладе проанализирован потенциал передовых физических методов исследования фазовой стабильности и физико-химических процессов, происходящих в тяжелых нефтях в режиме *in situ*. Изложены основные принципы применения методов *in situ*; обсуждаются возможности и ограничения каждого подхода. Особое внимание уделяется химической визуализации процесса агрегации асфальтенов с использованием метода ИК-Фурье спектроскопии (микроскопии) с матричным детектированием в различных режимах, включая режим нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) [7-11], магнитно-резонансной томографии (МРТ) [12-15], электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [16-18]. Данные методы позволяют получать взаимодополняющую информацию о свойствах и поведении нефтяных дисперсных систем, включая информацию о вращательной подвижности индивидуальных молекул асфальтенов, динамики их локального окружения, изменении размеров и формы агрегатов. Развитые методы могут применяться для визуализации процессов агрегации асфальтенов и образования осадков в сырой нефти и их блендах с пространственным разрешением от нескольких единиц до тысяч микрометров с характерным временем в диапазоне от нескольких секунд до сотен часов в широком диапазоне температур и давлений *in situ*, в том числе в условиях проточных реакторов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-13-00065

Литература:

- [1] Chen L., Bertolini A., et al. // Energy Fuels. 2020. Vol. 34. P. 14074.
- [2] Zhang Y., Siskin M., et al. // Heat Transfer Eng. 2011. Vol. 32. P. 197.
- [4] Marshall A.G., Rodgers R.P. // Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS). 2008. Vol. 105. P. 18090.
- [5] Morozov E.V., Trukhan S.N., et al. // Proceedings of 248th National Meeting of the American Chemical Society. San Francisco. CA. 2014. P. 531.
- [6] Мартыянов О.Н., Ларичев Ю.В., Морозов Е.В., и др. // Успехи химии. 2017. Т. 86. № 11. С. 999.
- [7] Gabrienko A.A., Subramani V., et al. // Adsorpt. Sci. Technol. 2014. V. 32. P. 243.
- [8] Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G. // Energy Fuels. 2015. V. 29. P. 7114.
- [9] Gabrienko A.A., Morozov E.V., et al. // J. Phys. Chem. C. 2015. Vol. 119. P. 2646.
- [10] Gabrienko A.A., Martyanov O.N., Kazarian S.G. // Energy Fuels. 2016. Vol. 30. P. 4750.
- [11] Shalygin A.S., Kozhevnikov I.V., et al. // J. Pet. Sci. Eng. 2019. Vol. 181. P. 106205.
- [12] Morozov E.V., Falaleev O.V., Martyanov O.N. // Energy Fuels. 2016. Vol. 30. P. 9003.
- [13] Morozov E.V., Martyanov O.N. // Appl. Magn. Reson. 2016. Vol. 47. P. 223.
- [14] Morozov E.V., Martyanov O.N. // Energy Fuels. 2017. Vol. 31. P. 10639.
- [15] Morozov E.V., Yushmanov P.V., Martyanov O.N. // Energy Fuels. 2019. Vol. 33. P. 6934.
- [16] Trukhan S.N., Yudanov V.F., et al. // Energy Fuels. 2014. Vol. 28. P. 6315.
- [17] Trukhan S.N., Kazarian S.G., Martyanov O.N. // Energy Fuels. 2017. Vol. 31. P. 387.
- [18] Trukhan S.N., Yakushkin S.S., Martyanov O.N. // J. Phys. Chem. C. 2022. Vol. 126. P. 10729.

**Каталитические гидропроцессы переработки нефтяных остатков:
мировой и российский опыт**

Пархомчук Е.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

ekaterina@catalysis.ru

Крылатая фраза Д.И. Менделеева «Нефть не топливо. Топить можно и ассигнациями» актуальна и 150 лет спустя. На нефть приходится 29% общемирового потребления энергии, что в нефтяном эквиваленте составляет более 4000 млн тонн (Mtoe) в 2021 году. Несмотря на растущее внимание правительств к экологически чистой энергии вклад нефти, по наиболее жесткому прогнозу «с нулевым выбросом» Международного энергетического агентства, не упадет ниже 20% к 2050 году. Поэтому обеспечение максимальной глубины переработки нефти и высокой эффективности процессов облагораживания, по-прежнему, остается актуальной задачей науки и технологий.

Россия входит в тройку крупнейших добывающих нефть стран, в 2020 году ею добыто 573,4 млн тонн нефти и переработано 285 млн тонн, из которых около 150 млн тонн относятся к нефтяным остаткам (мазут и гудрон). В мировой практике разработаны термические процессы (коксование, висбрекинг, каталитический крекинг) и каталитические гидропроцессы (гидрокрекинг в неподвижном, движущемся или кипящем слое, сларри-гидрокрекинг) переработки нефтяных остатков. Технологии каталитической гидропереработки тяжелых и сверхтяжелых фракций нефти используются в мировой промышленности уже более 20 лет, в результате чего глубина переработки достигла 96% в США и 85% в Европе. В России доля мощностей процессов глубокой переработки нефти не превышает 11% относительно первичных процессов (в США более 61%, в Японии 26%), единственным промышленным процессом переработки нефтяных остатков является замедленное коксование, которое не обеспечивает нефтепродукты требуемыми современными техническими и экологическими характеристиками. Глубина переработки нефти в РФ составляет 84,4% (на 2020 год) и индекс Нельсона (NCI) – критерий сложности перерабатываемых процессов на НПЗ – на российских заводах не превышает 6,0 из максимальных 20 (в среднем по миру NCI = 6,7, в США – от 9 до 12, в Европе – от 6 до 9).

Несмотря на то, что технологии гидрогенизационной переработки нефтяных остатков требуют больших капитальных и операционных затрат по сравнению с термическими процессами, на каталитические гидропроцессы в мире приходится около 20% всех перерабатываемых нефтяные остатки промышленных технологий. Связано это, прежде всего, с высоким выходом светлых дистиллятов (более 85 %) за счет реакций гидрирования и гидрокрекинга и одновременным очищением фракций, в том числе остаточных, от нежелательных примесей – серы, азота и металлов. Наиболее

ПЛ-4

распространенные и востребованные гидропроцессы переработки тяжелых нефтей проводят в неподвижном слое катализатора, разделяя реакционную зону на несколько частей, выполняющих различные функции: защитную – для удаления крупных агрегатов асфальтенов и коксовых частиц, гидроочистки – для удаления гетероатомов, гидрокрекинга – для увеличения выхода светлых фракций. Катализаторы для таких процессов совмещают высокую активность в целевых реакциях гидрооблагораживания и функцию “хранения” для обеспечения продолжительной работы.

В совместной многолетней работе ПАО «Газпром нефть», Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Института математики им. С.Л. Соболева СО РАН и Новосибирского государственного университета разработаны каталитические технологии гидропереработки мазута (ГПМ) и гудрона (ГПГ) для получения нефтепродуктов с высокой добавленной стоимостью, в том числе судового топлива, удовлетворяющего требованиям MARPOL, с низким содержанием серы и металлов. Технологии основаны на использовании нового типа катализаторов, обладающих иерархической структурой мезо- и макропор, с высокой активностью и стабильностью в жестких условиях переработки нефтяных остатков. Зарубежные технологии-аналоги – это технологии HYVANT, лицензируемые компанией «Axens»; процессы RCD Unionfining компаний UOP и Unocal с использованием катализаторов компаний Albemarle и Nippon Ketjen Co. Ltd; и технологии RDS/VRDS компании «Chevron Lummus Global».

Эффективность новых катализаторов подтверждена в многостадийном гидрооблагораживании нефтяного сырья в лабораторном масштабе (объем реактора 15 см³, пробег катализаторов более 1000 ч) и на пилотной установке ООО «ИХТЦ» (объем реакционного слоя 4,4 л, пробег катализаторов более 2000 ч). В качестве сырья использовали тяжелую нефть из Татарстана, мазут и гудрон Московского НПЗ. Состав разработанных катализаторов, способ их приготовления, а также технология гидропереработки тяжелого углеводородного сырья с их использованием, защищены патентами РФ.

Проведена оценка экономической эффективности внедрения технологий ГПМ и ГПГ. Они могут применяться как в одиночном исполнении, так и в интеграции с другими промышленно реализованными процессами, в зависимости от свойств сырья и требуемой продуктовой корзины. Например, для выпуска электродного кокса и повышенного выхода светлых нефтепродуктов эффективна интеграция ГПГ с установками замедленного коксования, для повышенного выхода светлых нефтепродуктов, особенно бензина крекинга и дизельного топлива, – с процессом каталитического крекинга или каталитического крекинга остатков, для повышенного выхода средних дистиллятов, а именно реактивного и дизельного топлив, – с процессами гидрокрекинга.

Благодарности: представление доклада выполнено в рамках государственного задания ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3)

Лесные растительные ресурсы и продукты их переработки

Онучин А.А., Михеева Н.А., Лоскутов С.Р., Шишкин А.С.
Институт леса им. В.Н. Сукачева СО РАН, Красноярск
E-mail: onuchin@ksc.krasn.ru

Леса Сибири являются важнейшим природным комплексом и при относительно невысокой продуктивности обладают значительным ресурсным потенциалом. За последнее время сибирские леса претерпели существенную трансформацию. Это связано как с их прямым использованием (ослабление контроля за соблюдением правил заготовки древесины), так и с природными и техногенными факторами. Несмотря на то, что общая площадь лесопокрытых земель в Сибири за последние полвека практически не изменилась, произошло существенное сокращение площадей, занятых хвойными породами, ухудшилась товарная структура лесов.

Эколого-экономическое значение древесных ресурсов в настоящее время определяется видовой спецификой. Так, наиболее продуктивные сосновые насаждения дают древесину высокого качества и ряд лесохимических продуктов. Кедровая древесина наиболее востребована в мебельном производстве. Древесина лиственницы используется, в основном, в строительстве. Однако сырьевой потенциал основных лесообразователей Сибири пригоден для производства более широкого спектра товаров в различных отраслях, что повышает значение древесных ресурсов.

Недревесные ресурсы (ягоды, грибы, лекарственно-техническое сырье, семена) могут вносить существенный вклад в развитие экономики региона, решая проблему занятости местного населения. В настоящее время использование этих ресурсов неконкурентоспособно по сравнению с отраслями, использующими древесину от рубок главного пользования.

В краткосрочной перспективе интенсификация лесопользования может быть обеспечена за счет вовлечения в хозяйственный оборот низкотоварной древесины посредством технологии ее глубокой переработки. Это позволит получать не только качественные материалы для строительства и мебельного производства, но целый ряд ценных продуктов для химической отрасли, металлургии, энергетики, медицины, животноводства и растениеводства, биотехнологии, решения экологических проблем. Важнейшим направлением глубокой переработки лесного растительного сырья является разработка технологий, позволяющих существенно повысить степень извлечения практически важных экстрактивных веществ, расширив ассортимент получаемых биологически активных соединений, пиролиза элементов биомассы дерева, а также развитие биотехнологий конверсии лесных продуктов в товары с повышенной добавленной стоимостью.

ПЛ-5

Существующий путь развития лесного сектора Сибири, при котором лесохозяйственная деятельность сводится к собирательству, а не к лесовыращиванию и безотходной переработки всех продуктов леса в востребованные товары, в перспективе может обернуться еще большими потерями продуктивности лесов, снижением их экономической значимости и ухудшением товарной структуры. В долгосрочной перспективе решение проблемы снабжения лесопромышленного комплекса сырьем должно решаться за счет повышения продуктивности лесов лесохозяйственными мероприятиями, плантационным лесовыращиванием, эффективной охраной и защитой лесов.

Каталитические технологии в производстве легких алкенов

Лавренов А.В.¹, Карпова Т.Р.¹, Булучевский Е.А.¹, Потапенко О.В.¹

1 – Центр новых химических технологий ИК СО РАН,

Институт катализа СО РАН, Омск

e-mail: lavr@ihcp

Объемы производства и потребление легких алкенов C₂-C₄ с каждым годом непрерывно увеличиваются. Высокий спрос на легкие алкены обусловлен использованием их в качестве сырья для получения полимеров, а также широкого спектра ценных химических веществ. Основными промышленными процессами получения непредельных углеводородов являются пиролиз и каталитический крекинг углеводородного сырья. В настоящее время для удовлетворения рыночной потребности на легкие алкены особое внимание уделяется каталитическим технологиям их производства, таким как глубокий каталитический крекинг, каталитический пиролиз, дегидрирование алканов, метатезис и димеризация.

В сравнении с термическим разложением пиролиз в присутствии катализаторов позволяет увеличить селективность образования легких алкенов, использовать более низкие температуры и снизить коксообразование. В качестве катализаторов пиролиза используются сложные оксидные системы, массивные и нанесенные фосфаты и ванадаты щелочных, щелочноземельных металлов, ультрадисперсные частицы металлов.

В традиционном процессе каталитического крекинга выход легких алкенов обычно не превышает 30 мас%. Для увеличения отбора пропилена и бутенов на стандартных установках крекинга применяют катализаторные добавки на основе цеолита ZSM-5 или бичеолитные катализаторы. Кардинальным решением, направленным на стабильное обеспечение высоких отборов легких алкенов, является создание и эксплуатация специализированных установок крекинга, которые обеспечивают проведение процесса в условиях более высоких температур и времен контакта, так называемый глубокий каталитический крекинг. Отдельный интерес представляют варианты крекинга предварительно полученных бутеновых фракций, позволяющие при необходимости существенно увеличивать ресурсы этилена и пропилена.

К целевым способам получения легких алкенов относится процесс каталитического дегидрирования соответствующих алканов, основным преимуществом которого является возможность получения продуктов высокой степени чистоты. На сегодняшний день около половины мирового рынка коммерческих катализаторов дегидрирования приходится на алюмохромовые катализаторы, вторая половина – на платиносодержащие. Кроме того в качестве перспективных катализаторов рассматриваются системы на основе оксидов галлия, ванадия и молибдена, а также мезопористые углеродные материалы с функционализированной поверхностью.

ПЛ-6

Наряду с дегидрированием алканов для высокоселективного получения алкенов используют процессы метатезиса. В частности с помощью технологии метатезиса можно получать этилен и бутены-2 из пропилена, а при изменении конъюнктуры нефтехимического рынка процесс адаптируется для производства пропилена. Традиционные для реакций метатезиса катализаторы содержат нанесенные на оксидные носители оксиды MoO_3 , WO_3 , или Re_2O_7 . Более высокий темп роста спроса на пропилен по сравнению с этиленом также стимулировал разработку технологий прямого превращения этилена в пропилен в присутствии полифункциональных катализаторов, на поверхности которых последовательно протекают реакции димеризации этилена, изомеризации образующегося бутена-1 в бутены-2 и последующего метатезиса этилена и бутенов-2.

Следует также отметить технологии каталитической димеризации этилена как целевого способа получения бутенов. В качестве катализаторов этих процессов могут использоваться металлокомплексы на основе неорганических и органических соединений никеля, титана, кобальта, хрома и циркония в сочетании с алюминийорганическими соединениями и органическими модификаторами. Бутены также образуются в качестве одного из продуктов процесса олигомеризации этилена в присутствии триэтилалюминия.

В заключении важно отметить вклад отечественных ученых в разработку и промышленную реализацию технологий крекинга и дегидрирования углеводородного сырья, в изучение процессов метатезиса алкенов на гетерогенных катализаторах.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4).

**Микроэкотоксиканты в окружающей среде
и их каталитическая утилизация**

Локтева Е.С.

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

E-mail e.lokteva@rambler.ru

В связи с широким использованием разнообразных химических продуктов значительной экологической проблемой в последнее время стало присутствие в окружающей среде антропогенных микроэкотоксикантов. Они попадают в окружающую среду со сточными водами, твердыми и газообразными выбросами производств, как отходы применения в быту, а также как отходы метаболизма человека и животных. Особую опасность представляют физиологически активные химические вещества, например, компоненты лекарств, средств персональной гигиены, минорные компоненты химических смесей для бытовой и промышленной химии и т.п. Остро стоит проблема очистки выбросов и стоков от фармакологических продуктов, поскольку обладают значительным физиологическим действием. При этом в ряде стран, включая Россию, их квалифицированная утилизация практически не осуществляется.

В лекции будут проанализированы вопросы, связанные с составом, распространенностью, опасностью микроэкотоксикантов. Основное внимание будет уделено вопросам утилизации микроэкотоксикантов, содержащихся в водной среде, а также утилизации галогенированных микроэкотоксикантов.

Известно, что хлорированные органические вещества являются ксенобиотиками, но при этом обладают высокой устойчивостью к биоразложению и способны накапливаться в пищевых цепях. В то же время многие пестициды, инсектициды, фармацевтические продукты включают галогенированные органические молекулы. Примерами могут служить хлорфенолы, которые активно используют в составе дезинфицирующих и противогрибковых средств, а также широко применяемое нестероидное противовоспалительное средство диклофенак, которое чрезвычайно устойчиво в окружающей среде и с трудом поддается биоразложению.

Разработаны разнообразные способы утилизации галогенированных экотоксикантов, включающие сжигание, каталитическое окисление, биологические методы, каталитическое восстановление и методы с использованием высокоэнергетических воздействий (фотокатализ, электрокатализ, микроволновая обработка и др.). Достоинства и недостатки указанных методов и их особенности при переработке микроэкотоксикантов будут проанализированы в докладе. Будут приведены примеры успешных стратегий очистки природных сред от микроэкотоксикантов, включая примеры из собственных работ автора [2,3].

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-53-10005.

Литература:

- [1] P. Sathishkumar et al. Occurrence, interactive effects and ecological risk of diclofenac in environmental compartments and biota - a review. *Sci. Total Environ.*, V. 698, 2020, 134057.
- [2]. Lokteva E.S. et al. Hydrodechlorination of 4-Chlorophenol on Pd-Fe Catalysts on Mesoporous ZrO_2SiO_2 Support. *Molecules*. 2021, 26(1):141.
- [3]. Lokteva E.S. et al. Hydrodehalogenation of 4-chlorophenol and 4-bromophenol over Pd-Fe/ Al_2O_3 : influence of catalyst reduction conditions. *Mendeleev Commun.*, 2022, 32, 249–252.

Возможности ИК, ЭСДО и ЭПР спектроскопии в комплексном исследовании активных Cu-структур в медь-замещенных цеолитах

Яшник С.А.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

yashnik@catalysis.ru

Медь-замещенные цеолиты имеют широкий спектр практического применения, включающего как процессы очистки газовых выбросов и водных стоков от экотоксикантов, так и синтеза востребованных органических соединений. Каталитические характеристики Cu-замещенных цеолитов в большинстве реакций контролируются кислотными свойствами цеолитного каркаса и окислительно-восстановительными свойствами структур катионов Cu(II/I), локализованных во внутрикристаллических порах (каналах) и на поверхности кристаллитов цеолита. Детальная информация о структуре и свойствах активных Cu-центров в медь-замещенных цеолитах является первым этапом к пониманию причины каталитического действия Cu-замещенного цеолита и последующего конструирования высокоактивных, селективных и стабильных катализаторов.

В современном научном сообществе, остро обсуждаются природа Cu-структур, стабилизированных внутри каналов и на поверхности цеолита, и их роль в окислительно-восстановительных реакциях, в частности в селективном каталитическом восстановлении NO_x аммиаком и селективном окислении метана в метанол. На примере этих двух каталитических процессов, продемонстрируем в докладе информацию, которую можно получить комплексом взаимодополняющих спектроскопических методов и использовать для корректировки состава Cu-замещенного цеолитного катализатора. В Таблице перечислены возможности и ограничения спектроскопических методов, используемых для изучения медь-замещенных цеолитов и определения электронного и структурного состояния иона Cu(II/I), а также наличия в Cu-структурах реакционноспособного кислорода.

Многообразие структурных типов (MFI, CHA, SSZ-13, Y, BEA, MOR и др.) и химических составов цеолитного каркаса позволяет стабилизировать ионы Cu(II/I) в различном электронном состоянии: изолированные и ассоциированные ионы Cu²⁺, оксодимеры и оксотримеры ионов Cu²⁺ с мостиковым кислородом, CuO-подобные кластеры, наночастицы CuO и др., и открывает потенциал для варьирования окислительно-восстановительных и адсорбционных свойств Cu-замещенного цеолита. Каждое состояние иона Cu(II/I) имеет свою специфическую характеристику, по которой это состояние можно идентифицировать с помощью спектральных и химических методов исследования [1-3].

ЭПР, ЭСДО, ИК-ДО спектроскопии и ТПД были использованы для изучения природы центров адсорбции аммиака в Cu-ZSM-5, термической стабильности и реакционной

ПЛ-8

способности адсорбированного аммиака в разных средах. Показано, что в Cu-ZSM-5, насыщенных аммиаком при температурах 25, 150, 200 и 300 °С, образуется несколько типов комплексов с аммиаком [3 - 5], определяющих их сорбционную способность по аммиаку. Среди образовавшихся центров наиболее значимыми для СКВ NO-NH₃ были [Cu(NH₃)_n]²⁺, Cu-ONH₄⁺ и Si-ONH₄⁺-Al; первые сохранялись в катализаторе вплоть до 200 °С, последние преобладали при 300 °С [3]. По данным ЭСДО, состав медно-аммиачных комплексов, генерируемых в Cu-ZSM-5 в NH₃-содержащей среде при 25 °С, не зависит от исходного состояния иона Cu(II) и соответствует [Cu(NH₃)₄]²⁺ (~15800 см⁻¹), а при 200 °С – [Cu(NH₃)₂]²⁺ (~14500 см⁻¹). Последующее применение режима NH₃-ТПД(Ar) к насыщенным аммиаком образцам Cu-ZSM-5 показало, что $\nu_{\text{NH}_3}/\nu_{\text{Cu}}$ было равно 2 только для катализатора с изолированными ионами Cu²⁺; для образцов с внекаркасным кислородом $\nu_{\text{NH}_3}/\nu_{\text{Cu}}$ не превышало 1. На основании чего сделано предложение, что адсорбированный аммиак селективно окисляется кислородом, входящим в состав Cu-структур с внекаркасным кислородом и CuO-подобных кластеров [3].

Таблица. Спектроскопические методы исследования Cu-цеолитов

Метод	Возможности	Ограничения
ЭПР	<ol style="list-style-type: none"> 1) Чувствителен к парамагнитным ионам Cu²⁺ и комплексам; 2) Локальное окружение иона Cu²⁺ и симметрия (по g-факторам и СТС); 3) Косвенно степень окисления Cu²⁺; 	<ol style="list-style-type: none"> 1) требуются низкие температуры; 2) высокая чувствительность к наличию воды и парамагнитных примесей; 3) нечувствителен к диамагнитным ионам и комплексам (Cu⁺); 4) дипольные взаимодействия; 5) суперпозиции сигналов от нескольких типов иона Cu²⁺;
ЭСДО	<ol style="list-style-type: none"> 1) чувствителен к электронному окружению иона Cu²⁺; 2) отнесение лигандного окружения иона Cu²⁺ по энергии d-d и ППЗ L-M; 	<ol style="list-style-type: none"> 1) информация только о поле лигандов вокруг иона Cu²⁺; 2) наложение полос поглощения при нескольких состояниях иона Cu²⁺
ИК/ ИК-ДО	<ol style="list-style-type: none"> 1) характеристические частоты для различных функциональных групп; 2) информация о силе БКЦ и ЛКЦ 	<ol style="list-style-type: none"> 1) косвенное определение состава локального окружения иона Cu²⁺/Cu⁺ по молекулам зондам

Благодарности: Работы проводятся при поддержке РФФ (проекта № 17-73-30032)

Литература:

- [1] S.A.Yashnik, Z.R. Ismagilov, V.F. Anufrienko, Catal. Today, 2005, 110, 310.
- [2] S.A.Yashnik, Z.R. Ismagilov, Appl. Catal. B, 2015, 170-171, 241.
- [3] S.A.Yashnik, Z.R. Ismagilov, Appl. Catal. A, 2021, 615, 118054.
- [4] J. Li, H. Chang, L. Ma, J. Hao, R.T. Yang, Catal. Today, 2011, 175, 147.
- [5] S. Zhang, L.Pang, Z.Chen, S. Ming, Y. Dong, Q. Liu, P. Liu, W. Cai, T. Li, Appl. Catal. A, 2020, 607,117856.

Особенности взаимодействия лития с углеродными и гибридными наноматериалами

Окотруб А.В., Булушева Л.Г.

Институт неорганической химии им А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия

В развитии технологий создания Li-ионных аккумуляторов (ЛИА) в качестве анодов в настоящее время вместо кристаллического графита используют углеродные наноматериалы. При этом емкость, мощность и долговечность ЛИА во многом зависят от размера, строения наночастиц, характера их взаимодействий в объемном материале. Рассмотрены особенности взаимодействия лития с углеродными нанотрубками (УНТ), графеном, мезопористым углеродом и др. Методами рентгеноэлектронной спектроскопии (РЭС) исследованы особенности взаимодействия и переноса электронной плотности при напылении лития на поверхность материалов и образовании интеркалированных соединений. Продемонстрирована важная роль эффектов поляризации ионов лития на C1s сдвиги атомов углерода [1, 2]. Проведен синтез гибридного материала, состоящего из слоев графена и MoS₂, исследован перенос электронной плотности между слоями MoS₂ и УНТ [3] и графена [4, 5]. In situ РЭС измерения проводились на станции Российско-Германской лаборатории BESSY II. Осаждение лития проводили в высоком вакууме на поверхности гибридных объемных материалов и пленочных структур. Было выявлено, что в зависимости от условий синтеза анодного материала наноразмерные кристаллиты MoS₂ могут быть ориентированы вдоль или перпендикулярно поверхности графена или включены между слоями графена. Наше исследование показало, что при синтезе в слоях графена и MoS₂ формируются малослойные нанолиты MoS₂ и дефекты. Эти структурные особенности обеспечивают множество мест для адсорбции ионов Li, быстрый транспорт ионов и высокую стабильность электрода при длительной эксплуатации ЛИА. В качестве анодов ЛИА гибридные материалы смогли выдержать удельную емкость 564 мАч/г при токе плотностью 10 А/г постепенным увеличением емкости до ~1730 мАч/г в течение следующих 425 циклов при токе 0,1 А/г [6].

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 21-53-12021.

Литература:

- [1] Bulusheva L. G., Kanygin M. A., Arkhipov V. E. et al // J. Phys. Chem. C. 2017. V 121. P.5108–5114.
- [2] Fedoseeva Y., Lapteva L. L., Makarova A. A., et al // Phys. Chem. Chem. Phys. 2018. V.20. P. 22592–22599.
- [3] Koroteev V. O., Bulusheva L. G., Asanov I. P., et al // J. Phys. Chem. C. 2011. V.115. P. 21199–21204.
- [4] Fedoseeva Y.V., Makarova A.A., Stolyarova S.G., et al Applied Surface Science. 2022. V.598. 153846.
- [5] Stolyarova S. G., Kanygin M. A., Koroteev V. O., et al Phys. Status Solidi Basic Res. 2018. V.255. 1700262.
- [6] Koroteev V.O., Stolyarova S.G., Kotsun A.A., et al // Carbon. 2021. V. 173, P. 194–204.

Древесные гемицеллюлозы — перспективные биоактивные полимеры и матрицы

Маляр Ю.Н.^{1,2}

1 - *Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение
ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*

2 - *Сибирский федеральный университет, Красноярск*
yumalyar@gmail.com

На сегодняшний день основным и самым востребованным продуктом из древесной биомассы является целлюлоза, которая находит широкое применение в самых различных областях промышленности. Сопутствующие целлюлозе в биомассе полимеры - лигнин и гемицеллюлоза являются практически неиспользуемыми отходами производства, годовой объем выделения которых исчисляется миллионами тонн.

Хотя гемицеллюлоза является одним из основных компонентов древесной биомассы, до настоящего времени отсутствуют высокотехнологичные методы его переработки. Переменный состав и строение гемицеллюлоз, а также присутствие в них остаточного лигнина затрудняют разработку оптимальной стратегии их утилизации с получением востребованных химических продуктов. В настоящее время активизировались разработки методов химической неструктурной модификации природных полисахаридов для применения в фармакологии, медицине, сельском хозяйстве и пищевой промышленности с сохранением полимерной структуры. Производные природных полисахаридов – нетоксичны, а также имеют широкий спектр фармакологической активности, и в перспективе могут заменить синтетические полимеры, которые применяются, как средства адресной доставки биологически активных веществ.

Будут представлены результаты исследований процессов окислительной делигнификации древесин в среде «пероксид водорода – уксусная кислота – вода» в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов. Процесс окислительной делигнификации в уксусной кислоте позволяет выделять гемицеллюлозы с хорошим выходом, высокой чистоты и узким молекулярно-массовым распределением. Полученные гемицеллюлозы могут быть использованы для создания биологически активных композиций, многокомпонентных покрытий и наполнителей для пищевой и фармацевтической промышленности.

Разработан процесс сульфатирования гемицеллюлоз комплексом сульфаминовой кислоты и мочевины. Исследовано влияние различных факторов: соотношения сульфаминовая кислота: мочевина; соотношения гемицеллюлоза: сульфатирующий комплекс; длительность процесса на степень замещения в полученном сульфате гемицеллюлозы. Определены оптимальные условия процесса сульфатирования

ПЛ-10

гемицеллюлозы комплексом сульфаминовая кислота-мочевина в отсутствие растворителя, при которых достигнута максимальная степень замещения.

Совместно с коллегами из ФГБУ «НМИЦ гематологии» Минздрава России проведено исследование полученных производных в экспериментах на агрегацию тромбоцитов человека и гемолиз эритроцитов человека.

Благодарности: В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10212, <https://rscf.ru/project/22-73-10212/>.



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой
переработки углеводородного сырья и биомассы

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

УД-1 ÷ УД-40

Антиоксидантная активность древесных гемицеллюлоз осины, полученных методом каталитической окислительной делигнификации

Боровкова В.С.^{1,2}, Маляр Ю.Н.^{1,2}, Миронов А.А.²

1 - Институт химии и химической технологии СО РАН – обособленное подразделение
ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

2 - Сибирский федеральный университет, Красноярск
bing0015@mail.ru

Древесная биомасса является практически неисчерпаемым возобновляемым природным ресурсом. Существующие в настоящее время процессы химической переработки древесины направлены на извлечение и дальнейшее практическое применение преимущественно целлюлозы, при этом гемицеллюлоза и лигнин остаются в качестве крупнотоннажного отхода, эффективные методы утилизации которых пока отсутствуют [1]. Гемицеллюлозы (ГЦ) являются вторыми по распространенности возобновляемыми природными полимерами с разветвленным нерегулярным строением. Благодаря своей структуре, короткому циклу регенерации, биоразлагаемости и экологичности ГЦ являются перспективными биополимерами для использования в различных видах производства, фармакологии, пищевой промышленности и других [2].

В данной работе было исследовано влияние катализатора $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ при варьировании концентрации (0.5 – 1.5 %) на физико-химические свойства и антиоксидантную активность (АОА) древесных ГЦ осины *Pópulus trémula*, полученных методом каталитической окислительной делигнификации в среде «уксусная кислота-вода-перекись водорода». Исследование антиоксидантной активности проводили с помощью соединений, моделирующих свободные (2,2-дифенил-2-пикрилгидразил (ДФПГ)) и гидроксильные (сульфат железа II) радикалы для определения их перспективных характеристик с точки зрения будущего применения.

В результате варьирования параметров процесса каталитической окислительной делигнификации наибольший выход ГЦ составил – 12.1 мас. %, достигнутый при температуре и продолжительности процесса – 100 °С и 3 часа с концентрацией катализатора – 1.5 %. Методом ИК-спектроскопии установлено, что в результате каталитического процесса во всех полученных ГЦ отсутствуют полосы поглощения фенольных единиц при 1520 см^{-1} , что свидетельствует о максимально возможном очищении ГЦ от лигнинов [3].

Результаты исследования АОА показали, что способность ГЦ нейтрализовать ДФПГ и гидроксил радикалы максимально достигает до 29.9 % и 21.7 %, соответственно, при значении концентрации ГЦ - 5 мг/мл и катализатора – 1.5 %. Известно, что катализаторы на основе Mo^{6+} способны взаимодействовать с пероксидом водорода с образованием сильных окислителей – пероксокомплексов [4]. Так же

УД-1

экспериментально было доказано [4], что катализатор $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ обладает высокой способностью к делигнификации, в результате чего в полученных ГЦ отсутствуют фенольные единицы, благоприятно воздействующие на АОА. Ранее нами было установлено [3], что ГЦ, полученные некаталитическим способом и имеющие более низкую молекулярную массу, обладают повышенной АОА (85.6 % и 78.7 %) благодаря нескольким факторам: частичной деполимеризации в отличие от ГЦ, полученных каталитическим способом, лучшей растворимости и повышенному содержанию уроновых кислот.

Благодарности: Авторы выражают признательность сотрудникам ИХХТ СО РАН г. Красноярск, задействованных в данной работе. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-10212, <https://rscf.ru/project/22-73-10212/>.

Литература:

- [1] Li J. Green, efficient extraction of bamboo hemicellulose using freeze-thaw assisted alkali treatment / J. Li, Z. Liu, C. Feng, X. Liu, F. Qin, C. Liang, H. Bian, C. Qin, S. Yao // *Bioresource Technology*. 2021. V. 333. P. 125107.
- [2] Farhat W. A review of water-resistant hemicellulose-based materials: processing and applications / W. Farhat, R.A. Venditti, M. Hubbe, M. Taha, F. Becquart, A. Ayoub // *ChemSusChem*. 2016. V. 10. №2. P. 305-323.
- [3] Borovkova V.S. Molecular Characteristics and Antioxidant Activity of Spruce (*Picea abies*) Hemicelluloses Isolated by Catalytic Oxidative Delignification / V.S. Borovkova, Yu. N. Malyar, I.G. Sudakova, A.I. Chudina, A.M. Skripnikov, O.Yu. Fetisova, A.S. Kazachenko, A.V. Miroshnikova, D.V. Zimonin, V.A. Ionin, A.A. Seliverstova, E.D. Samoylova, N. Issaoui // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 266.
- [4] Kuznetsov B.N. Green catalytic processing of native and organosolv lignins / B.N. Kuznetsov, N.V. Chesnokov, I.G. Sudakova, N.V. Garyntseva, S.A. Kuznetsova, Yu.N. Malyar, V.A. Yakovlev, L. Djakovitch // *Catalysis Today*. 2018. V. 309. P. 18-30.

Экстрактивные вещества коры пихты Сибирской (*Abies sibirica*), поврежденной полиграфом уссурийским (*Polygraphus proximus* B.)

Ионин В.А.^{1,2}, Чудина А.И.¹, Маляр Ю.Н.^{1,2}, Таран О.П.^{1,2}

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Российская Федерация, Красноярск

2 – Сибирский федеральный университет Российская Федерация, Красноярск
ionin.va@icct.krasn.ru

Массовое повреждение пихтовых древостоев на территории Красноярского края в результате комплексного биотического воздействия ещё к 2017 г. достигло площади 582,1 тыс. га. Потенциальная площадь дальнейшего усыхания пихты Сибирской (*Abies sibirica* Ledeb.) составляет до 10 млн га. Источником массовых усыханий лесов являются насекомые-вредители вида полиграф уссурийский (*Polygraphus Proximus* B.) и его фитопатогенные микоассоцианты [1], к которым деревья рода *Abies* считаются особо чувствительными. В подобных случаях, подвергшийся повреждению вследствие воздействия вредителей лес, не перерабатывается должным образом. Это приводит к убыткам предприятий лесоперерабатывающей промышленности, а также опасности возникновения лесных пожаров. Из литературных источников известно, что в ходе своего жизненного цикла полиграф уссурийский наносит максимальный ущерб, многократно прогрызая ходы в коре пихты Сибирской, в результате чего происходит интенсификация процессов выделения смолы, а также испарения влаги из коры, что приводит к усыханию дерева [2]. Тем не менее, в литературе отсутствует информация о влиянии деятельности *Polygraphus proximus* B. на химический состав и свойства коры пихты Сибирской, экстракты и продукты переработки которой могут быть использованы в пищевой, фармакологической, химической промышленности [3-5].

В данной работе использован метод ступенчатой экстракции для выделения ценных биологически активных веществ из коры пихты, поврежденной короедом.

Смолистые вещества экстрагировались петролейным эфиром, дубильные вещества – этиловым спиртом, пектиновые – водными растворами кислот. Впервые установлено влияние деятельности *Polygraphus Proximus* B. на состав экстрагируемых вторичных компонентов (смолистые, дубильные, пектиновые вещества) коры пихты Сибирской с использованием комплекса физико-химических методов (ГХ-МС, ВЭЖХ, ГПХ, ИКС, CHNSO-анализа). Полученные результаты сравнивали с результатами анализа тех же компонентов в неповрежденной коре (см. Рис.1).

Суммарные выходы смолистых веществ из поврежденной коры ниже, чем в неповрежденной более чем на 4,6 мас.%. Это, очевидно, объясняется высыханием поврежденного дерева. Противоположная картина наблюдается для дубильных и пектиновых веществ. Содержания дубильных веществ в поврежденной коре в среднем выше на 1,5 мас.%, а пектиновых на 0,9 мас.%.

УД-2

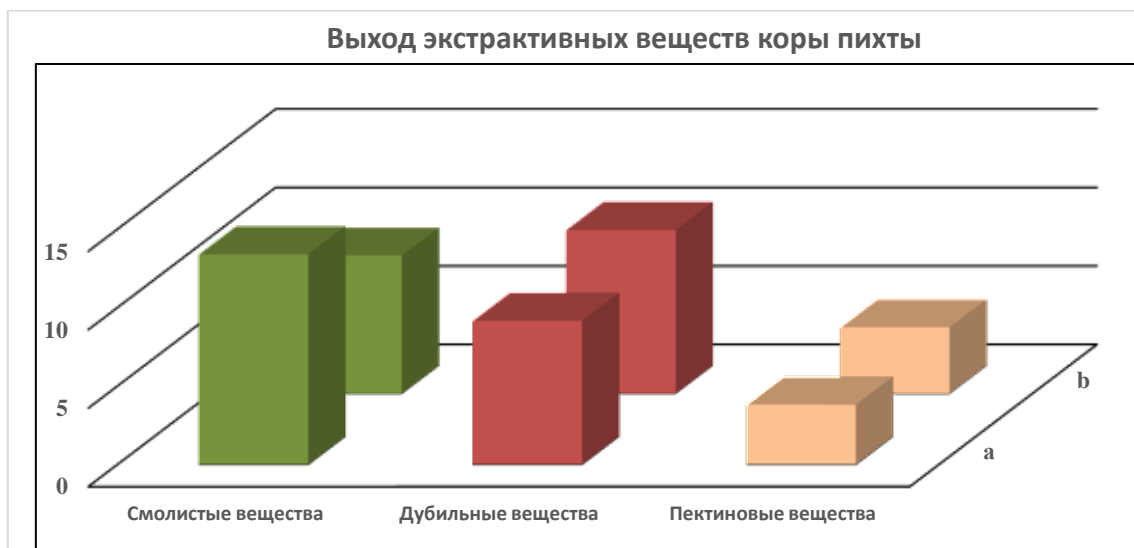


Рис. 1. Выходы экстрактивных веществ, полученных из: а) неповрежденной коры пихты (*Abies sibirica*); б) образца коры пихты (*Abies sibirica*), поврежденной *Polygraphus Proximus B.*

Различаются и отдельные компоненты, содержащиеся во фракциях смолистых и дубильных веществ. Например, в составе терпеновой фракции смолистых веществ наблюдалось изменение состава компонентов. В частности, в составе фракции обнаружены жирные кислоты, которые, по-видимому, являются результатом жизнедеятельности вредителя. Состав пектиновых веществ заметно не изменился.

Таким образом, исследование впервые выявило заметные изменения химического состава коры пихты, которые должны учитываться при химической переработке поврежденной коры.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта №20-43-242906 с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Литература:

- [1] Кривец С.А., Бисирова Э.М., Керчев И.А., Пац Е.Н., Чернова Н.А. Трансформация таёжных экосистем в очаге инвазии полиграфа уссурийского *Polygraphus proximus* Blandford (Coleoptera: Curculionidae, Scolytinae) в Западной Сибири // Российский журнал биологических инвазий. 2015. 8 (1). 41–63
- [2] Керчев И.А. Экология полиграфа уссурийского *Polygraphus proximus* Blandford (Coleoptera; Curculionidae, Scolytinae) в Западно-Сибирском регионе инвазии // Российский журнал биологических инвазий. 2014. Т. 7. №. 2. С. 80–95.
- [3] Babu, S. and S. Jayaraman, An update on β -sitosterol: A potential herbal nutraceutical for diabetic management. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2020. 131: p. 110702.
- [4] Li, D.-q., et al., *Pectin in biomedical and drug delivery applications: A review*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021. **185**: p. 49-65.
- [5] Abilleira, F., et al., Tannins extraction from *Pinus pinaster* and *Acacia dealbata* bark with applications in the industry. *Industrial Crops and Products*, 2021. 164: p. 113394.

Каталитическая деполимеризация древесных этанолигнинов и древесины

Мирошникова А.В.^{1,2}

1 – Институт химии и химической технологии, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail: miroshnikova35@gmail.com

Лигноцеллюлозная биомасса является экологически безопасным, возобновляемым ресурсом для производства ценных химических веществ и компонентов моторных топлив. Технические лигнины, которые образуются в традиционных процессах переработки лигноцеллюлозного сырья, не находят широкого практического применения поэтому необходимо разработать подход к комплексной переработке лигноцеллюлозной биомассы, основанных на получении органосольвентных лигнинов, а также на каталитическом фракционировании лигноцеллюлозной биомассы на основные компоненты в результате которого, лигнин деполимеризуется с образованием низкомолекулярных соединений.

В данной работе установлено влияние природы бифункциональных катализаторов (Ru/углерод, Pt/ZrO₂ и NiCuMo/SiO₂) в процессах гидрирования древесных этанолигнинов и восстановительного фракционирования древесины хвойных и лиственных пород при температуре 250 °С. Использование Pt/ZrO₂ катализатора приводит к наиболее высоким выходам (до 90 мас.%) жидких продуктов гидрирования этанолигнинов лиственной (осина) и хвойной (пихта) древесины. В присутствии катализатора Ru/углерод достигается наибольший выход мономерных метоксифенолов для древесины осины (до 50 мас.% от массы лигнина). Установлено влияние природы восстановителей (водород, муравьиная кислота, этанол) на конверсию основных компонентов древесины. При гидрировании водородом древесины лиственницы получен наиболее высокий выход жидких продуктов (до 58.7 мас.%) при 250 °С.

Разработан новый метод фракционирования биомассы древесины березы на ксилан, метоксифенолы и микрокристаллическую целлюлозу, основанный на интеграции процессов щелочной экстракции ксилана из древесины и гидрирования водородом лигноцеллюлозного продукта в среде этанола при 225 °С в присутствии катализатора Ru/углерод. Выход ксилана составляет до 82,0 мас.%, а выход мономерных метоксифенолов – до 24,5 мас.%. Благодаря таким свойствам МКЦ, как нетоксичность, биоразлагаемость, высокая механическая прочность и биосовместимость, этот материал широко используется в медицине, фармацевтической, пищевой, химической, и других областях промышленности. Ксилоза применяется в качестве заменителя лимонной кислоты, в

УД-3

микробиологической промышленности для получения ксилита и фурфурола. Метоксифенолы используются для получения компонентов моторных топлив.

Благодарности: В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Литература:

[1] Kuznetsov B.N., Baryshnikov S.V., Miroshnikova A.V., Kazachenko A.S., Malyar Y.N., Skripnikov A.M., Taran O.P. Catalyst // Catalysts. – 2021. –Vol.11. – P. 1362.

Влияние кислотного предгидролиза и массопереноса на процесс каталитического окисления костры льна в ванилин и целлюлозу

Тарабанько В.Е., Вигуль Д.О., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В.

1 – Институт химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия
 beknman@gmail.com

Костра льна – это многотоннажный отход сельскохозяйственного производства с высоким содержанием лигнина (18-28 мас.%) [1]. Лигнины представляют собой неисчерпаемые источники для получения ароматических оксиальдегидов, которые являются ценным сырьем для фармацевтической, пищевой и парфюмерной промышленности. Одним из перспективных методов получения ванилина и сиреневого альдегида является каталитическое окисление лигнинов молекулярным кислородом [2]. Цель настоящей работы заключается в изучении влияния кислотного предгидролиза и интенсивности массообмена на выход ванилина и расход основных реагентов в процессе окисления костры льна в ароматические альдегиды и целлюлозу.

В работе использовали воздушно-сухую льняную костру. Предгидролиз сырья проводили 23% HCl при 25 °C в течение 1 ч. Каталитическое окисление вели в автоклаве из нержавеющей стали объемом 1 л с перемешиванием при температуре 160 °C и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа. Концентрации альдегидов определяли методом ГЖХ.

Ранее было установлено, что предгидролиз древесины сосны позволяет значительно сократить расход щелочи в расчете на получаемый ванилин [3]. Изучение такого подхода при окислении костры льна показывает, что кислотный предгидролиз не приводит к увеличению выхода ванилина и, соответственно, снижению расхода щелочи в процессе окисления костры (рис. 1). Различное влияние кислотного предгидролиза на эффективность окисления сосновой древесины и костры льна связано с различиями структуры лигнинов хвойных пород и травянистых растений.

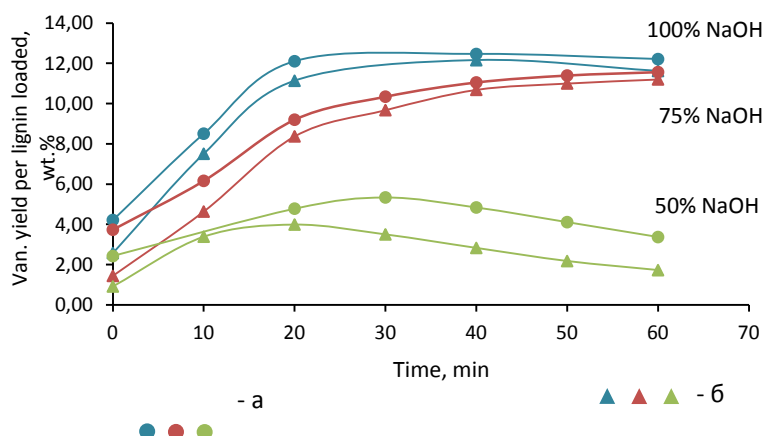


Рис. 1. Динамика накопления ванилина в процессах окисления исходной (а) и предгидролизованной (б) костры льна, при разных концентрациях NaOH. Костра – 50 г/л; скорость перемешивания – 500 мин⁻¹; CuO – 12 г/л; парциальное давление O₂ – 0,2 МПа; объем – 300 мл

УД-4

Таблица 1. Влияние скорости перемешивания и загрузки щелочи на выход продуктов и расход реагентов при окислении костры льна

	Исходная / предгидролизованная костра льна								
	100% NaOH*	75% NaOH*			50% NaOH*				
Скорость перемешивания, мин ⁻¹	500	300	500	700	300	400	500	600	700
Выход ванилина, мас. % в расчете на лигнин	12,5/10,5	7,7/7,5	11,6/11,2	10,2	4,7	7,9	5,3/3,9	6,1	3,8
Поглощение O ₂ , ммоль	154,3/166,5	87,4/93,7	89,5/108,2	93,6	62,4	66,6	64,5/77,1	110,3	79,1
Поглощение O ₂ , моль/моль ванилина	51,1/78,4	63,9/48,3	32,1/37,1	37,9	59,5	34,7	63,5/74,6	75,9	86,2
m (NaOH) / m (ванилина), g/g	24,9/27,6	26,5/26,8	17,4/17,6	20,4	22,5	13,4	19,9/24,7	17,6	27,9

*в расчете на загруженный лигнин

Поскольку, NaOH является реагентом для создания сильнощелочной среды, необходимой для протекания стадии ретроальдольного расщепления фенилпропановой цепи, можно предполагать экстремальную зависимость расхода щелочи в расчете на образующийся ванилин от загрузки NaOH в реактор.

При постоянной загрузке щелочи проявляются незначительные, но достоверные экстремальные зависимости максимальных выходов ванилина от интенсивности массопереноса при окислении костры (Табл. 1). Минимальными оказываются расходы щелочи в расчете на полученный ванилин при средних (400-500 мин⁻¹) скоростях вращения мешалки. На этом фоне вполне естественны экстремальные зависимости расхода кислорода, как абсолютные, так и в расчете на полученный ванилин, при оптимальной (3,75% мас. в расчете на костру) загрузке щелочи.

Показано, что кислотный предгидролиз льняной костры не приводит к увеличению выходов ароматических альдегидов, в отличие от лигнинов хвойных древесных пород. Для древесных лигнинов существует небольшая область глубины кислотного гидролиза, в которой расщепление доминирует над конденсацией и приводит к увеличению выхода ванилина, в то время как для травянистых лигнинов оно не проявляется.

Установлено, что варьирование скорости перемешивания в реакторе позволяет оптимизировать расход щелочи и кислорода при каталитическом окислении костры льна в ванилин и целлюлозу.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда грант № 20-63-47109.

Литература:

- [1] Линь А.А., Михайлов В.М., Поляков А.В. // Аграрная Россия. 2016. №.12. С. 32-35.
- [2] Tarabanko V.E., Vigul D.O., Kaygorodov K.L., Kosivtsov Yu., Tarabanko N., Chelbina Y.V. // Bio. Conv. & Bioref. 2022.
- [3] Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N., Chelbina Y.V., Smirnova M.A. // J. Wood Chem. Tech. 2020. V. 40, Iss. 6. P. 421-433.

Исследование процесса гидролиза-окисления растительного целлюлозосодержащего сырья для получения муравьиной кислоты в присутствии бифункциональных катализаторов на основе цезиевых солей Мо-V-P гетерополикислот

Черенков И.А., Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Панченко В.Н., Громов Н.В., Тимофеева М.Н., Пармон В.Н.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
gromov@catalysis.ru*

Нарастающий интерес к использованию водорода в качестве топлива, мотивирует исследователей на разработку новых и улучшению уже существующих технологий по получению водорода. Одним из перспективных веществ доноров водорода является муравьиная кислота (МК). Так, из 1 л МК можно получить до 53 г H₂ [1]. В настоящее время промышленным методом получения МК является взаимодействие монооксида углерода с гидроксидом натрия с использованием серной кислоты. Такой метод не является экологически чистым, а использование H₂SO₄ приводит к сильной коррозии оборудования.

В литературе показана возможность получения МК из растительной биомассы и/или её компонентов в присутствии Мо-V-P гетерополикислотных (ГПК) катализаторов [2]. Такой процесс получил название «OxFA». Процесс отвечает требованиям «зеленой химии», т.к. ГПК катализаторы являются безопасными для окружающей среды, а в качестве растворителя используется вода. В качестве субстратов могут быть использованы отходы сельского хозяйства (шелуха овса, риса, сахарный жом), отходы деревообрабатывающей промышленности (осина, береза), «энергетические» культуры (мискантус) и микробиальное сырьё (микроводоросли). Недостатком использования растворов ГПК является трудность отделения катализатора от целевого продукта. Решением этой проблемы является применение твердых каталитических систем [3].

Целью работы является исследование процесса гидролиза-окисления растительного сырья и его компонентов в МК в присутствии бифункциональных катализаторов на основе цезиевых солей Мо-V-P ГПК (CsГПК).

Катализаторы CsГПК были приготовлены путем медленного прибавления CsCO₃ к водно-спиртовому раствору ГПК состава H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO₄₀, где x=1, 2, 4, 8. Приготовленные образцы катализаторов были исследованы комплексом физико-химических методов анализа (низкотемпературная адсорбция N₂, ИК-спектроскопия, рН_{ТНЗ}, РФЛА). Состав CsГПК был подтвержден рентгенофлуоресцентным методом анализа. Величина удельной площади поверхности для CsГПК находилась в диапазоне 2-9 м²/г. Значения рН_{ТНЗ} для всех образцов находились в интервале от 1,7 до 5,8. Согласно данным ИК-спектроскопии, в спектрах CsГПК-1 и CsГПК-2 смещение полосы

УД-5

$\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$ зависит от количества цезия. В спектрах Cs-ГПК-4 и Cs-ГПК-8 сдвиг полос $\nu_s(\text{Mo}=\text{O}_d)$, $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo})$ и $\nu_s(\text{Mo}-\text{O}_c-\text{Mo})$ коррелирует с количеством введенного цезия в образец.

Гидролиз-окисление проводился в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA), в диапазоне температур 160-180 °С, давлении воздушной смеси 5-50 атм и постоянном перемешивании (1000 об/мин). Анализ реакционных смесей выполняли методами ВЭЖХ (Shimadzu, Prominence LC-20, Япония) и ^1H и ^{13}C ЯМР (Bruker, AVANCE-400, США). Общий выход водорастворимых продуктов был определен с использованием анализатора углерода (Analytik Jena, Multi N/C 2100S TOC, Германия).

Испытания CsГПК в процессе превращения целлюлозы (модельное соединение) показали, что основным продуктом являлась МК (24 - 45 мол.%). В качестве побочных продуктов обнаружены уксусная и гликолевые кислоты. Селективность образования МК по водорастворимым продуктам составила 89-94%. Наибольшей каталитической активностью обладал катализатор состава $\text{Cs}_{3,5}\text{H}_{7,5}\text{PMo}_4\text{V}_8\text{O}_{40}$, в присутствии которой выход целевого продукта достигал 45 мол.%. Оптимизация условий процесса (1000 об/мин, 170°С, 50 атм воздуха, [катализатор]=10 г/л, [субстрат]=5 г/л, 7ч) позволила увеличить выход МК до 50 мол.%.

Наиболее перспективный катализатор $\text{Cs}_{3,5}\text{H}_{7,5}\text{PMo}_4\text{V}_8\text{O}_{40}$ был испытан в процессе гидролиза-окисления реальных образцов растительной биомассы (мискантус, шелуха овса, древесина осины и березы) и её компонентов, таких как целлюлозы, выделенной из шелухи овса методом пероксидного окисления, гемицеллюлоз (ксилана и арабиногалактана), лигнина, полученным органосольвентным способом из древесины березы. Выход целевого продукта варьировался от 32 до 70 вес.% и зависел от состава перерабатываемого сырья.

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

Литература:

- [1] Valentini F., Kozell V., Petrucci C., et al. // *Energy & Environmental Science*. – 2019. – V. 12. – N 9. – P. 2646-2664.
- [2] Wölfel R., Taccardi N., Bösmann A., Wasserscheid P. // *Green Chemistry*. – 2011 – V. 13. – P. 2759-2763.
- [3] Gromov N.V., Medvedeva T.B., Rodikova Y.A., Babushkin D.E., Panchenko V.N., Timofeeva M.N., Zhizhina E.G., Taran O.P., Parmon V.N. // *RSC Advances*. – 2020. – V.10. – N48. – P.28856-28864.

Гидролиз-дегидратация отходов сельского хозяйства и ее компонентов в 5-гидроксиметилфурфурол и фурфурол в присутствии катализаторов на основе

Черепанова К.С., Жужгов А.В., Медведева Т.Б., Громов Н.В., Пармон В.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

cherepanovax1@gmail.com; gromov@catalysis.ru

В настоящее время значительная часть технологий основывается на переработке и/или использовании ископаемых видов топлива. Небрежное с точки зрения экологии потребление ископаемых углеводородов влечет за собой серьезный ущерб окружающей среде (выбросы/разливы продуктов при добыче, транспортировке, эксплуатации, регрессия ландшафта, глобальное изменение климата). Кроме того, заметно постепенное истощение доступных углеводородных источников. Недостатки технологий, основанных на переработке ископаемого сырья, делает перспективным развитие альтернативных способов получения ценных химических продуктов. Перспективным видом сырья представляется растительная биомасса. В качестве источников растительного сырья можно использовать отходы сельского хозяйства, например шелуху овса. Юго-запад Сибири является лидером по сбору данной агрокультуры.

Исследования в данной работе направлены на получение 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) и фурфурола из шелухи овсяной культуры, а также ее компонентов – целлюлозосодержащей массы и гемицеллюлозного раствора. Данные целевые соединения относятся к группе молекул-платформ (от англ. Platform molecules), применяются в различных отраслях промышленности.

В работе были использованы катализаторы нескольких типов: 1) образцы ZrO_2 -СВЧ диоксида циркония, приготовленные СВЧ-обработкой нитрата циркония ($P = 50-1000$ Вт, $T = 320-890$ °С, $t = 7-40$ мин), 2) образец S-4-Ох-450 – углеродный материал Сибунит-4, окисленный влажной воздушной смесью ($T = 450$ °С, $t = 4$ ч), а также 3) фосфат железа (III) $FePO_4$. Катализаторы исследованы комплексом физико-химических методов (низкотемпературной адсорбцией N_2 , ПЭМ, РФА, $pH_{\text{сuspension}}$). Удельная площадь поверхности катализаторов варьировалась в диапазоне 18-441 м²/г. Согласно данным РФА, катализатор ZrO_2 -СВЧ-Н-5 является рентгеноаморфным, а остальные образцы ZrO_2 -СВЧ имеют кристаллическую структуру с моноклинной и тетрагональной фазами. Поверхностная кислотность, оцененная по параметру pH смеси катализатора с водой ($pH_{\text{сuspension}}$), ZrO_2 -СВЧ образцов варьировалась в диапазоне 2,2-6. Значения $pH_{\text{сuspension}}$ для катализаторов Sib-4-Ох-450 и $FePO_4$ составили 5,0 и 3,9 соответственно. В работе был определен количественный и качественный состав шелухи овса. Субстрат содержит 44 % целлюлозы, 34 % гемицеллюлозы, 22 % лигнина, 6 % минеральных и 0,8

УД-6

% экстрактивных веществ. С целью выделения целлюлозы из субстрата была проведена окислительная делигнификация сырья [1], в результате которой продукт был разделен на целлюлозосодержащую массу и варочный раствор. Оптимизированы параметры делигнификации шелухи овса: температура – 100 °С, гидромодуль – 1/26, концентрация пероксида водорода – 6 %, уксусной кислоты – 25 %, а также время механической активации шелухи – 30 мин. Окислительная обработка сырья позволила снизить содержание лигнина в 11 раз по сравнению с исходной шелухой (с 22 до 2 %).

Приготовленные твердые кислотные катализаторы ZrO_2 -СВЧ, S-4-Ох-S-4-Ох-450, $FePO_4$, а также кислоты (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , $HCOOH$, CH_3COOH) были испытаны в процессе гидролиза-дегидратации в 5-ГМФ и фурфурол. В качестве субстратов использовали целлюлозу микрокристаллическую (модельный субстрат), выделенную из шелухи овса целлюлозосодержащую массу и варочный раствор, а также шелуху овса. Среди представленных каталитических систем образец ZrO_2 -СВЧ-Н-5 проявил наибольшую эффективность, что связано с его высокой поверхностной кислотностью. Подобраны оптимальные условия гидролиза-дегидратации целлюлозы в присутствии ZrO_2 -СВЧ-Н-5 (соотношение субстрат/катализатор – 16/1, температура процесса – 190 °С). В оптимальных условиях из шелухи овса выходы глюкозы, фурфурола и 5-ГМФ составили 22, 11 и 5 мас.% соответственно. При фракционировании шелухи овса выход фурфурола увеличивается до 18 мас.%, а 5-ГМФ до 7 мас.%.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (№ 22-23-01012).

Литература:

[1] Sudakova I. G., Garyntseva N. V., Chudina A. I., Kuznetsov B. N. // Catalysis in Industry. 2020. Т. 12, № 3. С. 265-272.

Управление реакциями переноса водорода при превращении спиртов на цеолитных катализаторах

Алтынкович Е.О., Потапенко О.В., Липин П.В., Доронин В.П., Бобкова Т.В.

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

E-mail: aneevgen@mail.ru

Этилен и пропилен, а также бензол, толуол и ксилолы являются основными сырьевыми компонентами для получения широкого спектра нефтехимических продуктов, прежде всего пластических масс. В последние десятилетия сохраняется устойчивая тенденция роста мирового спроса на легкие алкены и ароматические углеводороды, который опережает темп их производства. По прогнозам [1, 2] спрос на продукцию нефтехимии будет ежегодно увеличиваться на 4,0-4,3 %. В связи с этим активно развиваются процессы превращения алифатических спиртов и легких углеводородных фракций в низшие алкены и ароматические углеводороды с использованием катализаторов на основе цеолита ZSM-5 [3, 4].

Образование легких олефинов и ароматических углеводородов под действием цеолитных катализаторов на различные классы органических соединений связано с протеканием реакций переноса водорода (РПВ) – перехода атомов водорода от молекул насыщенных углеводородов к карбениевым ионам с формированием молекул аренов.

В рамках данной работы для уменьшения активности катализатора в РПВ было проведено модифицирование цеолита ZSM-5 соединениями фосфора. При превращении 3-метилбутанола-1 с увеличением содержания фосфора в цеолите от 0 до 8 % мас. наблюдается рост выхода алкенов C_2-C_4 (рис. 1). При этом количество ароматических углеводородов уменьшается от 23,2 до 11,1 %

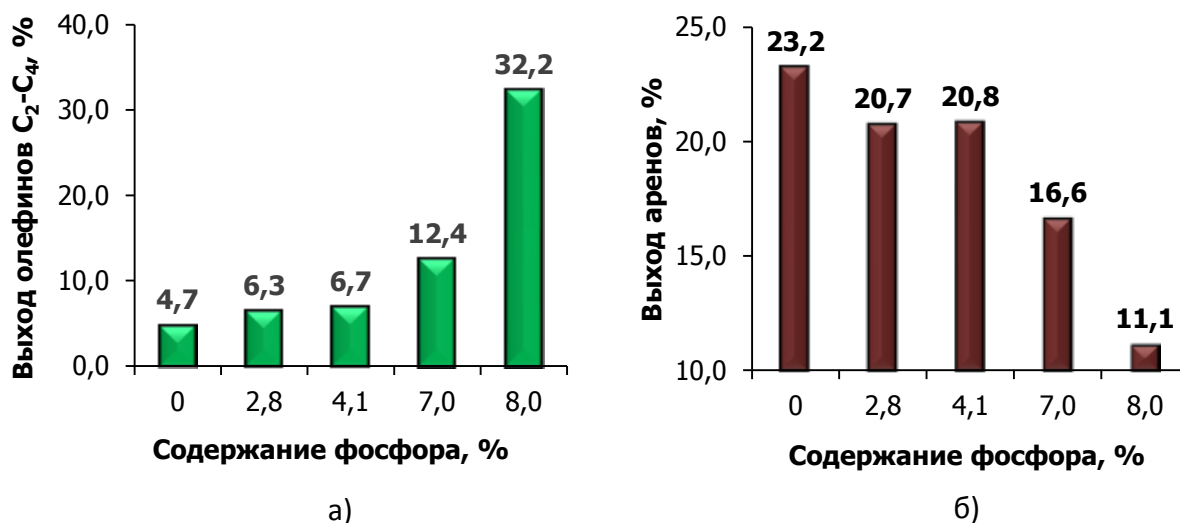


Рис. 1. Выход продуктов на модифицированных соединениями фосфора катализаторах:
а) олефинов C_2-C_4 ; б) аренов

УД-7

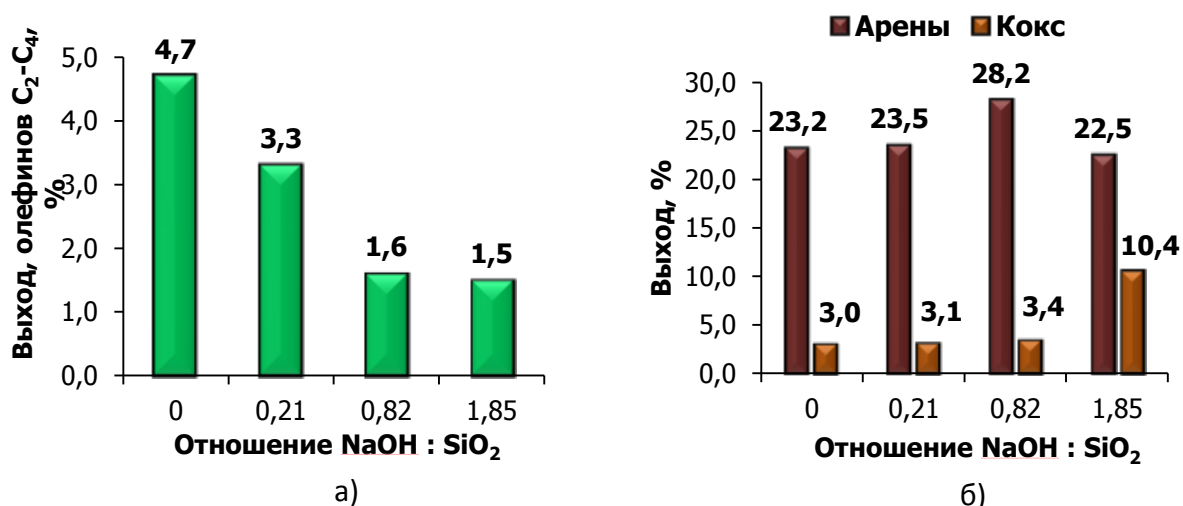


Рис. 2. Выход продуктов на катализаторах на основе цеолитов, прошедших щелочную обработку: а) олефинов C₂-C₄; б) аренов

Для увеличения активности катализатора в РПВ была проведена щелочная обработка цеолита ZSM-5. При превращении 3-метилбутанола-1 с увеличением мольного отношения NaOH:SiO₂ от 0 до 0,82 наблюдается повышение выхода ароматических углеводородов (рис. 2). При соотношении NaOH:SiO₂ = 1,85 отмечено уменьшение выхода аренов и одновременное увеличение выхода кокса. Выход алкенов C₂-C₄ при повышении степени обработки цеолита щелочью уменьшается.

Благодарности

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН, а также с использованием оборудования Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН. Авторы выражают благодарность Гуляевой Т.И., Евдокимову С.Н., Сорокиной Т.П.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-).

Литература:

- [1] Kuchinskaya T. et al. // Catalysts. – 2020. Vol. 10, Is. 10. P. 1152-1170.
- [2] Jiang J. et al. // Journal of Cleaner Production. 2020. Vol. 277, art. 123525.
- [3] Meng, X. // Fuel Processing Technology. 2013. Vol. 116. P. 217-221.
- [4] Gogate, M. R. // Petroleum Science and Technology. 2019. Vol. 37, № 5. P. 559-565.

Высоконаполненные Ni-Cu катализаторы в реакциях переноса водорода анизола: неожиданный результат добавления меди

Филиппов А.А., Нестеров Н.С., Мартьянов О.Н.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
philippov@catalysis.ru

Никель-медные катализаторы показывают высокую активность в классическом гидрировании различных производных фенола, в частности, анизола¹. Преимуществом таких катализаторов является то, что добавление меди приводит к интенсификации гидродезоксигенирования, способствуя разрыву связи между ароматическим кольцом и кислородом. Для превращения фенольных соединений, моделирующих биомассу, такой процесс особенно важен, поскольку одной из основных проблем при переработке растительного сырья является удаление атомов кислорода, доля которых может достигать 40%².

Необходимо отметить, что использование H₂ сопряжено с рядом технологических трудностей, поскольку этот газ известен своей взрывоопасностью и коррозионной активностью. В качестве одной из наиболее перспективных альтернатив классическому гидрированию рассматриваются реакции переноса водорода (РПВ)³. Такой способ восстановления позволяет отказаться от H₂ в пользу простых органических молекул, таких как низшие алифатические спирты или муравьиная кислота, что существенно снижает требования к безопасности. Кроме того, большая часть молекулярного водорода в промышленности производится из ископаемого сырья⁴, в то время как спирты или HCOOH могут быть сравнительно легко получены из биомассы, для переработки которой затем будут использованы.

В докладе впервые будут представлены результаты использования высоконаполненных Ni-Cu катализаторов в РПВ анизола, где в качестве донора водорода был использован 2-PrOH. Полученные данные показывают, что превращения анизола приводят к образованию метоксициклогексана, циклогексана, циклогексанола, а также некоторых минорных продуктов. Наибольшей конверсии исходного субстрата при 250 °С удалось добиться при использовании Ni(36%)-SiO₂, тогда как добавление меди снижает и конверсию, и скорость разрыва связей C-O, что приводит к снижению выходов циклогексана и циклогексанола (Рис. 1). Кроме того, полученные кинетические данные показывают, что для медьсодержащих катализаторов характерна дезактивация. Такие результаты стали достаточно неожиданным, поскольку в классическом гидрировании добавление меди приводит к увеличению скорости гидродезоксигенирования.

УД-8

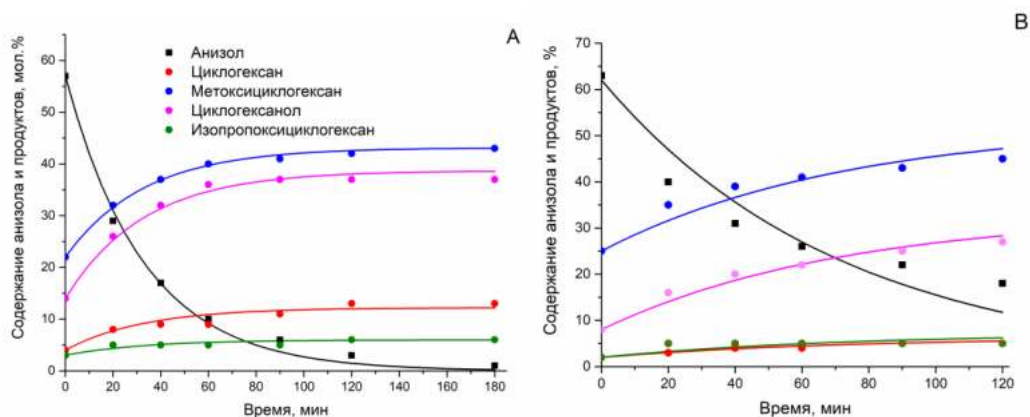


Рис. 1. Зависимость состава реакционных смесей от времени. А – Ni(36%)-SiO₂, В – Ni(36%)Cu(4%)-SiO₂, 250 °С, 2-PrOH, 7,1-7,8 МПа.

Исследования кинетики и особенностей процессов, происходящих с анизолом в условиях РПВ показали, что образующийся в результате дегидрирования спирта ацетон оказывает негативное влияние на скорость РПВ, катализируемых никель-медными системами. Так, например, замена примерно 15 % 2-PrOH на ацетон снижает скорость расходования анизола если используется Ni(36%)Cu(4%)-SiO₂, тогда как для Ni(36%)-SiO₂ такое резкое снижение активности не характерно. Мы предполагаем, что в основе наблюдаемых явлений лежит конкурентная адсорбция на поверхности катализатора между кислородсодержащими продуктами. При этом медь способствует именно адсорбции ацетона, что хорошо согласуется с известными литературными данными⁵.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-00049.

Литература:

- 1 N. S. Nesterov, A. A. Smirnov, V. P. Pakharukova, V. A. Yakovlev and O. N. Martyanov, *Catal. Today*, 2021, **379**, 262–271.
- 2 B. Scholze and D. Meier, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2001, **60**, 41–54.
- 3 M. J. Gilkey and B. Xu, *ACS Catal.*, 2016, **6**, 1420–1436.
- 4 B. C. R. Ewan and R. W. K. Allen, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2005, **30**, 809–819.
- 5 M. Liu, L. Yuan, G. Fan, L. Zheng, L. Yang and F. Li, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, **3**, 9226–9237.

Преимущества использования муравьиной кислоты в реакции гидрокрекинга гудрона

Чичкань А.С.^{1,2}, Мыркина Д.А.², Чесноков В.В.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

E-mail darya.myrkina@mail.ru

Совершенствование существующих технологий, направленных на более глубокую переработку тяжелых нефтей и нефтяных остатков, и разработка новых является актуальной задачей современной нефтепереработки. На сегодняшний день ученые ищут новые источники водорода. Использование муравьиной кислоты в качестве донора водорода значительно упрощает процесс. Поэтому необходимо оценить эффективность использования муравьиной кислоты по сравнению с молекулярным водородом на примере реакции гидрокрекинга гудрона.

Предварительно проведены эксперименты в проточной установке для определения пути разложения муравьиной кислоты. Эксперименты показали, что при разложении муравьиной кислоты на катализаторе Ni-Mo/Al₂O₃ образуются преимущественно водород и CO₂.

В данной работе были проведены сравнительные эксперименты по влиянию водорода и муравьиной кислоты на гидрокрекинг гудрона в присутствии катализаторов Ni-Mo/Y-Al₂O₃ и Ni-Mo/Al₂O₃ при 375-400 °С и 0,45 МПа давления (рис. 1). Концентрация водорода или муравьиной кислоты в аргоне составляла 10 об.%. [1] Катализаторы готовили пропиткой соответствующих носителей водным раствором, полученным с использованием гидроксида никеля, гептамолибдата аммония и лимонной кислоты.

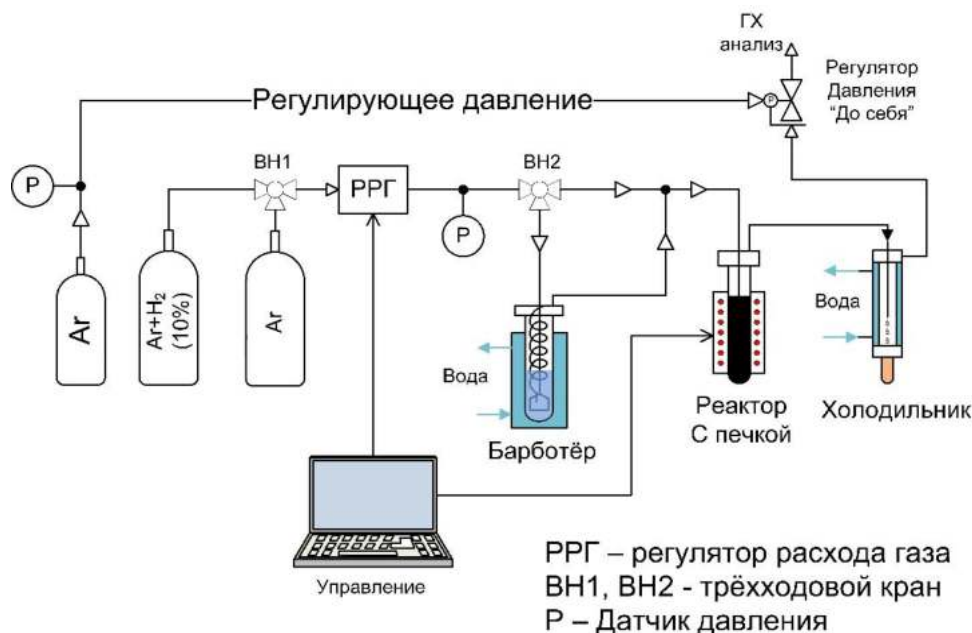


Рис. 1. Схема установки для гидрокрекинга гудрона в присутствии водорода или муравьиной кислоты

УД-9

Электронно-микроскопические и рентгенофазовые исследования катализаторов Ni-Mo/Y-Al₂O₃ и Ni-Mo/Al₂O₃ показали, что активный компонент в исследованных катализаторах находится в мелкодисперсном состоянии. Размер частиц Ni-Mo составлял 0,4-0,6 нм в катализаторе Ni-Mo/Y-Al₂O₃ и 0,3-0,6 нм в Ni-Mo/Al₂O₃ [2].

Для обоих катализаторов Ni-Mo/Y-Al₂O₃ и Ni-Mo/Al₂O₃ наблюдалась более высокая конверсия гудрона в жидкие продукты в присутствии муравьиной кислоты, чем в присутствии водорода.

Замена водорода на пары муравьиной кислоты при гидрокрекинге гудрона приводит к снижению содержания серы в жидких продуктах реакции. Проведенные исследования показывают, что использование муравьиной кислоты в качестве донора водорода значительно упрощает процесс гидрокрекинга.

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

Литература:

[1] Олексик К.А. , Чичкань А.С. , Никитёнок А.В. , Чесноков В.В. // Наука Промышленность Оборона: труды XXIII Всероссийской научно-технической конференции: в 4 т..Т.3.–НГТУ.,2022.– С.181-185.

[2] Chesnokov V.V., Dik P.P., Nikityonok A.V., Chichkan A.S., Parmon V.N. // Chemical Engineering Journal. 2022. V. 449. P. 137839.

Окислительная каталитическая очистка углеводородного топлива

Сальников А.В.¹, Яшник С.А.¹, Исмагилов З.Р.^{1,2}

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

2 – *Институт углекислотной и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН*
salnikov@catalysis.ru

В настоящее время главным технологическим методом очистки углеводородного топлива от сернистых соединений является процесс гидрообессеривания с использованием нанесенных катализаторов на основе сульфидов Mo(W)-Ni(Co). Для глубокого обессеривания дизельных фракций необходимо удаление термостабильных соединений, таких как дибензотиофен (ДБТ) и его алкилзамещенных производных, что достигается за счет ужесточения параметров процесса [1]. В последнее время большое внимание уделяется альтернативным способам доочистки дизельной фракции после предварительного гидрообессеривания. Перспективным методом может являться процесс окислительного каталитического обессеривания углеводородного топлива кислородом воздуха. Преимуществами данного метода являются одностадийность процесса, использование дешевого окислителя и возможность удаления ДБТ и его производных при мягких условиях (атмосферное давление, низкие температуры). Обзор литературных и патентных данных этого метода представлен единичными работами, а для промышленного применения необходимо решение некоторых задач, в основную очередь поиск эффективных катализаторов и оптимальных параметров процесса [2-4].

Ранее в работах [4-8] нами были определены перспективные медь-цинк-алюмооксидные (CuZnAlO) катализаторы для окислительной каталитической очистки углеводородного топлива от сернистых соединений. Было показано, что CuZnAlO катализаторы, имеющие в своем составе 45 мас.% меди способны извлекать ДБТ из модельной углеводородной смеси на уровне 50% [5]. Модифицирование данного катализатора добавками VO_3^{3-} и MoO_4^{2-} приводит к улучшению его физико-химических и каталитических характеристик. На модифицированном CuZnAlO катализаторе наблюдалось увеличение извлечения ДБТ и его алкилзамещенных производных до 75-95% [6, 7]. Основными продуктами окислительной каталитической очистки были CO_2 и SO_2 , идентифицируемые с помощью газохроматографического анализа, и жидкие оксигенаты. Методом ХМС в составе жидких продуктов окислительной каталитической очистки не были выявлены серосодержащие соединения: сероводород, диоксид серы, сульфоксиды и сульфоны, растворенные в топливе, однако наблюдалось образование продуктов окисления модельного углеводородного топлива. Физико-химические исследования отработанных CuZnAlO катализаторов показало накопление серы и углерода на поверхности катализатора в ходе окислительной каталитической очистки.

УД-10

Можно предложить, что в процессе окислительной каталитической очистки углеводородного топлива сернистые соединения адсорбируются на поверхности CuZnAlO катализаторов, образуя сульфиды/полисульфиды металлов в результате реакционной адсорбции. Далее, как физически адсорбированные сернистые соединения, так и сульфиды/полисульфиды окисляются молекулярным кислородом либо кислородом решетки каталитически активных металлов до SO₂ или сульфатов. Сульфаты металлов накапливаются на поверхности и разлагаются при более высоких температурах с выделением SO₂. Однако, накопление углеводородных отложений на поверхности катализатора может приводить к снижению времени работы и активности CuZnAlO катализаторов [7]. Можно предположить, что предварительное сульфидирование CuZnAlO катализаторов повлияет на их каталитические характеристики.

В докладе будут обсуждаться результаты исследования физико-химических и каталитических свойств CuZnAlO катализаторов, с различным содержанием меди, сульфидированных в потоке сероводорода, в зависимости от стабильности сульфидов Cu и Zn в реакционных условиях, что позволит оптимизировать состав наиболее эффективных катализаторов для процесса окислительной каталитической очистки.

Благодарности: Работы проводятся при поддержке РФФ (проекта № 17-73-30032)

Литература:

- [1] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, *Catalysis Today*, 2010, 153, 1.
- [2] L. Gao, Y. Tang, Q. Xue, Y. Liu, Y. Lu, *Energy and Fuels*, 2009, 23, 624.
- [3] Y. Lu, Y. Wang, L. Gao, J. Chen, J. Mao, Q. Xue, Y. Liu, H. Wu, G. Gao, M. He, *ChemSusChem*, 2008, 1, 302.
- [4] Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, *Cat. Rev.: Sci. and Eng.* 53 (2011) 199.
- [5] С.А. Яшник, М.А. Керженцев, А.В. Сальников, З.Р. Исмагилов, А. Bourane, O.R. Koseoglu, *Кинетика и катализ*, 56 (2015) 470.
- [6] С.А. Яшник, А.В. Сальников, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов, *Химия в интересах устойчивого развития*, 23 (2015) 459.
- [7] С.А. Яшник, А.В. Сальников, М.А. Керженцев, А.А. Сараев, В.В. Каичев, Л.М. Хицова, З.Р. Исмагилов, J. Yaming, O. R. Koseoglu, *Кинетика и катализ*. 58 (2017) 62.
- [8] Z. Ismagilov, M. Kerzhentsev, S. Yashnik, S. Khairulin, A. Salnikov, V. Parmon, A. Bourane, O.Koseogly, *Eurasian Chemical-Technical Journal*, 2015, 17, 119.

Исследование процесса совместной переработки прямогонного дизельного топлива и растительного масла на цеолитном катализаторе

Соснина Д.В., Богданов И.А., Алтынов А.А., Киргина М.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: dariasosna@mail.ru

В настоящее время освоение северных территорий Российской Федерации обуславливает необходимость исследований, направленных на получение низкозастывающих дизельных топлив. Основными задачами данных исследований являются не только разработка новых технологий получения низкозастывающих топлив, но и поиск альтернативных источников энергии, позволяющих получать продукты, которые будут удовлетворять требованиям, предъявляемым к качеству товарных нефтепродуктов [1-2]. Это обусловлено как истощением запасов легких нефтей так и тем, что с увеличением потребления моторных топлив наблюдается ужесточение требований, в том числе экологических, которые к ним предъявляются.

В работе [3] показано, что переработка растительного сырья, в частности подсолнечного масла, на цеолитном катализаторе позволяет получать углеводороды топливных фракций. Однако переработка растительных масел не обеспечивает высокого выхода таких углеводородов.

Данную проблему можно решить путем совместной переработки дизельных фракций и растительного масла, что позволит существенно расширить сырьевую базу для производства компонентов моторных топлив. Кроме того одним из главных преимуществ переработки растительных масел является отсутствие в данном виде сырья азот- и серосодержащих соединений, что позволяет снизить выбросы вредных веществ в атмосферу, кроме того, эти вещества являются каталитическими ядами.

В данной работе была осуществлена переработка смесей прямогонного дизельного топлива (ДТ) подсолнечного масла (ПМ) на цеолитном катализаторе, с содержанием масла 10 и 50 % об. Процесс каталитической переработки осуществлялся на лабораторной каталитической установке «САТАСОН».

Каталитическая переработка смеси прямогонного ДТ и 10 % об. ПМ была реализована при следующих технологических параметрах: температура процесса 375 °С, давление 0,35 МПа, скорость подачи сырья 0,5 ч⁻¹. Переработка смеси прямогонного ДТ и 50 % об. ПМ осуществлялась при более высокой температуре процесса 475 °С, давлении 0,35 МПа, скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹.

Проведение процесса при более высокой температуре смеси с большим содержанием масла реализовано с целью обеспечения более полного протекания реакций крекинга тяжелых жирных кислот, входящих в состав подсолнечного масла, и их последующего превращения в углеводороды дизельного ряда.

УД-11

Для полученных продуктов были определены основные физико-химические свойства и эксплуатационные характеристики, а также низкотемпературные свойства.

Установлено, что в ходе переработки смесей прямогонного ДТ и подсолнечного масла, с содержанием масла 10 и 50 % об. получают продукты, характеризующиеся улучшением физико-химических (снижение вязкости и плотности) и низкотемпературных свойств, а также значительным облегчением фракционного состава относительно сырьевой смеси. По низкотемпературным характеристикам полученные продукты соответствуют требованиям [4] для арктической марки ДТ. Результаты определения группового углеводородного состава показали, что в результате каталитической переработки смесей прямогонного ДТ и ПМ наблюдается снижение доли парафиновых углеводородов и увеличение доли ароматических углеводородов в продуктах.

Таким образом, показано, что совместная переработка ПМ и прямогонного ДТ на цеолитном катализаторе является целесообразной, позволяет вовлекать возобновляемые компоненты (до 50 % об. масла и получать продукты, соответствующие арктической марке дизельного топлива по низкотемпературным характеристикам). Однако в зависимости от доли вовлекаемого масла требуется оптимально подбирать температуру реализации процесса.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00095, <https://rscf.ru/project/21-73-00095/>.

Список литературы

- Бурюкин Ф.А., Косицына С.С., Савич С.А., Смирнова Е.В., Хандархаев С.В. // Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии. 2004. Т. 325. № 3. С. 14-22.
- Китова М.В. Каталитическая депарафинизация нефтяного сырья на новых катализаторах с получением экологически чистых дизельных топлив. Москва. 2001. 150 с.
- Доронин В.П., Потапенко О.В., Липин П.В., Сорокина Т.П. Превращения растительных масел в условиях каталитического крекинга // Катализ в промышленности. 2013. № 6. С. 61–67.
- ГОСТ 305-2013 Межгосударственный стандарт. Топливо дизельное. Технические условия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200107826>.

Изучение сульфатированного этанолигнина берёзы методом 2D ЯМР

Левданский А.В., Кондрасенко А.А.

Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск
Россия

E-mail alexsander.l@mail.ru

В последние годы вырос интерес к получению и исследованию производных лигнина, содержащих сульфатную группу. Наличие сульфатной группы придает растительному полимеру способность растворяться в воде и увеличивает его биоразлагаемость. Кроме того, сульфатированные производные лигнина обладают противовирусной и антикоагулянтной активностью и могут найти применение в фармацевтике и медицине [1, 2].

В настоящей работе строение этанолигнина, сульфатированного смесью сульфаминовой кислоты – мочевины в 1,4-диоксане изучено методом 2D HSQC ЯМР спектроскопии (рис. 1, 2).

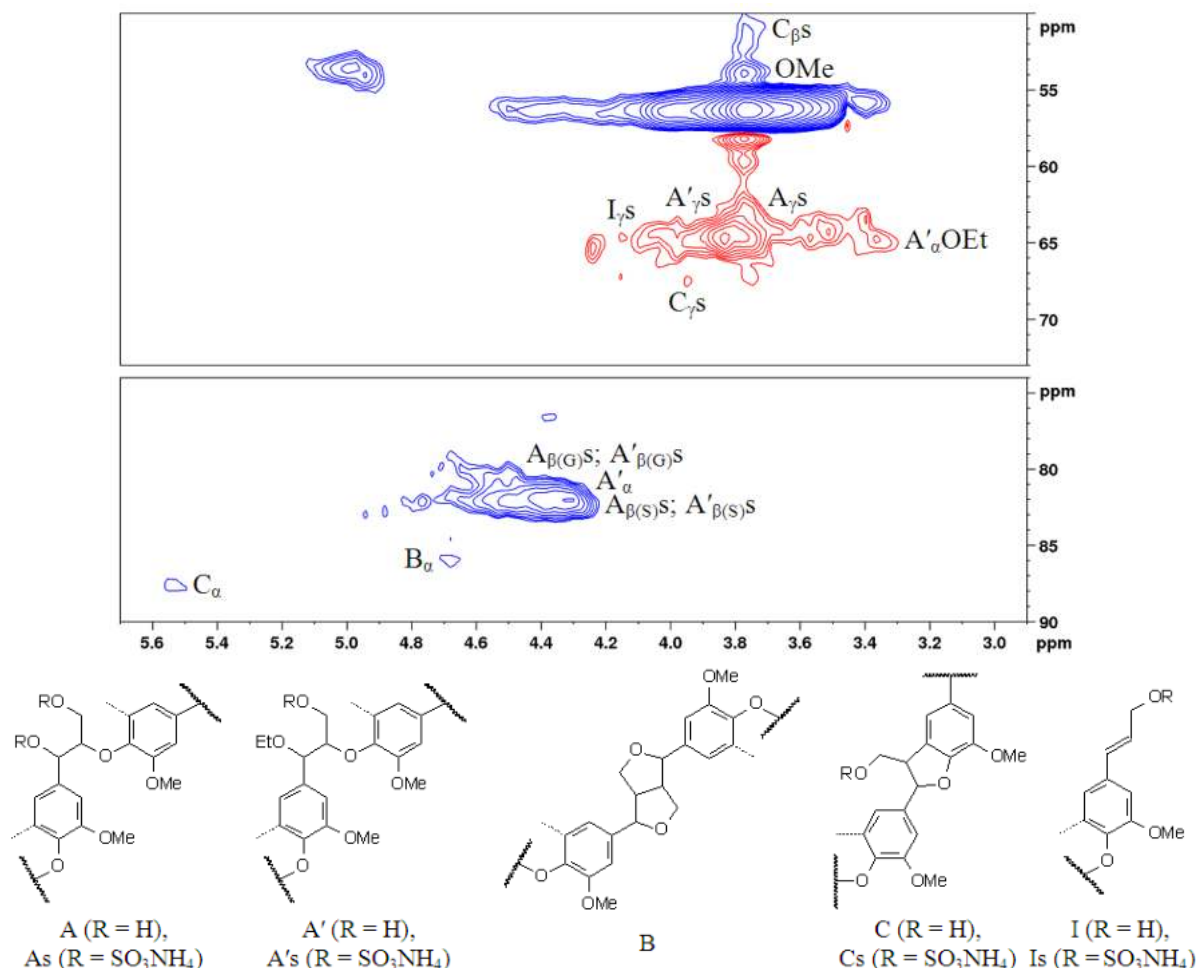


Рис. 1. Алифатическая оксигенированная область HSQC спектра сульфатированного этанолигнина берёзы. А – *β*-арилловые эфиры, As – α,γ -сульфатированные (α,γ -COSO₃NH₄) *β*-арилловые эфиры, A' – α -этоксигенированные (α -COEt) *β*-арилловые эфиры, A's – γ -сульфатированные (γ -COSO₃NH₄) α -этоксигенированные (α -COEt) *β*-арилловые эфиры, B – пинорезинолы, C – фенилкумараны, Cs – γ -сульфатированные (γ -COSO₃NH₄) фенилкумараны, I – концевые группы циннамильного спирта, Is – γ -сульфатированные (γ -COSO₃NH₄) концевые группы циннамильного спирта

УД-12

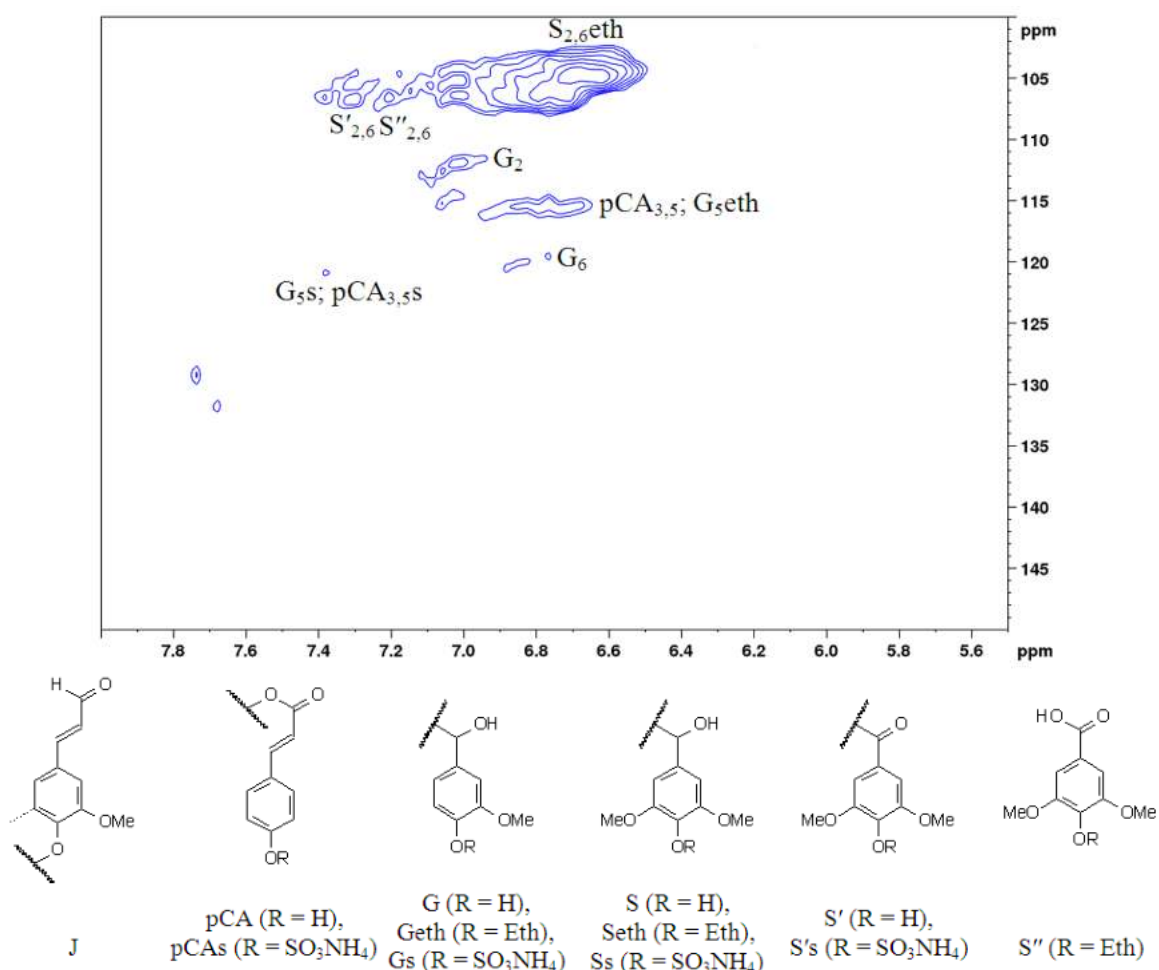


Рис. 2. Ароматическая область HSQC спектра сульфатированного этанолигнина берёзы. Is – γ -сульфатированные ($\gamma-COSO_3NH_4$) концевые группы циннамильного спирта, J – концевые группы циннамильного альдегида, pCA – p -кумараты, $pCAs$ – 4-сульфатированные ($4-COSO_3NH_4$) p -кумараты, S – сингильные единицы, $Seth$ – 4-этерифицированные ($4-COEtH$) сингильные единицы, S' – окисленные ($\alpha-C=O$) сингильные единицы, S'' – окисленные ($\alpha-COOH$) сингильные единицы, G – гваяцильные единицы, $Geth$ – 4-этерифицированные ($4-COEtH$) гваяцильные единицы, Gs – 4-сульфатированные ($4-COSO_3NH_4$) гваяцильные единицы.

Установлено, что сульфатирование затрагивает доступные алифатические гидроксильные группы в γ -положениях у β -арильных эфиров, α -этоксилированных β -арильных эфиров, фенилкумарановых фрагментов и концевых групп циннамильного спирта, а также незамещенные гидроксильные группы в α -положении β -арильных эфиров. Кроме того, сульфатированию могут подвергаться свободные фенольные гидроксильные группы в 4-положении сингильных и гваяцильных единиц, p -кумаратов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-13-00250.

Литература:

- [1] Raghuraman A., Tiwari V., Thakkar J.N., et al. // *Biomacromol.* 2005. V. 6. N. 5. P. 2822–2832.
 [2] Henry B.L., Thakkar J.N., Liang A., Desai U.R. // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 2012. V. 417. N. 1. P. 382–386.

Закономерности изменения валентного состояния при формировании частиц нанесенных Pd-Bi катализаторов

Санду М.П., Курзина И.А.

Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск,
Россия

mpsandu94@gmail.com

Палладий-висмутовые катализаторы используются во многих каталитических приложениях [1-5]. Однако, применимость различных наночастиц зависит от их свойств. Выбор предшественников, носителя, способа получения биметаллических наночастиц, газовых предобработок и их времени в процессе синтеза оказывают существенное влияние на форму, размер, валентное состояние наночастиц. Эти параметры в свою очередь определяют физико-химические свойства полученного материала [6]. Таким образом, исследуя процессы формирования частиц в зависимости от условий синтеза, предшественников, соотношения между выбранными компонентами можно установить закономерности, необходимые для дизайна частиц с заданными свойствами.

Pd-Bi катализаторы с атомным составом 1Pd:2Bi и 5Pd:2Bi были получены методом совместной пропитки γ -Al₂O₃ уксуснокислым раствором Pd(acac)₂ и Bi(ac)₃. Для детального исследования процесса формирования палладий-висмутовых наночастиц, образцы катализаторов были изучены методом РФЭС после каждой стадии обработки катализаторов. В качестве эталонных образцов были получены спектры монометаллических образцов Pd/Al₂O₃ и Bi/Al₂O₃ после последней стадии обработки катализатора в атмосфере водорода. В монометаллических образцах преобладающей формой является восстановленное состояние металлов. Присутствие окисленной формы металлических частиц обусловлено взаимодействием Pd и Bi с кислородсодержащим носителем Al₂O₃. Энергии связи Pd⁰ и Pd(II)_{ads} основного уровня Pd 3d_{5/2} составили 335.2 эВ и 336.4, соответственно (рис. 1 а). Для энергий связи Bi⁰ и Bi(III)_{ads} основного уровня Bi 4f_{7/2} характерно присутствие пиков при 156.8 и 158.0 эВ (рис. 1 б).

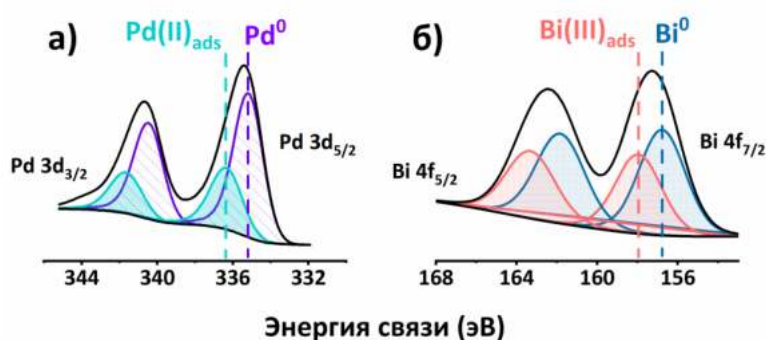


Рис. 1. РФЭС-спектры монометаллических образцов Pd/Al₂O₃ и Bi/Al₂O₃: (а) Pd 3d, (б) Bi 4f

УД-13

В РФЭС профилях обоих образцов доля нуль-валентного состояния палладия Pd^0 составила 60%. При этом восстановление образцов было неполным за счет частичного закрепления частиц через связь $\text{Pd}-\text{O}_{(\text{носитель})}$ (40%). Интересной особенностью стало то, что спектры $\text{Bi } 4f_{7/2}$ отличаются для образцов Pd1:Bi2 и Pd5:Bi2 . В РФЭС профилях образца Pd1:Bi2 присутствуют только окисленные формы $\text{Bi(III)}_{\text{ads}}$ и Bi(III) (рис. 2).

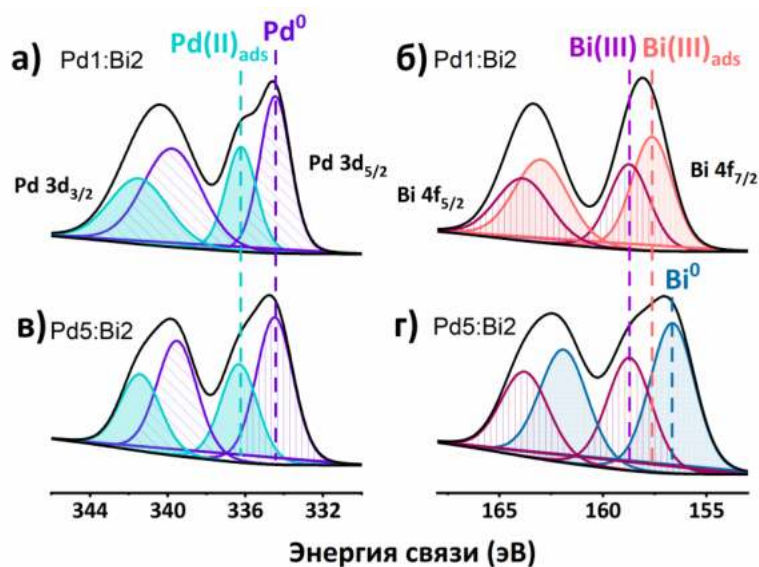


Рис. 1. РФЭС-спектры $\text{Pd1:Bi2/Al}_2\text{O}_3$ (а, б) и $\text{Pd5:Bi2/Al}_2\text{O}_3$ (в, г) после обработки водородом

Уменьшение количества палладия в образце Pd1:Bi2 приводит к смещению электронной плотности от Bi к Pd или к кислородсодержащим группам носителя с образованием окисленных состояний висмута. Увеличение доли палладия в образце Pd5:Bi2 способствует более равномерному распределению электронной плотности вследствие электронного или интерметаллического взаимодействия между палладием и висмутом на поверхности подложки, что приводит к образованию восстановленной Bi^0 и окисленной Bi(III) форм висмута в РФЭС профиле Pd5:Bi2 . Также значительное смещение энергии связи висмута в образцах по сравнению с эталонным образцом $\text{Bi/Al}_2\text{O}_3$ может быть результатом размерного эффекта.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант FSWM-2020-0037).

Литература:

- [1] Cai J., Huang Y., Guo Y. // *Electrochimica Acta*. 2013. V. 99. P. 22-29.
- [2] Gharib A., Arab J. // *Electroanal. Chem.* 2020. V. 866. P 114166;
- [3] Konda S. K., Chen A. // *Mater. Today*. 2016. V. 19. P.100-108;
- [4] Sandu M. P., Kovtunov M. A., Gromov N. V., Kurzina I. A. // *New J. Chem.* 2021. V. 45, 22289-22298;
- [5] Cherkasov N., Ibhaddon A. O., Rebrov E. V. // *Appl. Catal. A Gen.* 2016. V. 515, 108-115;
- [6] B. R. Cuenya // *Thin Solid Films*. 2010. V. 518. 3127-3150;

Влияние структуры и химического состава на каталитические свойства цеолитоподобных Zn,Co-имидазолятных каркасов в реакции синтеза пропиленкарбоната из CO₂ и пропиленоксида

Лукоянов И.А., Панченко В.Н., Тимофеева М.Н.

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

E-mail: lukoyanov@catalysis.ru

В промышленности, выделяется огромное количество углекислого газа, который является побочным продуктом процессов горения и многих химических производств. Низкая стоимость и огромное количество CO₂ позволяют рассматривать его как потенциальное и альтернативное углеродное сырье для производства химических веществ с высокой добавленной стоимостью. Одним из направлений использования CO₂ является синтез пропиленкарбоната (ПК), широко востребованного на рынке производства полимеров, в лазерной технике в качестве охлаждающей жидкости и т.д. В настоящее время в промышленности ПК получают из оксида пропилена (ПО) и CO₂ (рис. 1) при температуре 150-200°C и давлении CO₂ 10.5 МПа в присутствии гомогенных катализаторов (R₄NCl, галогениды щелочных металлов). Недостатком этих систем является: потеря их активности, протекание побочных процессов, а также сложность их отделения. Данные недостатки способствуют поиску новых высокоэффективных гетерогенных систем для данной реакции.

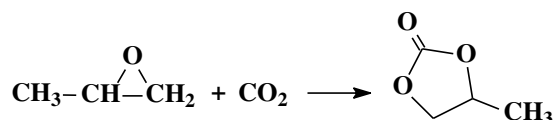


Рис. 1. Синтез ПК из ПО и CO₂

В литературе показана возможность применения цеолитоподобных Zn-имидазолятных каркасов (ЦИК) в качестве катализаторов реакции синтеза ПК из CO₂ и ПО. Однако, в большинстве этих исследований вопросы установления влияния структуры и химического состава на активность ЦИК не изучены. В данной работе изучены каталитические свойства цеолитоподобных Zn,Co-имидазолятных каркасов (Zn,Co-ЦИК) в реакции синтеза ПК (рис. 1) для установления факторов, позволяющих регулировать активность и селективность процесса в их присутствии.

Для решения поставленной задачи были синтезированы Zn,Co-ЦИК с цеолитной топологией SOD (ZIF-8(Zn), ZIF-67(Co), смешанные Zn,Co-ZIF (Zn:Co - 100:0, 75:25, 50:50, 25:75 ат./ат.)), ANA (MAF-5(Zn и Co)) и RHO (MAF-6(Zn и Co)). Полученные материалы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (ИК, ЭСДО, БЭТ и др.). Реакция синтеза ПК была изучена при 80 °С, 24 ммоль ПО, 0.8 МПа CO₂ в течение 5 ч. В присутствии всех каталитических систем основным продуктом реакции был ПК с

УД-14

селективностью больше 99%. Добавление $[n\text{-Bu}_4\text{N}]\text{Br}$ к ЦИК в качестве со-катализатора приводило к существенному росту скорости реакции. Каталитические свойства Zn- и Co-содержащих ЦИК сравнивали в оптимальных условиях (ЦИК/ Bu_4NBr 0.85/0.85 моль/моль (в расчете на ПО)).

Согласно полученным данным активность ZIF-8(Zn) была выше по сравнению с ZIF-67(Co). Активность ZIF-8 снижалась с увеличением степени замещения ионов Zn^{2+} на ионы Co^{2+} . Это объяснялось снижением доступности активных центров для реагентов вследствие роста микропористости системы и небольшими изменениями каркаса, а также ростом количества низкокоординированных ионов Co^{2+} , влияющих на адсорбцию CO_2 и активацию ПО. Аналогичные тенденции наблюдались и для материалов MAF-5(Zn)/MAF-5(Co) и MAF-6(Zn)/MAF-6(Co). Активность Zn-ЦИК была выше активности Co-ЦИК.

Исследование влияния структуры на активность Zn-ЦИК и Co-ЦИК показало, что выход ПК возрастает с увеличением размера канала (рис. 2). Так, с увеличением размера канала с 3.4\AA (ZIF-8(Zn)) до 7.6\AA (MAF-6(Zn)) выход ПК возрастает с 68 до 82%, что связано с изменением диффузионных ограничений и доступности активных центров для реагентов.

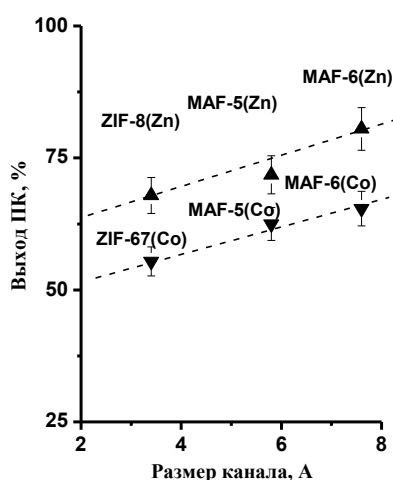


Рис. 2. Влияние размера канала на выход ПК

В целом по результатам настоящей работы ЦИК можно рассматривать как перспективные катализаторы циклоконденсации CO_2 с эпоксидами, что открывает новые пути для дальнейших исследований.

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

Наноструктурированные Ru-содержащие катализаторы для гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти

Климовский В.А., Засыпалов Г.О., Рубцова М.И. Прудников В.С., Глотов А.П.

1 – РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, Москва, Россия

E-mail: vovan.klimovsky@gmail.com

Переработка бионефти в топливные фракции и органические продукты с высокой добавленной стоимостью считается наиболее эффективным процессом, в котором превращение возобновляемых источников сырья осуществляется в реакциях гидродеоксигенации (ГДО) [1].

Эффективным способом проведения гидрооблагораживания бионефти представляется жидкофазная ГДО с использованием катализаторов на основе металлов платиновой группы, в частности Ru, нанесенного на мезопористые структурированные носители (алюмосиликатные нанотрубки галлуазита, ГНТ).

Галлуазит – природный минерал, образованный путем сворачивания пластин каолина в трубки длиной 0,5-2 мкм с внутренним диаметром 10-15 нм. Его внешняя поверхность состоит из оксида кремния, а внутренняя из оксида алюминия, что определяет их свойства. Галлуазит характеризуется сравнительно высокой удельной площадью поверхности (60-100 м²/г) и ионообменной емкостью [2]. Немодифицированные нанотрубки галлуазита имеют низкую концентрацию кислотных центров (0,2-0,3 ммоль/г). Это накладывает ограничения на применение галлуазита в процессах ГДО. Кислотность нанотрубок может быть повышена за счет предварительного травления, которое также приводит к увеличению внутреннего диаметра нанотрубок.

В данной работе были синтезированы Ru-содержащие катализаторы на основе немодифицированного галлуазита (Ru/ГНТ) и предварительно обработанного 2 М раствором серной кислоты (Ru/ГНТ-М). Активность синтезированных катализаторов в гидродеоксигенации модельных соединений термодеструкции лигноцеллюлозной биомассы (гваякол, анизол, фенол) исследовали в диапазоне температур 120-180°C в реакторах периодического действия при давлении Н₂ = 3,0 МПа и мольном соотношении субстрат/металл = 200.

УД-15

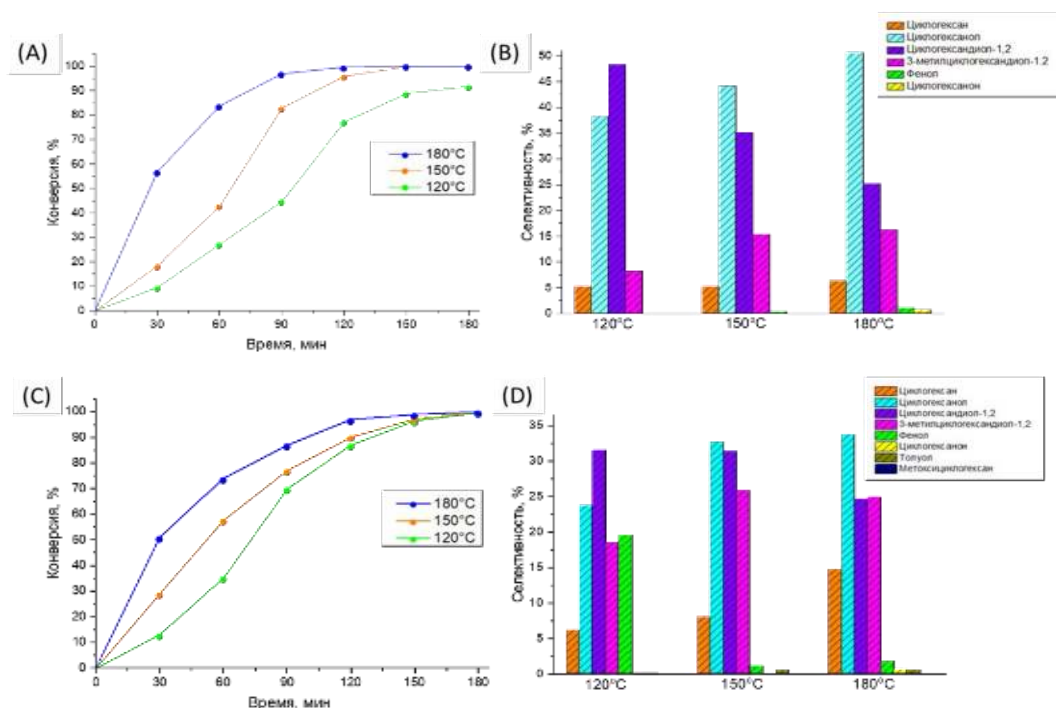


Рис.1. Кинетика/распределение продуктов ГДО гваякола на катализаторах Ru/GHT (A, B) и Ru/GHT-M (C, D). Условия: 2,4 ммоль гваякола, 61 мг катализатора, 2,7 мл воды.

Установлено, что образцы катализаторов Ru/GHT и Ru/GHT-M проявили высокую активность (TOF 368 ч⁻¹ и 399 ч⁻¹ соответственно) в ГДО гваякола. Для катализатора Ru/GHT процесс протекал по маршруту прямого гидрирования ароматического кольца с сохранением полярной гидроксигруппы. Основными продуктами реакции были циклогексанол и циклогександиол-1,2. При повышении температуры до 180°C гваякол превращался в циклогексанол с 50% селективностью. Количественная конверсия (100%) достигалась во всем диапазоне температур при использовании катализатора Ru/GHT-M. При этом катализатор был более эффективным по отношению к углеводородам с 15% селективностью по циклогексану при 100% конверсии. Результаты каталитических испытаний в ГДО фенола и анизолы показали аналогичную тенденцию при переходе от немодифицированного к предварительно обработанному носителю.

Таким образом предварительное деалюминирование галлуазита позволило значительно увеличить выход продуктов деоксигенации, в результате демеоксилирования и дегидратации лигноцеллюлозного сырья.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект №. 19-79-10016

Литература:

- [1] Topolyuk Y.A., Nekhaev A.I., Zasyalov G.O. Hydrogenation of plant origin raw materials // Oil & Gas Chemistry. – 2021. - № 1-2. – pp. 22-28.
- [2] Glotov, A.; Vutolkina, A.; Pimerzin, A.; Vinokurov, V.; Lvov, Y. Clay Nanotube-Metal Core/Shell Catalysts for Hydroprocesses. Chemical Society Reviews 2021, 50, 9240–9277.

**Получение водорода из муравьиной кислоты на моноатомах,
субнанометровых кластерах и наночастицах никеля на носителе
пористого углеродного материала**

Нищаклова А.Д.¹, Булушев Д.А.², Трубина С.В.¹, Булушева Л.Г.¹, Окотруб А.В.¹
1 – *Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*
2 – *Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*
nishchakova@niic.nsc.ru

Целью нашего исследования являлся синтез катализаторов, содержащих никель в высокодисперсном состоянии, для получения водорода из муравьиной кислоты, и в сравнении каталитических свойств данных катализаторов с традиционными никелевыми катализаторами, содержащими наночастицы. Используемые носители – N-содержащий и не содержащий N пористые углеродные материалы – были синтезированы методом CVD путём разложения паров ацетонитрила и этанола, соответственно, на темплатных частицах СаО при 800 °С [1]. Удельная поверхность образцов составила 443 для N-содержащего и 966 м²/г для не содержащего N углеродных носителей. Исследование электронного состояния азота N-содержащего образца было проведено с помощью XPS и выявило четыре формы: «пиридиновую» (398,3 эВ), «пиррольную» (399,9 эВ), «графитовую» (401 эВ) и «окисленную» (402,5 эВ). Общее количество азота составило 4,4 ат. %.

Никель в количестве 1 масс. % наносили на поверхность синтезированных носителей путем пропитки раствором ацетата никеля в тетрагидрофуране с последующим восстановлением никеля в токе 2,5 об. % НСООН/Аг при 350 °С перед каждым экспериментом. Полученные 1% катализаторы были использованы в качестве носителей для получения катализаторов, с массовым содержанием никеля 3 и 6 %. Методика экспериментов описана ранее [2].

HAADF/STEM исследование катализаторов показало отсутствие видимых наночастиц никеля в образцах, содержащих азот, и их присутствие в не содержащих N образцах со средним размером частиц 3.9 нм для катализатора, содержащего 1 масс% Ni, и 3.2 нм для двух остальных. Спектры РФЭС Ni 2p_{3/2} определили никель в состоянии Ni²⁺ в обеих группах катализаторов (~855,5 эВ для N-содержащих катализаторов и ~856,2 эВ для углеродных) с отличием в том, что в углеродных образцах также замечено присутствие металлического никеля (852,5 эВ), что согласуется с результатами XRD. Спектры XPS N 1s показали образование связи пиридиновой формы N с атомами Ni. Методами XANES/EXAFS показано, что в N-содержащем катализаторе с содержанием никеля 1 масс. % весь никель связан с азотом с соотношением атомов 1:4,5, соответственно, а для 3 и 6 масс. % Ni N-содержащих катализаторов никель определен кластерами из нескольких атомов никеля. С помощью DFT расчетов

УД-16

получилось определить моноатомный каталитически активный центр в азотсодержащих катализаторах, исследован механизм разложения муравьиной кислоты на нем [3] и изучен путь образования кластеров для катализаторов, содержащих 3 и 6 масс. % никеля.

Каталитические свойства полученных катализаторов были испытаны в газофазной реакции разложения муравьиной кислоты. Для катализаторов, не содержащих азота, кажущаяся энергия активации ниже (от 73 до 99 кДж/моль), чем для азотсодержащих (~109 кДж/моль). Видно, что для катализаторов, содержащих азот, концентрация Ni в диапазоне от 1 до 6 масс. % не влияет на скорости разложения муравьиной кислоты, поэтому все данные аппроксимированы одной прямой (Рис. 1). Катализаторы, содержащие азот, показали отличную стабильность и селективность (~96%) получения водорода в течение 5 часов работы катализатора, содержащего Ni в количестве 6 масс. %, чего не наблюдалось в работе аналогичного углеродного катализатора.

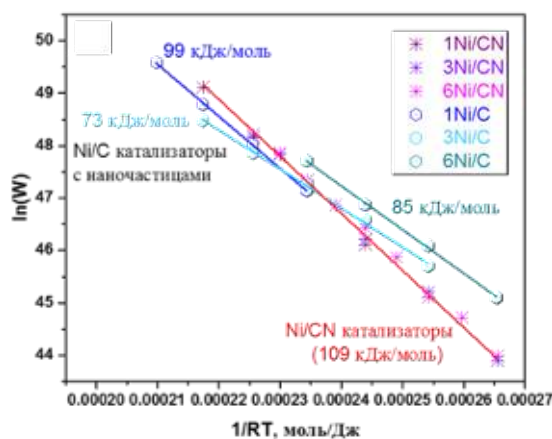


Рис. 1. Аррениусовские зависимости разложения муравьиной кислоты для 1, 3 и 6 масс. % Ni катализаторов (7 мг) на носителях N-содержащего и N-не содержащего пористого углеродного материала.

Литература:

- [1] Nishchakova A.D., Grebenkina M.A. et al. // J. Alloys Compd. 2021. Vol. 858. P. 158259.
- [2] Nishchakova A.D., Bulushev D.A. et al. // Energies. 2019. Vol. 12. P. 4111.
- [3] Bulushev D.A., Nishchakova A.D. et al. // J. Catal. 2021. Vol. 402. P. 264–274.

Способы получения сорбирующих материалов на основе верхового торфа

Еремин И.С., Брагина Е.А., Смирнов К.Ю.
РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М.Губкина, Москва, Россия
Elizaveta.bragina0880@yandex.ru

На сегодняшний день одной из актуальных проблем остается загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами. Связано это с отсутствием доступных и эффективных комплексных решений по ликвидации многочисленных разливов углеводородсодержащих жидкостей различного характера. Существующие методы борьбы с разливами классифицируют на: механические, физико-химические, биологические, термические [1]. Наиболее востребованным методом на наш взгляд является физико-химический метод, к которому относится сорбционный способ удаления нефтяных загрязнений из объектов окружающей среды. Сырьем для получения эффективных сорбирующих материалов (далее – СМ) могут стать природные ресурсы, которыми богата наша страна, одним из которых является торф. Поэтому, целью данной работы стало разработать способ получения сорбирующих материалов на основе верхового торфа.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи: проведен литературный обзор по заданной тематике исследования; на территории Московской области отобраны образцы верхового торфа; определены основные сорбционных характеристики объектов исследования; проанализированы основные способы активации торфа для придания ему сорбционных свойств; проведена серия активаций объектов исследования с использованием химических, термических и комбинированных методов; разработан способ получения СМ на основе верхового торфа с использованием химической активации гексаном и четыреххлористым углеродом; определены сорбционные характеристики активированных образцов; проведен сравнительный анализ полученных СМ с промышленными аналогами; предложена технология получения СМ на основе торфа.

По результатам исследований установлено, что неактивированный верховой торф обладал высокой гидрофильностью, а нефтепоглощающая способность материала не превышала 1,2 г/г. Таким образом, авторы приняли решение о необходимости активации объекта исследования.

Проанализировав литературные источники, в качестве способов активации авторы выбрали термический, химический и комбинированный методы. Алгоритм активации включал в себя следующие стадии:

Способ 1 - Сушка в течение 8 ч при 50 °С - > повышение температуры до 240 °С и обработка в течение 4 ч;

УД-17

Способ 2 - Сушка при температуре 120 °С в течение 4 ч

Способ 3 - Экстракция гексаном в течение 6 ч;

Способ 4 - Экстракция четыреххлористым углеродом в течение 6 ч.

По результатам исследования получены образцы активированного торфа, которые были проанализированы по показателям нефтеемкость и плавучесть (ГОСТ 33627-2015)

Рисунок 1.

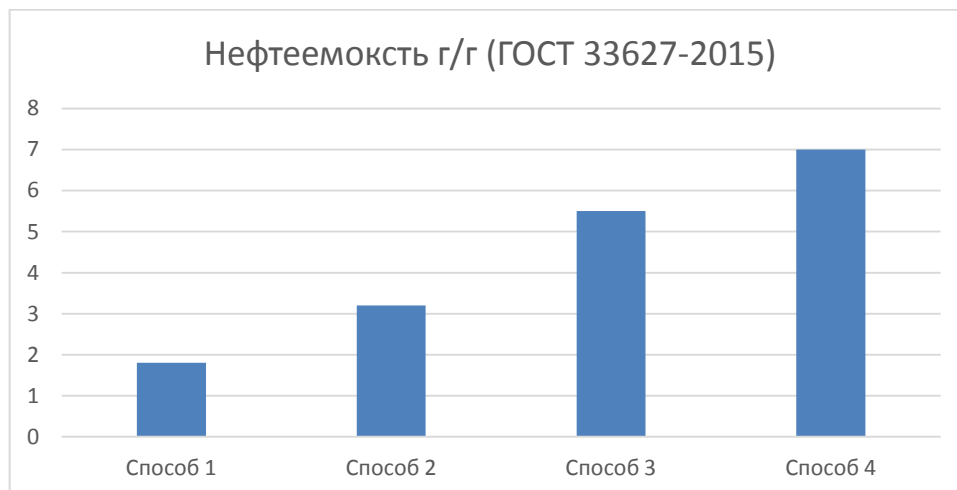


Рис. 1. Влияние способа активации на нефтепоглощающую способность верхового торфа

Наилучшие результаты показали образцы, активированные способами 3 и 4. Так показатель нефтеемкость увеличился с 1,2 г/г до 5,5 и 7, а плавучесть материалов существенно возросла и достигла более 5 суток. За счет использования процесса экстракции органическими растворителями удалось удалить различные группы химических соединений, что привело к освобождению дополнительного объемного пространства частиц торфа и как следствие увеличение сорбционной емкости материала.

По результатам работы авторами получена и изучена серия сорбирующих материалов на основе верхового торфа. Установлены зависимости изменения сорбционных свойств активированных материалов от способа активации. Определен наиболее эффективный способ активации объекта исследования. Полученные авторами СМ возможно рекомендовать к использованию в качестве средства для ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов.

Литература:

[1]. Техника и технологии локализации и ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов: справ. / И.А. Мерициди, В.Н. Ивановский, А.Н. Прохоров [и др.]; под ред. И.А. Мерициди. – 2008. – 820 с

Влияние щелочной обработки цеолита Y на каталитические свойства NiW катализаторов гидрокрекинга

Голубев И.С., Дик П.П.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

golubev@catalysis.ru

Вовлечение в переработку более тяжелой нефти в совокупности с повышением качества выпускаемого топлива и росту мирового спроса на средние дистилляты приводит к необходимости в совершенствовании процессов вторичной переработки нефти, таких как гидрокрекинг. Катализаторы гидрокрекинга имеют первостепенное значение в эффективности процесса в целом. Они представляют собой бифункциональные системы, где значимую роль, определяющую активность и селективность катализатора, играет крекирующий компонент. Наиболее часто в нанесенных катализаторах гидрокрекинга используется ультрастабильный цеолит Y с микро-мезопористой структурой, образующейся в ходе различных постсинтетических модификаций цеолита. Эти методы направлены на уменьшение кислотных свойств и развитие упорядоченной микро-мезопористой структуры, которая способствует улучшению доступа молекул сырья к активным центрам. В частности, щелочная обработка цеолитов, может приводить к улучшению активности катализаторов гидрокрекинга ВГО [1].

В данной работе путем щелочной обработки совместно с четвертичным аммонийным основанием (ЧАО) цеолита CBV-780 фирмы Zeolyst была получена серия микро-мезопористых материалов. Условия обработки исходного цеолита, а также физико-химические характеристики полученных материалов приведены в таблице 1. С использованием полученных цеолитов, была приготовлена серия нанесенных NiW катализаторов гидрокрекинга. Содержание цеолита в носителе составляло 5 мас.%. Катализаторы были протестированы в гидрокрекинге остатка, полученного с двухстадийной установки гидрокрекинга. Условия процесса были приближены к промышленным и характерны для второй стадии гидрокрекинга: P=160 атм., ОСПС = 1,4 ч⁻¹, объемное соотношение H₂/сырье 750 нл/л. T = 350-370°C с шагом в 5°C.

Таблица 1. Физико-химические характеристики цеолитов.

Образец	C _{NaOH} , М	C _{ЧАО} , М	T, °C	A _{уд.} , м ² /г	V _{мезо} , см ³ /г	БКЦ, мкмоль/г	ЛКЦ, мкмоль/г
Y1	-	-	-	890	0.17	72	21
Y2	0.05	0.05	25	890	0.22	69	28
Y3	0.10	0.05	25	874	0.27	62	26
Y4	0.15	0.05	25	854	0.39	59	32
Y5	0.05	-	25	825	0.46	50	44

УД-18

Исследование полученных цеолитов Y показало, что увеличение концентрации NaOH с 0,05 до 0,15 М при сохранении концентрации ЧАО на уровне 0,05 М приводит к увеличению объема мезопор цеолитов приблизительно в 2 раза. В случае использования только NaOH наблюдается значительное увеличение объема мезопор до 0.46 см³/г, однако происходит уменьшение концентрации БКЦ. При этом использование ЧАО позволяет в высокой степени сохранить Бренстедовскую кислотность цеолитов.

На рисунке 1 приведены зависимости температуры достижения конверсии 55% и выхода дизельной фракции при данной конверсии от используемого для приготовления катализаторов гидрокрекинга цеолита Y.

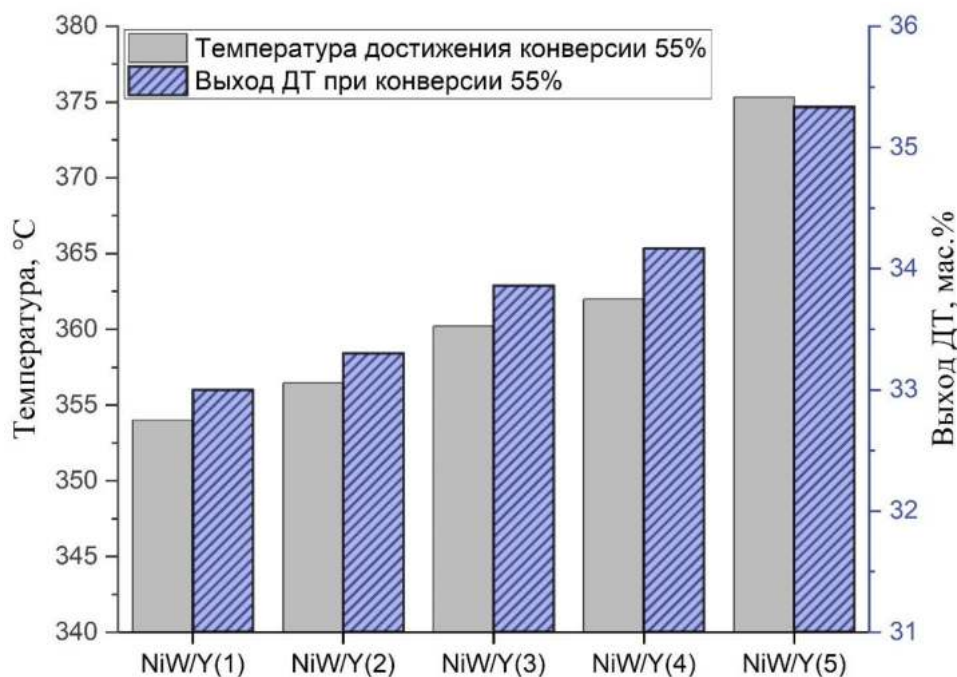


Рис. 1. Результаты активности и селективности катализаторов при конверсии 55%

Результаты показали, что тенденции в сторону незначительного увеличения выхода дизельной фракции с 33.3 мас% до 34.2 мас.%. коррелируют с увеличением объема мезопор в цеолитах, используемых для приготовления катализаторов. Однако, при этом происходит падение активности катализаторов, что может быть связано с уменьшением концентрации БКЦ в полученных цеолитах. Так, в случае использования только щелочной обработки отмечается значительное повышение выхода дизельной фракции до 35.3 мас.%. Однако в данном случае, необходимо повышение температуры более чем на 10°C для достижения конверсии 55%.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4)

Литература:

[1] Krijn P. de Jong at al. // *Angewandte Chemie*. 2010. V.49. p. 10074-10078.

Перовскиты $\text{LaCo}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ /KIT-6: синтез и каталитические свойства в конверсии синтез-газа в высшие спирты

Докучиц Е.В., Кардаш Т.Ю., Ларина Т.В., Беспалко Ю.Н., Минюкова Т.П.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

oschtan@catalysis.ru

Высшие спирты рассматриваются как перспективное альтернативное топливо. Они могут быть синтезированы из синтез-газа, полученного из возобновляемого природного сырья (биомасса, органические отходы), природного и сланцевого газа, что позволит отказаться от широкого использования традиционного ископаемого топлива: нефти и угля. Это приведет к снижению выбросов парниковых газов и влияния на климат.

Наиболее активными и селективными в синтезе высших спиртов, среди содержащих благородные металлы катализаторов, являются системы, содержащие Mo, Co-Cu, Co-Fe, Co-Ni, а также катализаторы синтеза Фишера-Тропша, модифицированные серебром и золотом. Наибольшую активность и селективность в этом ряду проявили Co-Cu катализаторы. Реакция на Co-Cu системе включает в себя диссоциативную адсорбцию CO на кобальте с последующим гидрированием углерода и ростом цепи частиц $\text{C}_n\text{-Co}$. На атомах меди происходит ассоциативная адсорбция CO, который затем внедряется в частицы $\text{C}_n\text{-Co}$ с образованием ацильных частиц $\text{C}_n\text{-(CO)-Co}$, гидрирование которых приводит к обрыву цепи с образованием высших спиртов [1]. При использовании совместного оксида со структурой типа перовскита в качестве предшественника восстановление кобальта и меди из общей оксидной структуры позволяет достичь наибольшего синергетического эффекта атомов Co и Cu.

Образцы $\text{LaCo}_{1-x-y}\text{Cu}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ /KIT-6 ($x = 0,5; 0,7$ и $0,9$, $y = 0$ и $0,3$) синтезированы цитратным методом с последующей прокалкой при 700°C на воздухе и удалением части кремнезёма раствором NaOH. Образцы характеризовались высокой удельной поверхностью ($178\text{-}237\text{ м}^2/\text{г}$) и фазовой чистотой за исключением образца $\text{LaCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_3$ /KIT-6, содержащего 12% фазы La_2CuO_4 , что обусловлено дефицитом катионов в структуре перовскита. Методом термического анализа в смеси H_2+Ar показано наличие отдельного восстановления меди для $\text{LaCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_3$ /KIT-6, совместного восстановления меди с кобальтом при температуре от 260 до 380° , возрастающей с ростом содержания кобальта и титана. Доля катионов кобальта, восстанавливающихся вместе с катионами меди, не превышает 17-35%. Биметаллические частицы CoCu преимущественно состоят из меди, поверхность этих частиц состоит из атомов меди. Объёмная и поверхностная доля меди в частицах CoCu снижается пропорционально доле меди в образцах.

УД-19

Значительная часть катионов кобальта восстанавливается независимо от катионов меди. При этом восстановление катионов кобальта $\text{Co}_{\text{S}=2}^{3+}$ происходит при 330°C до состояния $\text{Co}_{\text{S}=3/2}^{2+}$, а катионов кобальта $\text{Co}_{\text{S}=0}^{3+}$ при 430°C . Соотношение $\text{Co}_{\text{S}=2}^{3+}/\text{Co}_{\text{S}=0}^{3+}$ снижается с уменьшением доли меди и введением катионов титана в структуру, что пропорционально снижению степени искажения структуры перовскита.

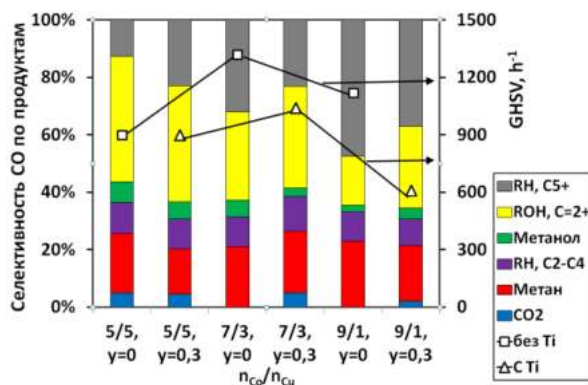


Рис. 1. Каталитические свойства в конверсии синтез-газа образцов $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_y\text{O}_3/\text{KIT-6}$. По оси абсцисс указано соотношение $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cu}}$. Условия проведения испытаний: 2 МПа, 240°C , смесь $\text{H}_2/\text{CO}=2/1$.

Распределение высших спиртов на всех образцах оказалось одинаковым, а селективность по всем спиртам снижалась со снижением доли меди. Предварительное восстановление образцов проводилось при температурах не выше температуры восстановления катионов $\text{Co}_{\text{S}=2}^{3+}$ (380°C для $\text{LaCo}_{0.63}\text{Cu}_{0.07}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3/\text{KIT-6}$), чтобы препятствовать агрегации металлических частиц. Максимальная каталитическая активность достигалась при соотношении $n_{\text{Co}}/n_{\text{Cu}}=7/3$. При большем содержании меди происходила агрегация металлических медьсодержащих частиц, а при меньшем общая доля восстановленных катионов меди и кобальта оказывалась мала.

Образцы после каталитических испытаний состояли из гидроксида лантана; введение катионов титана приводило к сохранению более стабильной перовскитной структуры, но несколько снижало активность образцов. Согласно данным РФА, подтверждённым ПЭМВР, во всех образцах содержались мелкодисперсные частицы CuCo размером около 3 нм, при $x_{\text{Cu}}=0,5$ наблюдалось образование крупных одиночных частиц меди до 40 нм, при $x_{\text{Cu}}=0,1$ наблюдалось образование частиц кобальта размером 4-6 нм. Карбида кобальта, который согласно литературным данным должен быть ответственен за синтез высших спиртов, не наблюдалось.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

Литература:

[1] Sun K., Tan M., Bai Y., Gao X., Wang P., Gong N., Zhang T., Yang G., Tan Y. // Journal of Catalysis. 2019. V. 378. P. 1-16.

Получение водорода из муравьиной кислоты на Pd-катализаторах, нанесённых на азотсодержащие углеродные материалы

Голубь Ф.С.¹, Булушев Д.А.¹, Пармон В.Н.^{1,2}

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Fedorglb@gmail.com

Муравьиная кислота (МК) часто рассматривается как перспективный органический носитель водорода. Она обладает высокой стабильностью и водородной плотностью ($53 \text{ г}_{\text{H}_2}/\text{л}_{\text{HCOOH}}$), низкой токсичностью, а также может быть получена путём связывания CO_2 или из возобновляемой биомассы.

Требования, выдвигаемые к водородному топливу, делают необходимым использование высокоактивных и высокоселективных катализаторов разложения МК. Зачастую для этого используют металлы Pt-группы, нанесённые на инертные в условиях реакции углеродные носители.

В данной работе для повышения стабильности и активности использовался модифицированный азотом мезопористый углеродный материал Сибунит (Sib). Для его получения механическая смесь сибунита и меламина (Mel) или дициандиамида (DCDA) в различных массовых соотношениях (1:4 – 1:1) нагревалась при температуре 400/550°C. В качестве активного компонента использовался Pd, нанесение которого проводилось методом пропитки носителей раствором $\text{Pd}(\text{acac})_2$. Полученные 1 %-ые (вес.) Pd-катализаторы обрабатывались в токе 2,5% HCOOH/Ar при 300°C для удаления лигандов и стабилизации катализаторов [1].

Исследования, проведённые в проточном реакторе, позволили получить значения удельной каталитической активности. На Рис. 1 видно, что каталитическая активность образца при 140°C растёт с увеличением содержания меламина. Наиболее активный образец, имеющий исходное соотношение Mel:Sib 1:1, проявляет активность в ~4 раза превышающую активность немодифицированного образца. Это полностью согласуется с значениями кажущейся энергии активации, равной 46 кДж/моль для Pd/Sib в сравнении с 32-35 кДж/моль для меламина-содержащих образцов. Рост активности наблюдается и для образцов, где использовался дициандиамид, однако, при соотношении DCDA:Sib больше чем 1:4 образуется система из двух невзаимодействующих носителей.

Увеличение температуры синтеза носителей до 550°C не приводит к росту активности. К тому же, необходимость использования инертной атмосферы (поскольку проведение процесса на воздухе приводит к полному выгоранию азотсодержащего прекурсора) позволяет сделать вывод о том, что 400°C является предпочтительной температурой синтеза данного типа носителей.

УД-20

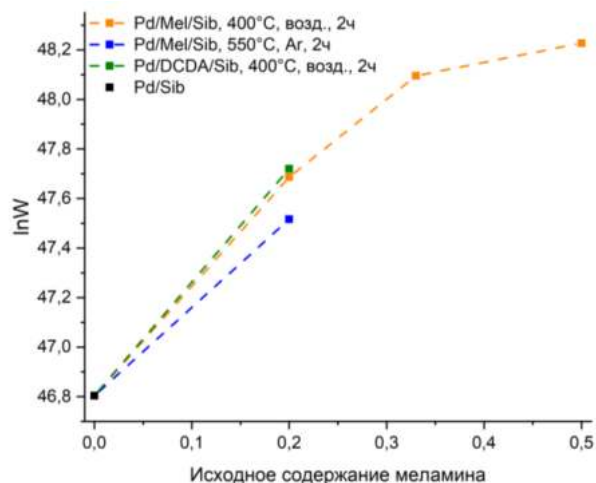


Рис. 1. Зависимость удельной каталитической активности (при 140°C) полученных образцов от содержания N-прекурсора.

Данные, приведённые в табл. 2 свидетельствуют о росте селективности образования водорода по сравнению с Pd/Sib для большинства полученных катализаторов.

Табл. 2 Селективность образования водорода при 140°C для исследуемых катализаторов

	Pd/Sib	Pd/Mel/Sib 1:4, 400°C	Pd/Mel/Sib 1:4, 550°C	Pd/DCDA/Sib 1:4, 400°C	Pd/Mel/Sib 1:2, 400°C	Pd/Mel/Sib 1:1, 400°C
$S_{H_2, 140^\circ C}$ %	97,2	98,0	96,6	98,9	98,8	98,9

Все катализаторы проявили высокую стабильность - за 5 часов тестирования образцов в условиях реакции при температуре 300°C не было выявлено никаких видимых изменений.

Исследование катализаторов методом ПЭМ не выявило значительного различия в среднем размере частиц. Так, наименьший размер наблюдался на Pd/Mel/Sib 400°C (1:2) (1,6 нм), а наибольший на немодифицированном образце (2,3 нм).

Анализ образцов методом РФЭС, с предварительным восстановлением катализатора водородом в камере спектрометра, выявил наличие в наиболее активных образцах форм Pd²⁺, соответствующих атомарному состоянию Pd, связанного с азотными центрами носителя. Изменение концентрации Pd при РФЭС анализе образцов после размалывания гранул катализаторов свидетельствует о неравномерном распределении Pd по носителю и о возможном корочковом распределении Pd по грануле катализатора.

Мы считаем, что электронодефицитное состояние Pd²⁺, которое может быть связано с сильным взаимодействием металла с азотными центрами носителя, обеспечивает высокую активность (в 3,5 раза превышающую активность Pd/Sib), селективность (98-99% по H₂) и стабильность (5 ч) полученных катализаторов.

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

Литература:

[1] F.S. Golub, S. Beloshapkin, A.V. Gusel'nikov, V.A. Bolotov, V.N. Parmon, D.A. Bulushev. Energies 2019, 12, 3885

Синтез N-алкил-5-метил-2-пирролидинонов на Ni₂P/SiO₂ катализаторахВан Я.¹, Нуждин А.Л.², Бухтиярова Г.А.²

1 - Новосибирский государственный университет

2 - Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

E-mail: y.van@g.nsu.ru

В последние годы для решения глобальных экологических и энергетических проблемами особую актуальность приобретает разработка новых процессов переработки полупродуктов превращения биомассы, так называемых «молекул-платформ». Левулиновая кислота (ЛК) является одним из наиболее перспективных соединений, образующихся из лигноцеллюлозной биомассы, и может быть преобразована в широкий спектр ценных продуктов, одними из которых являются N-алкил-5-метил-2-пирролидиноны. Последние могут применяться в качестве альтернативы токсичному N-метил-2-пирролидону (NMP), а также в производстве поверхностно-активных веществ и биологически активных соединений.

Восстановительное аминирование ЛК и её эфиров первичными аминами на гетерогенных катализаторах с использованием молекулярного водорода в качестве восстановителя является привлекательным подходом для получения N-алкил-5-метил-2-пирролидинонов [1, 2]. Эта реакция была успешно реализована в присутствии катализаторов, содержащих благородные металлы (Pt, Pd и Ru), однако высокая стоимость и ограниченная доступность платиновых металлов стимулировали интерес к катализаторам на основе более доступных переходных металлов (Ni и Cu). Основная масса исследований по данной тематике проводилась в автоклавных реакторах периодического действия. Между тем, проточные системы имеют ряд преимуществ перед традиционными реакторами периодического действия такие, как точный контроль реакционных параметров, позволяющий снизить образованием побочных продуктов, более высокая эффективность и безопасность процесса.

Фосфиды никеля активно используются в качестве бифункциональных катализаторов для процессов гидрирования компонентов биомассы. Поскольку восстановительное аминирование алкилlevулинатов включает стадии образования имида и внутримолекулярного амидирования, катализируемые кислотными центрами, фосфидные катализаторы, содержащие, как металлические, так и кислотные центры, представляют интерес для использования в этой реакции. В настоящей работе мы исследовали влияние фосфорного прекурсора и температуры восстановления на каталитические свойства нанесённых Ni₂P катализаторов в реакции восстановительного аминирования этилlevулината (ЭЛ) n-гексиламином до N-гексил-5-метил-2-пирролидинона (ГМП) в проточном реакторе. Кроме того, было изучено влияние температуры, давления водорода, соотношения реагентов и природы растворителя на протекание реакции.

Катализаторы готовили пропиткой SiO₂ водным раствором Ni(OAc)₂ и (NH₄)₂HPO₄ или Ni(OH)₂ и H₃PO₃ (мольное соотношение Ni:P = 1:2, 6.2-7.0 масс.% Ni) с сушкой и

УД-21

восстановлением в потоке водорода. Каталитические эксперименты проводили в проточном реакторе при 170-180 °С, давлении 10-30 бар, скорости подачи сырья 20 мл/ч и скорости подачи водорода 30 мл/мин. Состав продуктов реакции определяли методами газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии.

Показано, что катализатор $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, приготовленный с использованием $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и восстановленный при 600 °С, обеспечивает наибольший выход ГМП, который в толуоле достигал 98%. Помимо ГМП среди продуктов реакции были обнаружены этил 4-(гексилимино)пентаноат (ЭГП), γ -валеролактон (ГВЛ), ненасыщенные N-гексил-5-метил-2-пирролидоны (ГМДП) и этанол, что позволило предположить механизм реакции, представленный на рисунке 1. Снижение температуры восстановления ниже 600 °С приводит к уменьшению выхода ГМП из-за неполного восстановления фосфатных групп до наночастиц Ni_2P . В случае катализаторов $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$, полученных из H_3PO_3 , выход целевого продукта оказался заметно ниже вследствие гидрирования ЭЛ в побочной реакции.

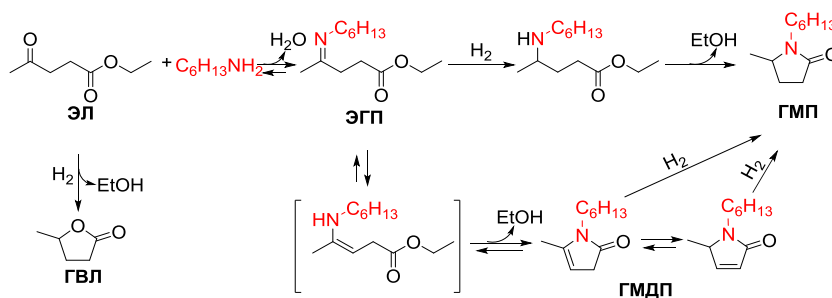


Рис. 1. Механизм восстановительного аминирования ЭЛ n-гексиламином на катализаторе $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$.

Изучено влияние растворителя на характеристики катализатора оптимального состава. Использование метанола и изопропанола вместо толуола привело к резкому снижению выхода ГВЛ из-за алкилирования гексиламина спиртами. Эта реакция конкурирует с образованием имина, что приводит к снижению выхода ГМП при соотношении ЭЛ/гексиламин ~ 1 . Повышение температуры от 170 до 180 °С снижает селективность по отношению к ГМП из-за увеличения скорости образования ГВЛ. Изменение давления в интервале от 10 до 30 бар не оказывает значительного влияния на выход ГМП. Между тем, использование небольшого избытка гексиламина (до 20%) позволяет заметно увеличить выход ГМП. Согласно полученным результатам, наличие кислотных центров и высокая гидрогенизационная активность являются важными факторами, определяющими выход N-гексил-5-метил-2-пирролидинона. В то же время селективность реакции также зависит от таких факторов, как температура реакции, соотношение реагентов и растворитель.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390055-8).

Литература:

- [1] Wang Y., Nuzhdin A.L., Shamanaev, I.V. et al. // Mol. Catal. 2021. V. 515. № 111884.
- [2] Wang Y., Nuzhdin A.L., Shamanaev, I.V. et al. // Int. J. Mol. Sci. 2022. V. 23. № 1106.

Влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя металлических и сульфидных катализаторов на процесс гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот

Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В.

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, Омск
E-mail: himik@ihcp.ru

Современное производство углеводородных биодизельных топлив обеспечивается процессом гидродеоксигенации растительных жиров на бифункциональных нанесенных катализаторах. Отсутствие кислород-, азот- и серосодержащих соединений, непредельных и полиароматических углеводородов, а также высокие значения цетанового числа обуславливают высокие эксплуатационные и экологические характеристики таких топлив не только по сравнению с нефтяным дизельным топливом, но и по сравнению с биодизельными топливами на основе метиловых эфиров жирных кислот.

Образование углеводородов C_{15} - C_{18} в процессе гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот на бифункциональных катализаторах происходит в результате протекания реакций декарбоксилирования/декарбонилирования ($deCO_x$) и прямой гидродеоксигенации (HDO), от соотношения скоростей которых зависит выход продуктов, потребление водорода, тепловой баланс и скорость дезактивации катализатора, а, следовательно, и экономические показатели промышленного процесса гидропереработки масложирового сырья в целом. Анионное модифицирование носителя катализатора является одним из эффективных путей регулирования соотношения его кислотных и гидро-дегидрогенизационных свойств и следовательно степени протекания той или иной реакции формирования молекул углеводородов в ходе гидродеоксигенации жиров.

В данной работе показано, что модифицирование носителя алюмоплатинового катализатора оксидами бора (BA) и вольфрама (WA) приводит к снижению дисперсности платины с 87-88% до 71% и до 40% соответственно. При этом для $NiMoS_x$ -катализаторов использование алюмообратного носителя (20 мас. % оксида бора) ведет к снижению среднего размера частиц нанесенного сульфида молибдена с 4,4 до 3,2 нм и среднего числа слоёв в пакете от 3,0 до 2,0.

Нанесенные платиновые и никель-молибденсульфидные катализаторы на основе оксида алюминия, модифицированного оксидами бора и вольфрама, обеспечивают полную гидродеоксигенацию подсолнечного масла ($380^\circ C$, 4,0 МПа). Для $NiMoS_x$ -катализаторов с ростом кислотности носителя растёт выход продуктов декарбоксилирования/декарбонилирования за счёт снижения размеров слоёв сульфида молибдена, тогда как для катализаторов на основе нанесённой платины

УД-22

увеличивается выход продуктов прямой гидродеоксигенации, обусловленный ростом скорости кислотно-катализируемых реакций дегидратации интермедиатов – жирных спиртов. При этом наибольшей активностью в реакциях изомеризации обладают платиносодержащие катализаторы на носителях, содержащих 20 мас. % оксида бора и 15 мас. % оксида вольфрама, и обеспечивающих содержание изоалканов в жидких продуктах 86 и 74 мас. % соответственно.

По характеру изменения состава продуктов, а также по данным термогравиметрического анализа установлено, что дезактивация катализаторов в процессе гидродеоксигенации происходит за счет накопления кокса, образующегося на кислотных центрах катализатора. При этом гидрирующая активность катализаторов сохраняется как для нанесённой платины, так и для никель-молибден-сульфидного активного компонента.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890075-1).

Сверхкритические подходы для синтеза биметаллических катализаторов гидрооблагораживания модельных продуктов переработки биомассы

Нестеров Н.С., Филиппов А.А., Мартьянов О.Н.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

nesterov@catalysis.ru

Разработка методов синтеза активных металлических катализаторов является актуальной задачей для химической промышленности. Одним из подходов, позволяющих контролировать состав продуктов, смягчать условия реакции, повысить эффективность и экологичность процесса, является использование биметаллических катализаторов [1]. Однако традиционные методы синтеза биметаллических катализаторов часто приводят к образованию большого количества отходов, таких как водные стоки и образование оксидов азота, возникающих при разложении солей ацетатов.

Одним из альтернативных методов преодоления вышеуказанных трудностей является использование подходов «зеленой химии» [2]. Хорошо известно, что сверхкритический CO_2 является экологически чистой средой для различных процессов благодаря своей доступности, нетоксичности, простоте переработки и низким критическим параметрам ($T_c=303,9$ К, $P_c=7,38$ МПа). Таким образом, осаждение в сверхкритическом CO_2 в качестве антирастворителя (Supercritical AntiSolvent - SAS) является перспективным подходом к синтезу катализатора [3-5]. Быстрая диффузия сверхкритического CO_2 приводит к высокому пересыщению и, как следствие, к осаждению хорошо перемешанных металлических систем, которые могут демонстрировать высокую каталитическую активность [6].

В данной работе мы предлагаем методы синтеза биметаллических гетерогенных катализаторов, основанные на совместном осаждении различных золь (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 и TiO_2) и предшественников активной фазы в сверхкритическом CO_2 [7]. Этот метод позволяет синтезировать системы, содержащие высокодисперсные частицы металлов, обладающих структурой твердых растворов замещения [8]. Оксидная матрица предотвращает спекание частиц металла, увеличивает дисперсность и удельную площадь поверхности, а также доступность активной фазы.

Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-73-00213.

Литература:

- [1] Zhang J., Wang H., Dalai A.K.,// Appl. Catal. A Gen. 2008, № 339, С. 121.
- [2] Hutchings G.J.// Top. Catal. 2009, №.52 С. 982.
- [3] Nesterov N.S., Shalygin A.S., Pakharukova V.P., Glazneva T.S., Martyanov O.N.// J. Supercrit. Fluids. 2019, № 149, С. 110.
- [4] Nesterov N.S., Shalygin A.S., Glazneva T.S., Pakharukova V.P., Martyanov O.N.// Gold Bull. 2021, № 54, С. 69.
- [5] Alekseev E.S., Alentiev A.Y., Belova A.S., Bogdan V.I., Bogdan T.V., Bystrova A.V., Gafarova E.R., Golubeva E.N., Grebenik E.A., Gromov O.I., Davankov V.A., Zlotin S.G., Kiselev M.G., Koklin A.E., Kononevich Y.N., Lazhko A.E., Lunin V.V., Lyubimov S.E., Martyanov O.N., Mishanin I.I., Muzafarov A.M., Nesterov N.S., Nikolaev A.Y., Oparin R.D., Parenago O.O., Parenago O.P., Pokusaeva Y.A., Ronova I.A., Solovieva A.B., Temnikov M.N., Timashev P.S., Turova O.V., Filatova E.V., Philippov A.A., Chibiryaev A.M., Shalygin A.S.// Russ. Chem. Rev. 2020, № 89, С.1337.
- [6] Nesterov N.S., Smirnov A.A., Pakharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N.// Catal. Today. 2020, Т. 379, №1, С. 262.
- [7] Philippov A.A., Nesterov N.N., Pakharukova V.P., Martyanov O.N.// Appl. Catal. A Gen. 2022 в печати <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2022.118792>
- [8] Nesterov N.S., Pakharukova V.P., Martyanov O.N.// J. Supercrit. Fluids. 2017, № 130, С. 133.

Электрохимическое изучение влияния органических, водно-органических сред и материала рабочих электродов на механизм восстановления левулиновой кислоты

Зимонин Д.В.^{1,2}, Бурмакина Г.В.¹, Сычев В.В.¹

1-Институт химии и химической технологии СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия

2-Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: zimonind89@mail.ru

Исследование превращений левулиновой кислоты (ЛК), одного из основных продуктов кислотного гидролиза лигноцеллюлозной биомассы, представляет большой научный и практический интерес для получения ценных химических веществ [1]. В основе этих процессов лежат гомогенные и гетерогенные каталитические реакции гидрирования, которые протекают в атмосфере водорода при высоких температуре и давлении с использованием катализаторов, содержащих металлы платиновой группы. Альтернативным путем выступает электрохимический синтез, преимуществом которого является возможность проведения реакций при температуре окружающей среды и нормальном атмосферном давлении на различных электродных материалах. Однако, количество работ по электрохимической конверсии ЛК незначительно и выполнены они в водных или водно-спиртовых растворах [2, 3]. Электрохимическое исследование соединений в водных средах ограничено разрядкой протонов, что не позволяет детально изучить механизмы их реакций. Поэтому, в настоящей работе в качестве среды использовали водно-органические и органические растворители.

Методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) в смеси ацетонитрил-вода (1 : 1), ацетонитриле, диметилсульфоксиде (ДМСО), этиловом спирте, ацетоне и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) в ацетонитриле на различных электродных материалах: платиновом, стеклоуглеродном (СУ), родиевом, железном, медном, свинцовом, изучен механизм восстановления ЛК.

Показано, что электрохимическое восстановление ЛК в ацетоне, этиловом спирте, ацетонитриле на Pt электроде протекает в одну двухэлектронную стадию, в ДМСО - в две последовательные одноэлектронные стадии с образованием в качестве промежуточного относительно устойчивого радикала. Значения потенциалов восстановления ЛК в зависимости от природы растворителя смещаются в анодную область в ряду: ДМСО (-1.25 В) < ацетонитрил (-1.20 В) < ацетон (-1.16 В) < этанол (0.99 В) < ацетонитрил-вода (-0.82 В). Восстановление ЛК в этих условиях приводит к образованию γ -валеролактона (ГВЛ), что подтверждается проведением ЭКП предельного тока волны с последующей идентификацией полученных продуктов методом ВЭЖХ.

УД-24

Исследование электрохимического поведения ЛК в ацетонитриле на различных электродных материалах показало, что ее восстановление на платиновом, родиевом, стеклоуглеродном, медном электродах также протекает в одну двухэлектронную стадию. На свинцовом электроде волна восстановления ЛК практически сливается с восстановлением фонового электролита. Значения потенциалов восстановления ЛК зависят от материала электрода и смещаются в анодную область в ряду $\text{Cu} (-2.20 \text{ В}) < \text{Rh} (-1.49 \text{ В}) < \text{Pt} (-1.20 \text{ В}) < \text{Cu} (-0.98 \text{ В}) < \text{Pb} (-0.76 \text{ В})$. Восстановление ЛК в ацетонитриле в присутствии донора протонов $\text{HBF}_4 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ может протекать по двум различным механизмам в зависимости от материала рабочего электрода. На инертных (Pt, Rh и Cu) электродах происходят последовательные процессы: первоначальное восстановление протонов до адсорбированного на поверхности катода атомарного водорода, и в дальнейшем – ЛК до ГВЛ (рис. 1-I). На неинертных (Fe, Cu, Pb) электродах протекает ряд параллельных реакций: электрохимическое восстановление протонов и левоулиновой кислоты, что приводит к более глубокому гидрированию ЛК (рис. 1-II) с образованием различных продуктов, в частности, ГВЛ и валериановой кислоты, что подтверждается результатами ВЭЖХ.

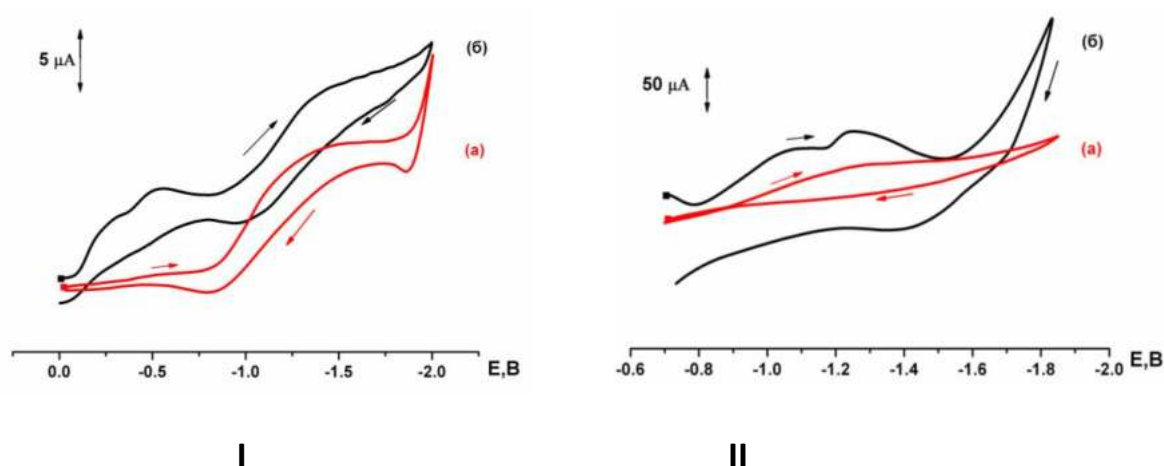


Рис. 1. ЦВА ЛК (а) и ЛК + HBF_4 (1:1) (б) на I – Pt и II – Cu электродах (MeCN , $0.1 \text{ М Et}_4\text{NBF}_4$, $C = 4 \text{ мМ}$, $V = 25 \text{ мВ/с}$, отн. Pt)

Таким образом, варьируя природу растворителя и материал рабочего электрода можно регулировать процесс восстановления ЛК до ГВЛ или валериановой кислоты.

Благодарности: Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0012).

Литература:

- [1] Bozell J.J. et al // Resources, Conservation and Recycling 2000, V. 28(3-4), P. 227-239.
- [2] Santos T.R. et. all // RSC Adv. 2015, V. 5, P. 26634–26643.
- [3] Nilges P. et. all // Energy Environ. Sci. 2012, V. 5, P. 5231–5235.

Влияние гидрирования нанотрубчатых пленок TiO_2 на их производительность в процессе фотоэлектрохимического выделения водорода.

Зосько Н.А.¹, Кенова Т.А.¹, Таран О.П.^{1,2}

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

2 – Сибирский Федеральный Университет, Красноярск

Нанотрубки TiO_2 , получаемые методом электрохимического анодирования титановой фольги, являются эффективной структурой для фотокаталитического разложения воды. Вертикально ориентированные нанотрубки имеют большую площадь поверхности и однородную межфазную структуру, которая обеспечивает значительную глубину поглощения света и улучшает разделение заряда. Тем не менее, из-за низкой способности TiO_2 к поглощению света в видимом диапазоне длин волн и большой ширины запрещённой зоны (3,0 – 3,2 эВ), квантовая эффективность процесса выделения водорода остается достаточно низкой. Одним из способов повышения фотокаталитической активности электродов на основе наноструктурированного TiO_2 является гидрирование с введением вакантных состояний Ti^{3+} и/или кислорода, что приводит к улучшению абсорбционной способности и электронной проводимости. Обычно процедура гидрирования проводится в атмосфере водорода либо при высоких температурах [1], либо при большой длительности процесса [2]. На фоне этого, привлекательным способом повышения активности фотоанодов TiO_2 является электрохимическое гидрирование. В работе представлены результаты исследования влияния различных способов гидрирования нанотрубок диоксида титана на эффективность выделения водорода в процессе фотоэлектрохимического разложения воды.

Исходные нанотрубчатые плёнки TiO_2 были получены электрохимическим анодированием титановой фольги во фторидсодержащем электролите при напряжении 50В в течение 3 часов. Электрохимическое гидрирование образцов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в области потенциалов от -1.5В до 2В (относительно х.с.э.) при скорости развертки 100 мВ/с в 1М растворе КОН и 0,5М растворе Na_2SO_4 . Высокотемпературное гидрирование (450°C) проводили в атмосфере чистого водорода в течение 2 и 4 часов.

Фотоактивность электродов в реакции разложения воды оценивали путём измерения плотности фототока и количества выделившегося водорода, определяемого с помощью волюметрического метода. Эксперименты по получению водорода проводили при облучении электродов светом ближнего УФ диапазона (400нм, 90 мВт/см²) и потенциале $E=1\text{В}$ относительно х.с.э. Установлено, что гидрирование нанотрубок TiO_2 приводит к значительному увеличению фотоактивности электродов в процессе разложения воды по сравнению с исходными образцами. При этом,

УД-25

наилучшие результаты, как по величине тока фотоотклика, так и по количеству выделяющегося водорода, показали электроды гидрированные методом ЦВА.

Таблица – Результаты измерений фотоактивности образцов.

Условия гидрирования	i , mA/cm ²	Выделение H ₂ , мкмоль/час
Исходный, без обработки	0,4	13,1
ЦВА 1М КОН	3,2	72,1
ЦВА 0,5М Na ₂ SO ₄	5,2	67,1
в атм. H ₂ , 2ч	1,6	60,2
в атм. H ₂ , 4ч	1,0	55,5

Рассчитанные по методике [3] значения квантовой эффективности фотоэлектрохимического процесса (η) показали, что наибольшая максимальная величина η наблюдалась у электродов, гидрированных методом ЦВА. Для электродов, обработанных в 1М КОН и 0,5М Na₂SO₄, η составляла 0,91% при E=0,1В и 0,77% при E=0В, соответственно, тогда как для исходного электрода $\eta=0,28\%$ при E=-0,5В.

Литература:

- [1] Koiki B., Orimolade B., Zwane B., Nkosi D., Mabuba N., Arotiba O., *Electrochimica Acta* 340 (2020) 135944
- [2] Wawrzyniaka J., Grochowska K., Karczewskib J., Kupracza P., Rylc J., Dołęgad A., Siuzdaka K., *Surface & Coatings Technology* 389 (2020) 125628
- [3] Varghese, Oomman K. and Craig A. Grimes. "Appropriate strategies for determining the photoconversion efficiency of water photoelectrolysis cells : A review with examples using titania nanotube array photoanodes." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008): 374-384.

Непрямое электрокаталитическое окисление крахмала активными формами кислорода, *in situ* генерированными на аноде из Pb/PbO₂ и допированном бором алмазном электроде

Капаева С.Н.¹, Корниенко Г.В.¹, Таран О.П.^{1,2}

1- Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

2- Сибирский Федеральный Университет, Красноярск

E-mail: Sveta0480@inbox.ru

Крахмал является уникальным биополимером и встречается в природе в виде дискретных гранул. Для улучшения технологических свойств, крахмал подвергают модификации, часто путем окисления в присутствии катализаторов[1].

Электрохимическим процессам в последние время уделяется все большее внимание, так как многие из них отвечают основным положениям «зеленой химии»[2]. Известно, что электрокаталитическое окисление органических соединений с высокой эффективностью протекает в водных растворах электролитов активными формами кислорода (АФК): HO[•], HO₂[•], H₂O⁻, O₃, которые относительно просто *in situ* генерировать из O₂ и H₂O с использованием углеграфитовых катодов и анодов с высоким перенапряжением выделением кислорода, таких как Pt, Pb/PbO₂, SnO₂, MnO₂, допированный бором алмазный электрод (ДБАЭ) [3-7].

Исследовано непрямое электрокаталитическое окисление крахмала на анодах из диоксида свинца и допированном бором алмазном электроде в кислом электролите *in situ* генерированными активными формами кислорода. Окисление проводили в однокамерной ячейке без мембраны при плотности тока 25, 50 и 100 мА/см². Установлено, что на процесс электрокаталитического окисления крахмала оказывает влияние концентрация субстрата и его агрегатное состояние (процесс желатинизации). Зависимость окисления крахмала от концентрации субстрата на исследуемых электродах представлена на рисунке 1.

УД-26

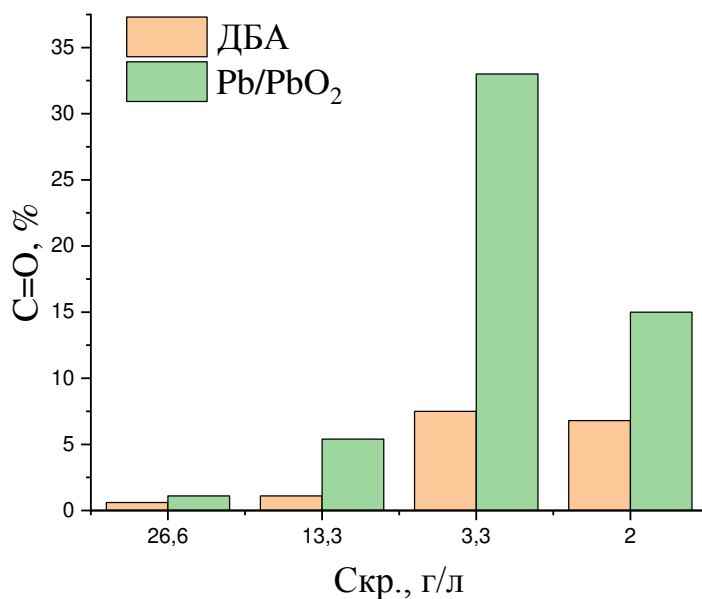


Рис. 1 Сравнительные характеристики эффективности окисления крахмала на электродах из ДБА и Pb/PbO₂ в зависимости от концентрации субстрата (26,6, 13,3, 3,3 и 2 г/л) при плотности тока 25мА/см² и рН 2-3. С – содержание альдегидных групп, мг/мл.

Из диаграммы следует, что окисление крахмала наиболее эффективно протекает при концентрации 3,3г/л в первые 30-40 мин. с эффективностью 8-9% на ДБА и 32% на Pb/PbO₂. Столь разная эффективность связана с тем, что на электроде из Pb/PbO₂ при окислении вводили катализатор FeSO₄*7H₂O и H₂O₂ и таким образом, процесс окисления производили в гомогенных условиях, т.е. во всем объеме электролита.

Установлено, что на процесс окисления существенное влияние оказывает структурное изменение крахмала: при исходной концентрации 3,3 г/л, плотности тока 25 мА/см² при желатинизации эффективность составила 30%, в кристаллическом состоянии 14%.

Литература:

- [1] Валеева Н. Ш., Хасанова Г. Б. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №. 22. С. 184-187.
- [2] Корниенко В. Л. и др. // Электрохимия. 2020. Т. 56. №. 5. С. 427-441.
- [3] Zarei M. et al. // Journal of electroanalytical chemistry. 2010. Т. 639. №. 1-2. С. 167-174.
- [4] Корниенко В. Л. // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. С. 391.
- [5] Огибин, Ю.Н., Элинсон, М.Н., Никишин, Г.И. // Успехи химии. 2009. Т.78.С.99.
- [6] Brillas E. et al. // Journal of the Electrochemical Society. 1995. Т. 142. №. 6. С. 1733.
- [7] Nidheesh P. V., Zhou M., Oturan M. A. // Chemosphere. 2018. Т. 197. С. 210-227.

Исследование процесса пероксидного окисления красителей в присутствии композиционных материалов на основе целлюлозы для очистки сточных вод

Трегубова К.В.^{1,2}, Гуровский В.В.¹, Мищенко Т.И.², Громов Н.В.^{1,2}

1 – Новосибирский государственный технический университет

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail karitregubova@yandex.ru; gromov@catalysis.ru

На сегодняшний день загрязнение сточных вод остается важной проблемой человечества. Органические красители, попадая из стоков в окружающую среду, наносят непоправимый ущерб для здоровья человека и безопасности экологических систем. Выбранный в работе краситель – метиленовый голубой (МГ), при контакте с водными экосистемами, придает им характерный окрас. Такое явление приводит к нарушению фотосинтеза, а также изменению светопрозрачности водоемов [1].

Одним из наиболее эффективных и экологических решений проблемы очистки сточных вод является способ каталитического пероксидного окисления органических веществ. Преимуществами данного процесса является невысокая температура и использование экологически чистого окислителя пероксида водорода (H_2O_2).

Целью данной работы было проведение исследования каталитической активности композиционных материалов на основе целлюлозы разного типа и оксидов металлов (Mn, Fe, Co, Mg, Cu), приготовленных по методике, описанной ранее [2, 3], в процессе утилизации красителя метиленового голубого путем жидкофазного окисления. В работе использовалась микрокристаллическая и хлопковая целлюлоза, подвергавшаяся кислотой обработке и без нее.

Исследование каталитической активности приготовленных катализаторов проводилось в стеклянном реакторе (рис. 1) при 20°C, непрерывном перемешивании (700 об/мин), загрузке катализатора 30-300 мг, начальном содержании пероксида водорода 6,7 мас.%. Для контроля степени превращения красителя из реактора периодически отбирались пробы в 0, 10, 20, 40, 60, 80, 100, 120 и 180 мин. В случае холостого эксперимента, пробы отбирались каждые 12 часов. Об эффективности катализаторов в реакции разложения красителя судили по снижению цветности раствора. Содержание красителя определяли спектрофотометрически (UVIKON 923).

УД-27

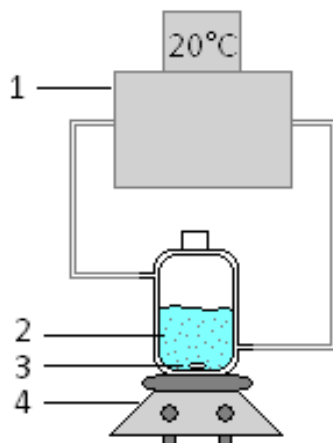


Рис. 1. Принципиальная схема каталитической установки:
1 – циркуляционный термостат; 2 – реакционная смесь; 3 – мешалка; 4 – магнитная мешалка

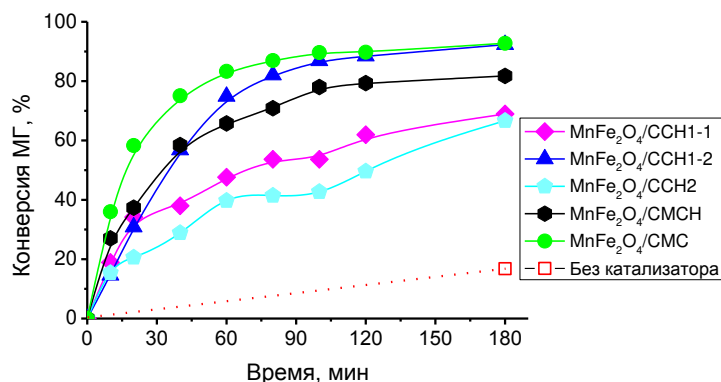


Рис. 2. Зависимость конверсии МГ от времени в процессе пероксидного окисления

Степень конверсии МГ в присутствии испытанных катализаторов составила 25-92 %. Использование микрокристаллической целлюлозы позволяет увеличить степень удаления красителя из водной среды. Проведение предгидролиза снижает эффективность композиционного материала. Среди оксидов металлов, исследованных в работе наибольшую эффективность показали системы на основе магния и марганца. В присутствии наиболее эффективных систем степень удаления МГ достигала 92%.

Литература:

- [1] Третьякова А.Е., Черногорцев Е.В., Сафонов В.В. // Технология текстильной промышленности. 2016. - №.2. - С. 127-132.
- [2] Трегубова К.В., Гуровский В.В., Мищенко Т.И., Громов Н.В. // Химические технологии функциональных материалов: материалы VIII международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. 2022. С. 140-141
- [3] Zhan Y., Meng Y., Li W., et al. // Ind. Crops Prod. - 2018. - V. 122. - P. 422-429.

Исследование каталитической трансформации этанола на катализаторах типа ZSM-5

Белоусова Ю.А., Соловьев К.Э., Степанов Е.Д., Лакина Н.В., Долуда В.Ю.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

belousowa.yuliya2013@yandex.ru

Методы каталитической трансформации этанола на цеолитах ZSM-5 приобретают значительный интерес в наши дни. Обусловлено это поиском учеными новых методов получения топлива, как альтернативы стандартным методам добычи топливных углеводородов.

Альтернативным методом для получения различных углеводородов, применимых в качестве топлива является каталитическое превращение спиртов на катализаторах ZSM-5. Но этот процесс также подразумевает необходимость отслеживания состава получаемых углеводородов для улучшения качества получаемого топлива [1].

Этанол рассматривается в качестве одного из главных источников сырья для получения моторных топлив, олефинов и ароматических углеводородов. Механизм процесса каталитической трансформации этанола на катализаторах типа ZSM-5 включает в себя несколько стадий: дегидратация этанола, олигомеризация образующегося этилена с последующим крекингом и ароматизация получающихся олефинов или олефиновых фрагментов [2].

В данной работе процесс синтеза проводился в течение серии экспериментов в трубчатой реакторной установке непрерывного действия при температуре 410 °С, со скоростью подачи этанола через реактор заполненный катализатором ZSM-5 изменяющейся в диапазоне от 0,05 до 0,5 мл/мин. Состав органической фазы исследовался с применением газового хроматографа Кристалл 2000М.

Полученные данные представлены на рисунке 1. На диаграммах можно наблюдать пики соответствующие группам углеводородов различного углеродного состава. Представлены группы такого состава как: C₁-C₄, C₅-C₆, C₇-C₉, C₁₀-C₁₁ и C₁₂-C₁₅.

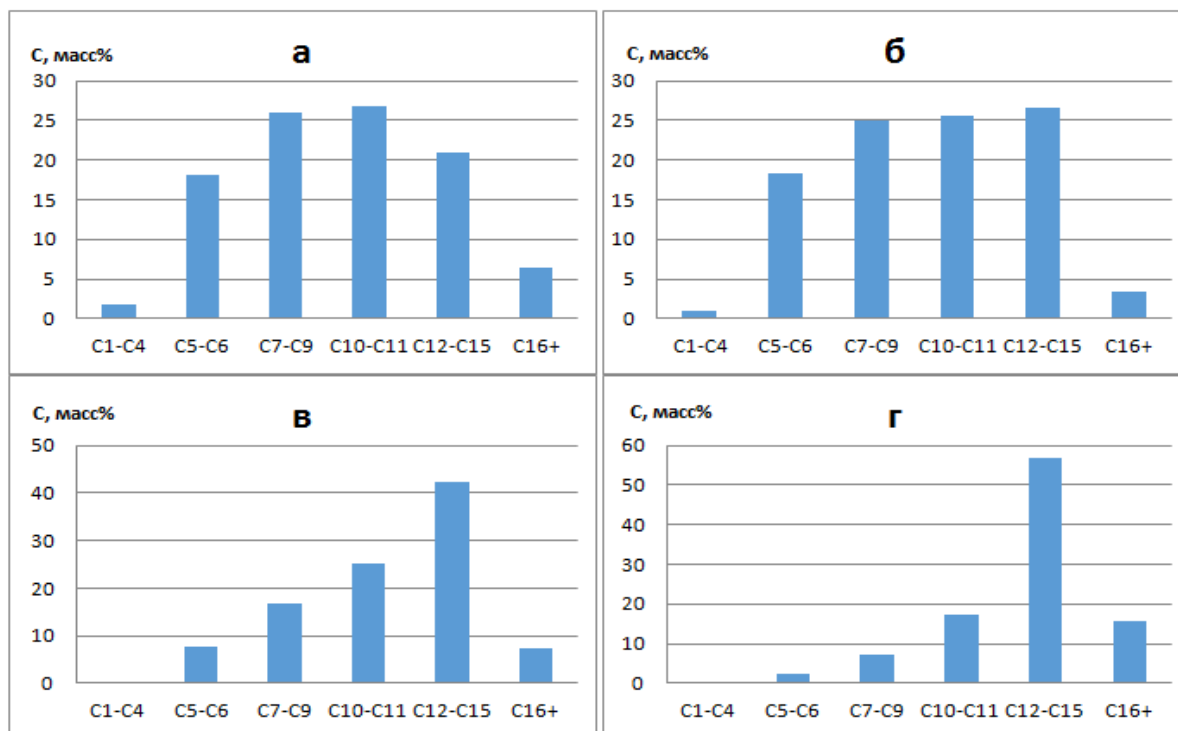


Рис. 1 - Распределение концентраций фаз при скорости проводимого процесса равной 0,2 мл/мин в различных диапазонах времени: а - через 24 часа после начала синтеза; б - через 48 часов после начала синтеза; в - через 72 часа после начала синтеза; г - через 96 часов после начала синтеза

Исходя из представленных данных можно заключить, что процесс каталитической трансформации этилового спирта при температуре 410 °С выход фракций содержащих ароматические группы наблюдается во всем диапазоне скоростей от 0,05 до 0,5 мл/мин. Наибольший выход продукта наблюдается в фракциях состава C₇₊.

В связи с тем, что природные ископаемые, в том числе такие как нефть, имеют лимит добычи, ограниченный объемами ресурсов в окружающей среде, имеет смысл развития направления промышленности способного произвести замену подобного типа природных ресурсов. Это делает процесс каталитической трансформации спиртов в ароматические углеводороды перспективным для изучения в ближайшие годы.

Литература:

- [1] Nejad A., Yang G. S. // Microporous and Mesoporous Materials 2016. V. 225. P. 296-302.
 [2] Karthikeyan K. R., Yong W. // Catalysis Today. 2014. Vol. 1. P. 203–217.

Каталитическая конверсия дибензотиофена в среде субкритического растворителя в присутствии железосодержащего катализатора

Гавриленко А.В., Степачёва А.А., Монжаренко М.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

a.a.stepacheva@mail.ru

Одной из остро стоящих проблем современности является загрязнение окружающей среды выхлопными газами, главным образом содержащимися в них соединениями серы и азота. Принимая во внимание ухудшение состояния окружающей среды, вызванное высоким содержанием серы в транспортных топливах, в настоящее время во всем мире действуют жесткие экологические нормы, направленные на ограничение содержания серы в дизельном и бензиновом топливе.

Снижение содержания серы в конечных продуктах нефтепереработки является актуальной задачей. На сегодняшний день требованиями стандартов содержание серы в автомобильном топливе не должно превышать 0,1 %. Для снижения количества серосодержащих соединений наиболее часто используется процесс гидрообессеривания, заключающийся в удалении гетероатома в виде сероводорода. Если из тиоловых или тиосульфоновых соединений сера извлекается достаточно просто, то обессеривание гетероциклических компонентов, в частности дибензотиофена, затруднено. Процессы обессеривания, несмотря на успешное промышленное использование, требуют разработки новых эффективных подходов, которые позволят не только проводить реакцию в более мягких условиях, но и удалять серу из соединений, плохо поддающихся гидродесульфированию. Одним из таких подходов может стать использование сверхкритических условий.

В данной работе проведено исследование каталитического десульфирования дибензотиофена в среде сверхкритического растворителя. Было изучено влияние растворителя, катализатора, температуры, начального давления азота, соотношения дибензотиофен-катализатор на конверсию субстрата и выход продуктов. На основании проведенных экспериментов были выбраны следующие условия десульфирования дибензотиофена: растворитель – метанол-гексан (1:1), катализатор – Fe 2%, длительность – 120 минут, температура – 250 °С, начальное давление азота – 3,0 МПа. При этих условиях удаляется более 97 % серы, а среди продуктов преобладают разветвленные алканы с числом атомов углерода 6-8 с выходом 82,5 %.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-08-00080).

Влияние температуры и давления на процесс сверхкритического деоксигенирования анизола

Дмитриева А.А.¹, Степачёва А.А.², Матвеева В.Г.^{1,2}, Сульман М.Г.²

1 – Тверской государственный университет, Тверь, Россия

2 – Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

a.a.stepacheva@mail.ru

Разработка технологий деоксигенирования фенольных соединений, содержащихся в продуктах пиролиза или каталитического фракционирования биомассы, является актуальной задачей [1].

Анизол и гваякол – соединения, наиболее часто используемые в качестве модельных при изучении процессов деоксигенирования лигнин-производного сырья. При конверсии этих компонентов основными реакциями являются деметилирование, трансметилирование, деметоксилирование и деоксигенирование [2, 3].

Вследствие высокой вязкости растворителя и малой растворимости водорода деоксигенирование в классическом варианте требует использования довольно высоких температур. В последние годы интерес исследователей обращен на использование сверхкритических растворителей с относительно низкими значениями критической точки.

В данной работе проведено исследование влияния условий на процесс деоксигенирования анизола в среде сверхкритического н-гексана. Деоксигенирование анизола проводилось в стальном шестиячеечном реакторе-автоклаве Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, USA) с объемом ячейки 50 мл. 1 г анизола растворяли в 30 мл н-гексана. Газообразная атмосфера представляла собой смесь азот-водород (10 об. % водорода). Начальное давление варьировалось от 0,5 до 3,0 МПа. Эксперименты проводились в диапазоне температур 240-300 °С. В качестве катализатора использовали палладий, нанесенный на сверхсшитый полистирол MN-270 методом пропитки по влагоемкости. Массовая доля палладия в катализаторе составляла 1,0 масс. %. Масса катализатора – 0,05 г. Анализ жидкой фазы осуществлялся с помощью газового хроматомасс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Оценка влияния температуры на процесс деоксигенирования анизола проводилась в диапазоне температур 240-300 °С. Увеличение температуры сокращает время достижения полной конверсии субстрата до 60 минут при 300 °С. При этом относительная скорость расходования анизола возрастает в среднем в 3 раза в диапазоне температур 240-300 °С (см. Табл. 1). Наблюдается увеличение скорости образования бензола и толуола с ростом температуры, однако селективность к ароматическим углеводородам падает при приближении к полной конверсии

УД-30

субстрата. Среди других продуктов были отмечены фенол, крезол, циклогексан, метилциклогексан, а также циклогексанол.

Увеличение давления в системе, а, следовательно, и парциального давления водорода, ведет к росту скорости конверсии анизола (Табл. 1). Однако при давлении выше 1,5 МПа наблюдалось резкое падение селективности к ароматическим углеводородам, обусловленное не только гидрированием продуктов деоксигенирования, но и гидрированием самого анизола с образованием метоксициклогексана.

Таблица 1 – Влияние температуры и начального давления на относительную скорость деоксигенирования анизола и селективность к бензолу и толуолу при 90% конверсии

	W_{50} , моль/л·мин	$S_{БТ}$, %
Температура, °С		
240	0,0040	95,3
250	0,0044	97,4
260	0,0051	100,0
270	0,0067	100,0
280	0,0081	100,0
290	0,0096	100,0
300	0,0128	100,0
Начальное давление, МПа		
0,5	0,0051	99,7
1,5	0,0067	100,0
3,0	0,0096	87,2

Оптимальными с точки зрения энергосбережения, конверсии, скорости и селективности к целевым продуктам были выбрана температура 270 °С, начальное давление смеси азот-водород – 1,5 МПа. Выход ароматических углеводородов при оптимальных условиях при полной конверсии анизола составил 94%.

Благодарности: Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ (МК-5151.2021.1.3). Дмитриева А.А. благодарит Фонд содействия инновациям (программа У.М.Н.И.К., №17259ГУ/2022 от 05.04.2022 г.).

Литература:

- [1] Kong Z., He L., Shi Y., Guan Q., Ning P. // Heliyon. 2020. Vol. 6. Is. 2. e03446..
- [2] Li X., Chen G., Liu C., Ma W., Yan B., Zhang J. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2017. Vol. 71. P. 296-306.
- [3] Zhang J., Fidalgo B., Kolios A., Shen D., Gu S. // Chemical Engineering Journal. 2018. Vol. 336. P. 211-218.

Каскадная переработка лигноцеллюлозных отходов деревообработки

Степачёва А.А., Кулебакина Е.Б., Терёшина Е.Д., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

a.a.stepacheva@mail.ru

Лигноцеллюлозная биомасса - доступный, возобновляемый, биоразлагаемый и биосовместимый ресурс, который при правильном подходе может снизить зависимость современного общества от ископаемых ресурсов. Это потенциальное сырье для производства тепла, электроэнергии, топлива, химикатов и других биопродуктов. На сегодняшний день образуется большое количество лигноцеллюлозных отходов, которые практически не используются. Современные тенденции требуют вовлечения всех возможных ресурсов в производственный цикл. Поэтому глубокая переработка лигноцеллюлозной биомассы является актуальным направлением исследований.

По данным Scopus за последние 5 лет опубликовано более 50 тысяч работ, посвященных процессам переработки лигноцеллюлозной биомассы. К таким процессам относятся пиролиз, гидролиз, ожижение, торрефикация, гидрогенолиз, разложение с помощью микроорганизмов и ферментов. Чаще всего исследования направлены на один конкретный процесс. Некоторые исследователи сочетают максимум два подхода. Считается, что каскадная переработка лигноцеллюлозной биомассы обеспечивает ее максимальное использование, что сделает продукты этой переработки более конкурентоспособными [1, 2].

Большое количество исследований позволяет выделить несколько основных этапов при переработке биомассы: фракционирование, гидролиз, получение летучих или жидких продуктов, получение биоугля.

В данной работе проведено исследование каскадной конверсии опилок сосны. Получены данные о фракционном составе сырья, проведены исследования по ожижению отдельных компонентов (целлюлозы, лигнина), по каталитическому ожижению исходных опилок и опилок после обработки растительными ферментами, торрефикации исходных опилок, опилок после обработки растительными ферментами, а также твердого остатка после ожижения.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 22-79-10096).

Литература:

[1] Rasi S., Kilpeläinen P., Rasa K., Korpinen R., Raitanen J.E., Vainio M., Kitunen V., Pulkkinen H., Jyske T. // *Bioresour Technol.* 2019. Vol. 292. Article 121893

[2] Nguyen L.T., Phan D.P., Sarwar A., Tran M.H., Lee O.K., Lee E.Y. // *Ind Crops Prod* 2021. Vol. 161. Article 113219.

Совместная конверсия тяжелых нефтей и биомассы.**Подбор условий**

Емельянова С.Д., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия

a.a.stepacheva@mail.ru

В современном мире проблема ограниченности энергетических ресурсов стоит очень остро. Другой большой проблемой, с которой сталкивается современная промышленность, является накопление крупнотоннажных отходов. Некоторые углеродсодержащие отходы достигают такого большого количества, что являются вторичными техногенными сырьевыми ресурсами. На целлюлозно-бумажном производстве образуется очень много трудно перерабатываемых твердых отходов, в состав которых входит лигнин. На сегодняшний день при переработке лигнина широко используется процесс пиролиза, однако пиролизная жидкость не всегда отвечает требованиям, предъявляемым к топливам. В связи с этим жидкие продукты пиролиза необходимо подвергать процессам гидроочистки. Совместная переработка бионефти с тяжелой нефтью на стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании, является перспективным направлением, так как позволяет увеличить сырьевую базу нефтеперерабатывающих предприятий за счёт использования возобновляемых материалов и вовлечения нетрадиционного сырья. На данный момент ведутся исследования как по разработке процессов совместной переработки, так и по механистическому моделированию.

В данной работе проведено исследование влияния условий на процесс совместной конверсии модельных соединений (анизола и тиофена) в среде сверхкритического растворителя. Процесс проводился в реакторе-автоклаве Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, USA). Было изучено влияние катализатора, растворителя, температуры, начального давления азота, присутствия водорода, соотношения сырье-катализатор и состава сырья на конверсию субстратов и выход углеводов. Анализ жидкой фазы осуществлялся с помощью газового хроматомакс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Наибольшая конверсия субстратов и степень удаления гетероатомов достигается при использовании катализаторов на основе рутения, так как он обладает наибольшей гидрирующей способностью. Однако еще большую продуктивность эксперимента наблюдается на катализаторах, состоящих из смеси оксидов металлов, а также при использовании кислотных носителей, которые способствуют разрыву связей C-C, C-O, C-S. Наилучшие показатели наблюдаются при использовании катализатора 5%Ru-Fe₃O₄-SiO₂. В ходе исследований были выбраны следующие оптимальные условия: растворитель – смесь пропанол-2 – гексан (1:1), температура - 270 °С, давление азота –

УД-32

1,1 МПа, масса катализатора - 0,05 г на используемый объем реакционной смеси 0,03 л (смесь анизол-тиофен 1:1 с общей массой 1,0 г).

Благодарности: Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ (МК-5151.2021.1.3).

Кинетическое исследование жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС

Маркова М.Е., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г
Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
a.a.stepacheva@mail.ru

На сегодняшний день внимание ученых направлено на развитие технологий получения альтернативных источников энергии. Особый интерес исследователей вызывает ряд процессов под общим названием синтез Фишера-Тропша (СФТ), который заключается в производстве углеводородов из синтез-газа (смеси CO и H₂), полученного из каменного угля (CTL – Coal-to-liquid), природного и сопутствующих газов (GTL – Gas-to-liquid) и биомассы (BTL – Biomass-to-liquid).

Наиболее часто процессы синтеза Фишера-Тропша проводят в двух различных условиях: в газовой фазе в реакторах с неподвижным или псевдоожиженным слоем катализатора. Реактора с неподвижным слоем используются для производства дизельного топлива, реактора с псевдоожиженным слоем позволяют получать бензиновую фракцию с высоким выходом метана. Жидкофазный синтез приводит к образованию углеводородов C₅-C₁₁, а также способствует уменьшению образования метана и дезактивации катализатора. Однако, низкие концентрации реагентов и диффузионные торможения способствуют значительному снижению скорости реакции по сравнению с газофазными процессами.

В данной работе проведено кинетическое исследование жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в среде додекана в присутствии рутений-железного катализатора. Было изучено влияние температуры, общего давления и состава синтез-газа, соотношения CO-катализатор на конверсию CO и молекулярно-массовое распределение продуктов. Определены основные кинетические параметры: порядок реакции по CO и H₂, порядок реакции по катализатору, энергия, энтропия и энтальпия активации. Также разработана математическая модель процесса, учитывающая образование воды и ее влияние на активность катализатора.

Определены оптимальные условия жидкофазного СФТ в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС-СВ, позволяющие достичь селективности к образованию жидких углеводородов более 98 мольн. %: температура - 200 °С, общее давление синтез-газа – 2,0 МПа, соотношение CO:катализатор – 0,77 моль CO/моль Me, соотношение CO:H₂ – 1:4. Кажущиеся энергии активации превращения реагентов и образования C₅-C₁₁ алканов составили 36,3 и 38,4 кДж/моль соответственно. Порядок основной реакции по катализатору равен 1. Частные порядки по реагентам равны 1 и 0,5 для CO и H₂ соответственно.

Благодарности: Работа выполнена в рамках стипендии Президента РФ (СП-4822.2022.1).

Физико-химические основы конверсии растительной биомассы в полиолы

Филатова А.Е.

Тверской технической университет

E-mail afilatowa@mail.ru

Полиолы – это вещества, которые чрезвычайно популярны во многих областях современной промышленности. В данной работе предложен способ получения полиолов одностадийным способом конверсии растительной биомассы в присутствии гетерогенных металлосодержащих катализаторов [1]. Очевидно, что результаты физико-химических исследований позволяют повысить эффективность конверсии растительной биомассы и стать фундаментальной основой новых усовершенствованных технологий превращения целлюлозосодержащей растительной биомассы в ценные химические вещества [2, 3]. Использование этого процесса в промышленности позволяет избежать проблем, связанных с истощением углеводородных ресурсов.

Целью данной работы является изучение физико-химических основ процесса превращения целлюлозосодержащей биомассы в полиолы в среде субкритической воды в присутствии металлосодержащих гетерогенных катализаторов нового типа. В данной работе синтезированы и исследованы Ru-содержащие катализаторы на основе сверхсшитого полистирола.

Проведены исследования влияния таких параметров, как температура, давление, соотношение времени реакции Ru/целлюлоза, а также количество металла, содержащегося в катализаторе. Работы проводились в широком спектре физико-химических исследований используемого катализатора. Методом рентгенофлуоресцентного анализа было установлено, что после пятикратного использования 3% Ru/СПС MN270 количество рутения не изменилось, что свидетельствует о том, что происходит выщелачивание активной фазы.

Исследование катализаторов проводилось с применением ИК-спектроскопии в диапазоне $4500-600\text{ см}^{-1}$. Это позволяет оценить адсорбцию глюкозы и сорбита на поверхности Ru-содержащего катализатора (рис. 1).

При проведении кинетических исследований процесса конверсии целлюлозы предложен механизм превращения целлюлозы.

УД-34

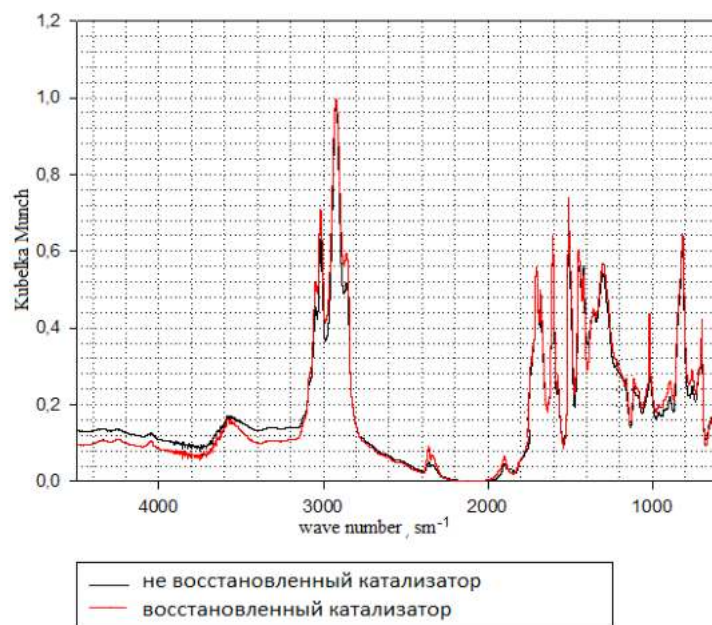


Рис. 1. ИК-спектры катализатора 3% Ru/СПС MN 270 не восстановленного и после восстановления водородом

Кроме того, в работе были выбраны оптимальные параметры реакции. Физико-химический анализ подтвердил стабильность катализаторов и возможность применения полимерной подложки. На основе предложенного механизма реакции превращения целлюлозы в среде субкритической воды в присутствии катализатора Ru/СПС MN270 выбрана адекватная кинетическая модель процесса.

Литература:

- [1] Verendel J.J., Church T.L., Andersson P.G. Catalytic One-Pot Production of Small Organics from Polysaccharides // *Synthesis*. 2011. 11. P. 1649-1677.
- [2] Zheng M., Pang J., Wang A., Zhang T. One-pot catalytic conversion of cellulose to ethylene glycol and other chemicals: From fundamental discovery to potential commercialization // *Chin. J. Cat.* 2014. 35. P. 602 - 613.
- [3] Xiao Z., Jin S., Pang M., Liang C. Conversion of highly concentrated cellulose to 1,2-propanediol and ethylene glycol over highly efficient CuCr catalysts // *Green Chem.* 2013. 15. P. 891-895.

Исследование высокопроцентных Cu-содержащих катализаторов гидрирования фурфурола

Сумина А.А., Селищева С.А., Ермаков Д.Ю., Булавченко О.А.,
Герасимов Е.Ю., Яковлев В.А.

Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова

Ввиду ряда энергетических и экологических проблем, таких как увеличение спроса на органические и энергетические ресурсы, постепенное истощение запасов ископаемого топлива и отрицательное влияние на климатические условия, все более важным становится поиск альтернативных источников сырья для производства биотоплива, ценных химических продуктов, а также различных топливных присадок. Таким источником может служить лигноцеллюлоза, которая имеет большие объемы ежегодного производства и характеризуется низким содержанием вредных элементов, таких, как тяжелые металлы, сера и азот, приводящие к выбросам в окружающую среду NOx и SOx при использовании продуктов ее переработки. В течение последнего десятилетия набирает все большее распространение производство высокоценных химических веществ и топливных добавок из фурфурола, который получают кислотным гидролизом гемицеллюлозы, составляющей 10–40% от общей массы лигноцеллюлозы. Например, фурфурол может селективно гидрироваться в потенциальные октаноповышающие топливные присадки, такие как 2-метилфуран (2-МФ, или сивлан). Фурфурол может быть превращен в различные C4-C5 ценные химические вещества: фурфуриловый спирт (ФС), валеролактон, пентандиолы, циклопентанон и др. [1], при этом количество потенциальных маршрутов для преобразования фурфурола весьма значительно. По данным обзора [2] прямым либо косвенным путем из фурфурола может быть получено более 80 индивидуальных веществ. При этом около 85 % получаемого фурфурола идет на производство ФС, а все остальное на производство фурановых смол, селективную очистку смазочных масел, для синтеза различных производных. Реакция селективного гидрирования фурфурола является наиболее востребованной и используется для получения большого количества коммерческих продуктов, к которым относятся ФС, тетрагидрофурфуриловый спирт (ТГФС), 2-МФ, фуран и тетрагидрофуран (ТГФ). ФС может применяться в качестве растворителя, а также идет на производство смол, ароматизаторов, компонентов моторных топлив, фармацевтических средств (ранитидин). 2-МФ используется при производстве многих лекарственных препаратов таких как атропин, нитрофурантоин, витамина B1 и др., особое внимание уделяется использованию 2-МФ в качестве высокооктановой добавки с октановым числом смешения 134.

Традиционными катализаторами для получения ФС из фурфурола являются CuCr-катализаторы, тем не менее главным недостатком таких систем является наличие

хрома в их составе, что может загрязнять целевые продукты соединениями хрома и затруднять их дальнейшее использование в такой области как фармацевтика. Наиболее перспективными в качестве катализаторов селективного гидрирования фурфурола до ФС или 2-МФ рассматриваются Cu-содержащие системы, вместе с тем монометаллический медный катализатор не обладает достаточной активностью в целевом процессе либо требует использования высоких температур и давления. Для решения данных задач используется, как правило, введение модифицирующих добавок Fe, Mo, Al, Ni, Co, Sn, Zn и др. [3-8], но многие получаемые системы имеют ряд недостатков: быстрое спекание частиц активного компонента и, как следствие, потеря активности; недостаточно высокая активность, с чем связана необходимость использования относительно больших загрузок катализатора или высоких значений температуры, давления процесса, скорости подачи водорода и т.д.

В настоящей работе предлагается использование высокопроцентных CuFeAl-SiO₂ катализаторов для гидрирования фурфурола, приготовленных гетерофазным золь-гель методом, описанным в работе [9] для синтеза никельсодержащего катализатора. В данном методе используется частично гидролизированный тетраэтоксисилан (этилсиликат ЭС), который имеет широкое применение в качестве связующего и гидрофобного агента. Диспергирование нерастворимого предшественника металла в присутствии ЭС с последующей сушкой приводит к его конденсации с образованием полисилоксановых пленок непосредственно на поверхности прекурсора. Последующие этапы прокаливания и восстановления приводят к формированию матрицы с заключенными в ее порах дисперсными частицами металла. Образование такой матрицы препятствует спеканию частиц металла при восстановительной и термической обработках.

В работе показано, что оптимальным для получения ФС из фурфурола в присутствии 35Cu13Fe1Al-SiO₂ катализатора является диапазон температур 100-120°C, при этом селективность по ФС составляет 99–100 % при 100 % конверсии фурфурола при давлении водорода 5,0 МПа. При увеличении температуры до 250 °С основным продуктом реакции является 2-МФ с селективностью образования до 76%. Комплексом физико-химических методов было показано, что в исходном состоянии данный катализатор представляет собой матрицу из аморфного SiO₂, в структуре которого равномерно распределены частицы активного компонента размером от 10–50 нм до 100 нм; железо представлено в виде фазы гематита. После реакции существенного изменения в морфологии катализатора не происходит, размер частиц активного компонента не меняется, количество образовавшегося углерода на поверхности катализатора составляет 3–4 мас.%.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21–73–00273, <https://rscf.ru/project/21-73-00273/>.

1. Xian, M. Sustainable Production of Bulk Chemicals. / M. Xian, Springer, 2015. - P. 80-92.
2. Mariscal, R. Furfural: a renewable and versatile platform molecule for the synthesis of chemicals and fuels. / R. Mariscal, P. Maireles-Torres, M. Ojeda et al // Energy & Environmental Science. – 2016.– № 4, V. 9. – P. 1144–1189
3. Villaverde, M.M. Selective liquid-phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu-based catalysts. / M.M. Villaverde, N.M. Bertero, T.F. Garetto et al // Catalysis Today. – 2013.– V. 213.– P. 87–92.
4. Мироненко, Р.М. Аквафазное каталитическое гидрирование фурфурола в присутствии катализаторов Pd/Сибунит. / Р.М. Мироненко, О.Б. Бельская, А.В. Лавренов и др. // Химия В Интерессах Устойчивого Развития. – 2015.– № 6, Т. 23. – P. 645–652.
5. Merlo, A.B. Bimetallic PtSn catalyst for the selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol in liquid-phase. / A.B. Merlo, V. Vetere, J.F. Ruggiera et al // Catalysis Communications. – 2009.– № 13, V. 10. – P. 1665–1669.
6. Vetere, V. Transition metal-based bimetallic catalysts for the chemoselective hydrogenation of furfuraldehyde. / V. Vetere, A.B. Merlo, J.F. Ruggiera et al // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2010.– № 5, V. 21. – P. 914–920.
7. Selishcheva, S.A. Highly Active CuFeAl-containing Catalysts for Selective Hydrogenation of Furfural to Furfuryl Alcohol / S.A. Selishcheva, A.A. Smirnov, A.V. Fedorov et al // Catalysts. - 2019. - № 10. - V.9. - 816:1-20.
8. Смирнов А.А. Исследование влияние состава модифицированных молибденом NiCu-содержащих катализаторов на их активность и селективность в гидрировании фурфурола с получением различных ценных химических веществ / Смирнов А.А., Шилов И.Н., Алексеева М.В. и др. // Катализ в промышленности. - 2017. - Т.17. - №6. - С.517-526.
9. Ermakova, M.A., High-loaded nickel–silica catalysts for hydrogenation, prepared by sol–gel. Route: Structure and catalytic behavior. / Ermakova, M.A.; Ermakov, D.Y. // Applied Catalysis A. – 2003. - №245. – P. 277–288.

Селективное гидрирование левулиновой кислоты до гамма-валеролактона в присутствии катализаторов NiMo-SiO₂

Сычев В.В.¹, Смирнов А.А.², Таран О.П.^{1,2,3}

1- Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Россия, 660036, Красноярск

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

3 - Сибирский федеральный университет Россия, 660041, Красноярск

Sychev.vv@icct.krasn.ru

γ-Валеролактон (ГВЛ) - молекула-платформа, получаемая из лигноцеллюлозной биомассы при помощи каскада каталитических реакций. Благодаря своей низкой токсичности и физико-химической стабильности ГВЛ привлекает всё большее внимание. ГВЛ имеет высокую температуру кипения (207°C) и низкую температуру плавления (-31°C), он устойчив и не разлагается даже в присутствии воды или кислорода. ГВЛ является перспективным субстратом для производства различных химических продуктов с высокой добавленной стоимостью, биополимеров, биотоплива и «зеленого» растворителя, а также находит свое применение в пищевой и фармацевтической промышленности и может использоваться в качестве топливной добавки. Как целлюлоза, так и гемицеллюлозы могут использоваться в качестве сырья для производства ГВЛ, что делает экономическую составляющую процесса более привлекательной. [1].

ГВЛ получают каталитическим гидрированием левулиновой кислоты (ЛК) и ее эфиров - алкиллевулинатов (АЛ) [1]. В настоящее время катализаторам на основе неблагородных металлов уделяется все больше внимания в связи с их большей доступностью по сравнению с металлами платиновой группы [2]. Катализаторы на основе никеля демонстрируют значительную эффективность при гидрировании ЛК и АЛ до ГВЛ, но часто дезактивируются в процессе из-за интенсивного вымывания и/или спекания активного компонента. Существуют различные методы стабилизации никеля, включая использование органического растворителя или добавление металлических промоторов, таких как молибден. Однако влияние добавки Мо на каталитические свойства Ni в гидрировании ЛК до ГВЛ не было изучено.

Настоящая работа направлена на разработку твердых Ni-содержащих катализаторов для гидрирования ЛК до ГВЛ, включая их физико-химические исследования и тестирование активности.

Серия катализаторов Ni_xMo_y-SiO₂, приготовленных золь-гель методом (SiO₂ выступает в качестве стабилизатора) [3], была синтезирована, исследована методами РФЭС, РФА, ПЭМ, СЭМ, хемосорбции СО, адсорбции N₂, и испытана в реакции прямого гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде в интервале температур 120-200°C при 4 МПа H₂.

УД-36

Снижение температуры реакции с 200 °С до 160 °С не оказывает существенного влияния на скорость конверсии ЛК, но наблюдается увеличение селективности процесса по ГВЛ. Монометаллический Ni-SiO₂ обеспечивает количественный выход в течение 105 минут реакции при 160 °С. Более высокий выход при более низкой температуре можно объяснить отсутствием конверсии ГВЛ в 2-метилтетрагидрофуран и 1,4-пентандиол [4], происходящей в более жестких условиях. При снижении температуры до 120 °С также достигается полная конверсия субстрата и количественный выход ГВЛ. Добавление Мо, позволяющее в ряде случаев повысить активность Ni-содержащих катализаторов, в случае гидрирования ЛК в ГВЛ снижает скорость конверсии субстрата и селективность процесса по отношению к ГВЛ, приводя к значительному падению выхода целевого продукта до 64 мол.%. Наблюдалось образование продукта более сильного гидрирования левулиновой кислоты - валерьяновой кислоты.

Таким образом, введение в состав Ni-SiO₂ катализаторов добавки Мо привело к изменению реакционного маршрута процесса.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00636.

Литература:

- [1] Alonso D.M., Wettstein S.G., Dumesic J.A. // Green Chem. 2013. V.15. P. 584.
- [2] Kasar G.B., Date N.S., Bhosale P.N. Rode C.V. // Energy & Fuels. 2018. V. 32. P.6887.
- [3] Smirnov A.A., Khromova S.A., Ermakova D.Y. // Applied Catalysis A: General. 2016. V.514. P. 244.

Оптимизация метода синтеза ментола из природного цитраля в присутствии никелевых катализаторов

Корешкова Д.А.¹, Симакова И.Л.²

1 – Новосибирский Государственный Технический университет, Новосибирск

2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

24.koreshkova.diana.02@mail.ru; simakova@mail.ru

Ментол – это бесцветное органическое вещество кристаллической формы, обладающее мятным запахом и охлаждающим вкусом. Благодаря своим свойствам ментол может оказывать следующие воздействия на организм: противомикробное действие, анальгезирующий и противовоспалительный эффекты, способствует снижению артериального давления, снятию зуда и многое другое. Ментол имеет весьма обширный спектр применения, за счет вышеперечисленных свойств. Получают данное вещество посредством выделения из эфирного масла перечной мяты или синтетическим путем. Для последнего получения используется несколько способов. Одним из таких методов является получение ментола из цитраля. Традиционно данный синтез проводят в три стадии: гидрирование цитраля в цитронеллаль; циклизация цитронеллала в изопулегол; гидрирование изопулегола в ментол. В своей же работе мы провели анализ литературы, который показал, что одной из наиболее многообещающих каталитических систем для one-pot синтеза ментола из цитраля может быть Ni нанесенный на бифункциональный цеолит [1-3]. Поэтому нами был осуществлен синтез ментола из цитраля в присутствии 11% Ni катализатора нанесенного на цеолит H-Beta-38 (соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 38$), модифицированного бентонитом. Целью данной работы является определение влияния прекурсора никеля на активность никелевого катализатора.

В качестве прекурсора никеля были выбраны хлорид никеля, нитрат никеля, сульфат никеля и ацетат никеля. Было рассмотрено их влияние на активность катализатора в реакции гидрирования цитраля при следующих условиях реакции: 150 мг катализатора, $P_{\text{H}_2} = 10$ атм, $T=70^\circ\text{C}$, C_0 цитраля = 0,086 М в циклогексане, 15 мл (Рис. 2). Отметим, что катализатор на основе нитрата никеля проявляет большую активность в превращения цитраля в ментол. В присутствии данного предшественника гидрирование цитраля до цитронеллала с последующей циклизацией до изопулегола и гидрированием в ментол осуществляется примерно за 1 час. Начало же образования ментола отмечается на 30 минуте реакции. Оставшиеся предшественники не показали такой высокой активности – выход ментола при хлориде никеля начинается на отметке 300 минут, а на основе ацетата никеля – 60 минут. Отметим, что на катализаторе, где в качестве прекурсора выступал сульфат никеля, выход ментола не был зафиксирован. Также отмечалось слабое превращение цис- и транс-цитраля.

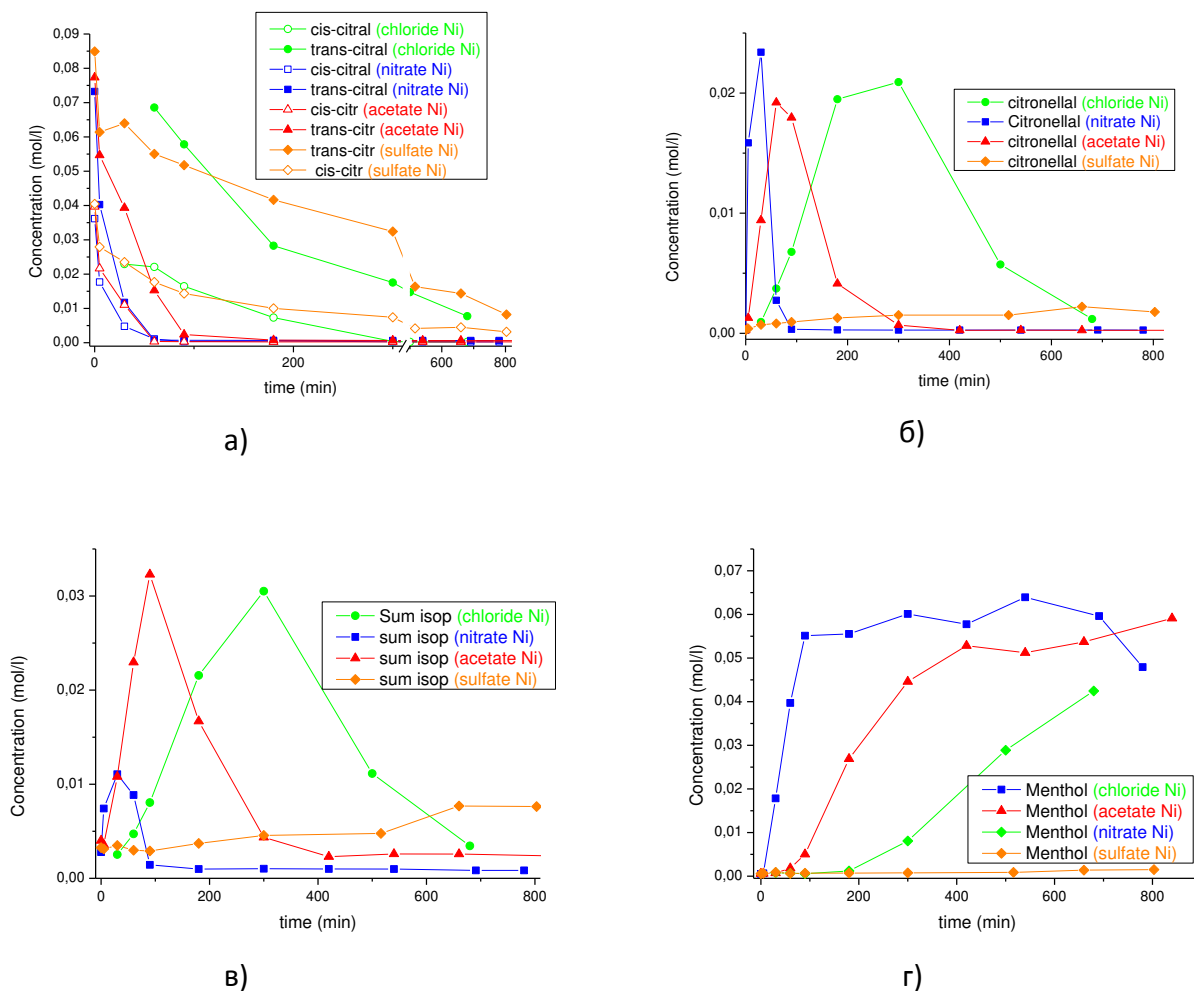


Рис. 2 Кинетические кривые гидрирования цитраля в присутствии Ni катализаторов, приготовленных из различных прекурсоров а) превращение цис- и транс-цитраля, б) цитронеллала, в) изомеров изопулегола, г) изомеров ментола.

Таким образом, катализатор на основе нитрата никеля в качестве предшественника является наиболее перспективным в каскадном синтезе ментола из цитраля. Он обеспечивает более высокую селективность образования ментола из цитраля. Также в присутствии данного катализатора реакция протекает активнее по сравнению с ацетатом, сульфатом и хлоридом никеля.

Литература:

- [1] Trasarti A.F., Marchi A.J., Apesteguía C.R.// J. Catal. 2007. V. 247. P. 155-165.
- [2] Cortes C.B., Galvan V.T., Pedro S.S., Garcia T.V.// Catal. Today. 2011. V. 172. P. 21-26
- [3] Deliy I.V., Danilova I.G., Simakova I.L., Zaccheria F., Ravasio N., Psaro R.// Chem. Ind.(Boca Raton, Florida. 2009. V. 123. P. 87.

Влияние кислотности носителя на свойства Ru/C катализаторов в процессе гидрирования глюкозы

Голубков В.А.¹, Сычёв В.В.¹, Зайцева Ю.Н.¹, Наслузов В.А.¹, Еремина А.О.¹,
Скрипников А.М.¹, Таран О.П.^{1,2}

1 – *Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*

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

E-mail докладчика: golubkov.va@icct.krasn.ru

Сорбит — сахарный спирт, широко используемый в производстве продуктов питания, средств личной гигиены и медикаментов, в том числе витамина С. Промышленным методом его получения является каталитическое гидрирование глюкозы в воде в присутствии катализаторов на основе платиновых металлов или никеля Ренея при температуре выше 100 °С [1]. Рутений демонстрирует более высокую каталитическую активность в реакциях гидрирования в водных средах, а также имеет более низкую стоимость по сравнению с палладием и платиной [2-4]. Использование углеродных материалов (УМ) в качестве носителей каталитически активной фазы имеет ряд преимуществ: гидротермальная и химическая устойчивость, широкий диапазон текстурных характеристик, как правило, невысокая цена. Кроме того, на поверхности УМ могут быть созданы функциональные группы различной природы, позволяющие варьировать и настраивать химические свойства носителя, а, следовательно, и катализатора. В работах [5-7] показана высокая активность Ru/C катализаторов на графитоподобном углеродном носителе Сибунит в процессах гидрирования органических соединений в водных и водно-органических средах.

Цель данной работы – установить влияние природы (O- и S-содержащие) и количества кислотных групп на поверхности носителя Сибунит на каталитические свойства Ru/C в процессе гидрирования глюкозы.

Катализаторы синтезированы методом пропитки по влагоёмкости с использованием Ru(NO)(NO₃)₃ в качестве предшественника активного компонента и изучены комплексом физико-химических методов. В качестве носителя использовались образцы Сибунит-4[®], различающиеся кислотными свойствами, которые были получены окислением влажным воздухом при различных температурах, а также сульфированием. Катализаторы испытывали в гидрировании глюкозы в реакторе автоклавного типа при температуре 60 °С и давлении водорода 5,5 МПа.

Результаты кислотно-основного титрования и измерения рН точки нулевого заряда углеродных носителей показали, что и окисление, и сульфирование позволяет увеличить количество кислотных центров. Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота текстурные характеристики носителей изменялись значительно меньше, чем функциональный состав поверхности, что позволяет рассматривать зависимости между свойствами нанесённого металла и содержанием кислотных центров на углероде. Нанесение рутения на поверхность носителя приводило к незначительному снижению площади поверхности и повышению рН точки нулевого заряда для всех образцов. Методом РФЭС обнаружено наличие рутения в металлической и окислённой формах. Размеры частиц металла и дисперсность катализаторов определены в результате обработки изображений ПЭМ (таблица).

Катализаторы показали высокую активность в гидрировании глюкозы. Во всех случаях за 90 минут реакции достигается конверсия ≥90% субстрата. Во всех случаях

наблюдалась кинетика первого порядка по отношению к концентрации глюкозы. Изменение начального давления H_2 в диапазоне 2 – 5,5 Мпа влияния на кинетику реакции не оказывало. Селективность реакции во всех случаях составляла более 95 %. Снижение загрузки катализатора пропорционально снижало скорость реакции, что свидетельствует об отсутствии внешнедиффузионных ограничений. Как окисление, так и сульфирование носителя приводят к увеличению скорости реакции и выходов продукта. Увеличение температуры окисления от 400 до 450 °С позволяет улучшить каталитические свойства, а дальнейшее повышение температуры окисления приводит к их снижению. Катализатор 2%RuS450 показал наиболее высокую активность и выход сорбита, также высокую стабильность в течение 3 циклических экспериментов без изменения селективности и активности.

Таблица. Каталитические свойства Ru/C в гидрировании глюкозы и характеристики катализаторов по данным ПЭМ, титрования и измерения pH точки нулевого заряда.

Катализатор*	X, %	Y, %	$k, \text{сек}^{-1}$	$\langle d \rangle \text{ нм}$	D, %	ммоль/г H ^{***}	pH _{ТНЗ} **
2%RuS	90	87	1,23±0,07	1,54±0,32	64±8	(0,12)	7,87 (7,54)
2%RuS400	98	96	2,04±0,18	1,40±0,27	68±8	(0,27)	7,12 (6,34)
2%RuS450	98	97	2,17±0,11	1,51±0,28	65±8	(0,30)	6,75 (5,33)
2%RuS500	96	95	1,41±0,10	1,80±0,36	58±7	(0,24)	7,81 (6,88)
2%RuSsulf	95	95	1,85±0,16	1,53±0,28	65±8	(0,28)	5,96 (4,40)

*2%Ru – массовая доля рутения, S носитель Сибунит-4®, 400-500 температура окисления носителя, sulf – сульфированный носитель. **В скобках указаны данные для носителя.

Для объяснения влияния кислых групп углеродного носителя на наноразмерные частицы рутения были выполнены теоретические расчёты взаимодействия кластера рутения и углеродной подложки. Расчёты показали заметное возрастание энергии взаимодействия наноразмерных кластеров рутения с углеродной подложкой с ростом числа соседних кислотных групп, что может приводить к увеличению дисперсности активного компонента и, следовательно, увеличению его доступности для реагентов.

Таким образом, изменение кислотных свойств углеродного носителя даёт возможность влиять на размер и свойства нанесённых частиц активного металла.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект № 21-73-20269.

Литература:

- [1] Mishra D. K., Lee J-M., Chang J-S., Hwang J-S. // *Catalysis Today*. 2012. Т. 185(1). С. 104-108.
- [2] Taran O. P., Descorme C., Polyanskaya E. M., Ayusheev A. B., Besson M. and Parmon V. N. // *Catalysis in Industry*. 2013. Т. 5 (2). С. 164-174.
- [3] Mironenko R. M., Belskaya O. B., Zaikovskii V. I., Likhobolov V. A. // *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly*. 2015. Т. 146(6). С. 923-930.
- [4] Renner H., Schlamp G., Kleinwächter I., Drost E., Lüschoff H.M., Tews P., Panster P., Diehl M., Lang J., Kreuzer T., Knödler A., Starz K. A., Dermann K., Rothaut J., Drieselmann R., Peter C. and Schiele R. // *In Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* E. 2001. С. 1-73.
- [5] Kazachenko A. S., Tarabanko V. E., Miroshnikova A. V., Sychev V. V., Skripnikov A. M., Malyar Y. N., Mikhlin Y. L., Baryshnikov S. V., Taran, O. P. // *Catalysts*. 2021. Т. 11 (1): 42.
- [6] Sychev V. V., Baryshnikov S. V., Ivanov I. P., Volochaev M. N., Taran O. P. // *Journal of Siberian Federal University-Chemistry*. 2021. Т. 14 (1). С. 5-20.
- [7] Chikunov A. S., Shashkov M. V., Pestunov A. V., Kazachenko A. S., Mishenko T. I., Taran O. P. // *Journal of Siberian Federal University-Chemistry*. 2018. Т. 11 (1). С. 131-150.

Исследование влияния силикатного модуля цеолита на состав продуктов гидроизомеризации рапсового масла

Ардакова Е.А.¹, Виноградов Н.А.¹, Глотов А.П.², Вутолкина А.В.², Пимерзин А.А.^{1,2,3}

¹Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

²Московский государственный университет, Москва, Россия

³ООО «Газпромнефть – Промышленные Инновации», Санкт-Петербург, Россия

miss.ardakova@gmail.com

В настоящее время в области нефтепереработки развивается использование возобновляемого органического сырья. Также ужесточаются экологические требования к топливам параллельно с ухудшением качества добываемой нефти. Решить эти проблемы и вовлечь в процесс возобновляемое сырье позволяют процессы гидропереработки, такие как гидроочистка, гидрокрекинг и гидроизомеризация. Последний процесс направлен на получение дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными характеристиками – зимних и арктических, спрос на которые в России постоянно растет.

Традиционным катализатором в процессе гидроизомеризации является бифункциональный катализатор на основе металлов платиновой группы. Однако платиновые катализаторы дорогостоящие и чувствительны к примесям в нефтяном сырье, таким как сера, и не позволяют перерабатывать технические масла. Использование сульфидных форм Ni и Mo намного эффективнее, так как такие катализаторы позволяют перерабатывать предварительно неочищенное нефтяное и растительное сырье. Применение в составе носителя цеолитных компонентов способствует увеличению доли желательных реакций изомеризации.

В работе исследовалось влияние силикатного модуля цеолитного компонента на состав продуктов гидроизомеризации технического рапсового масла. Использовались коммерчески доступные цеолиты с различными силикатными модулями – 30, 60 и 80.

Носители для катализаторов готовились методом соэкструзии с использованием в качестве связующего псевдобемита AlOON. Носители анализировались методом низкотемпературной адсорбции азота для исследования их текстурных характеристик. Было установлено, что с увеличением соотношения Si/Al цеолита увеличивается удельная поверхность и объем пор носителя. После прокали носители пропитывались NiMo раствором, где в виде прекурсоров применялись цитрат никеля и фосфорномолибденовая кислота. Пропитка осуществлялась по влагоемкости носителя. Затем готовые катализаторы исследовались методами ТПД аммиака, ПЭМ и РФА.

Каталитическая активность образцов исследовалась на лабораторной проточной установке с микрореактором в токе водорода. Модельная смесь на основе толуола содержала рапсовое масло и ДМДС. Процесс вели при температуре 280 °С, давлении 4 МПа, ОСПС 1 ч⁻¹ и K_{цвсг} 600 нм³/м³ [1].

УД-39

Продукт осушался и исследовался методом ГХМС для определения группового углеводородного состава. Выход желательных для дизельного топлива изомеров изучался для пяти катализаторов и приведен на рисунке 1.

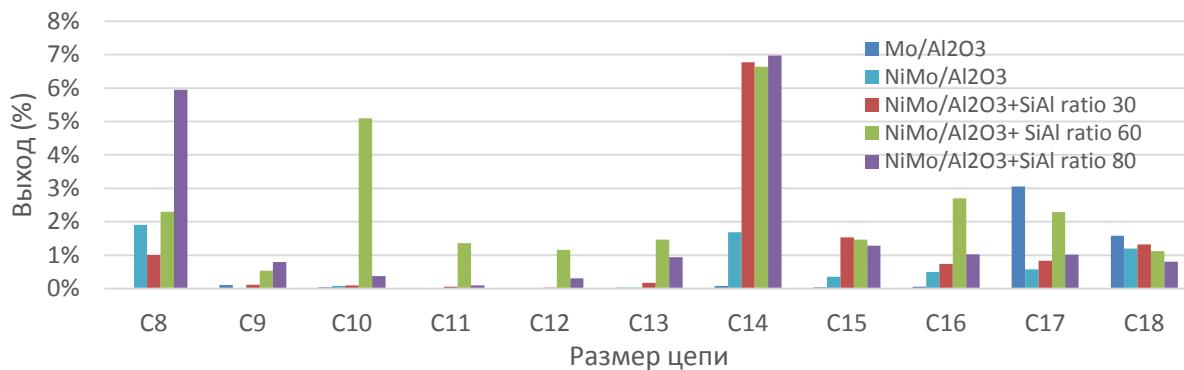


Рис.1 Распределение изомеров в продукте

Конверсия сырья в реакции гидродеоксигенации изучалась методом ИК-спектроскопии. Было определено, что ГДО протекает полностью, то есть конверсия сырья равна 100 % (см. рис.2).

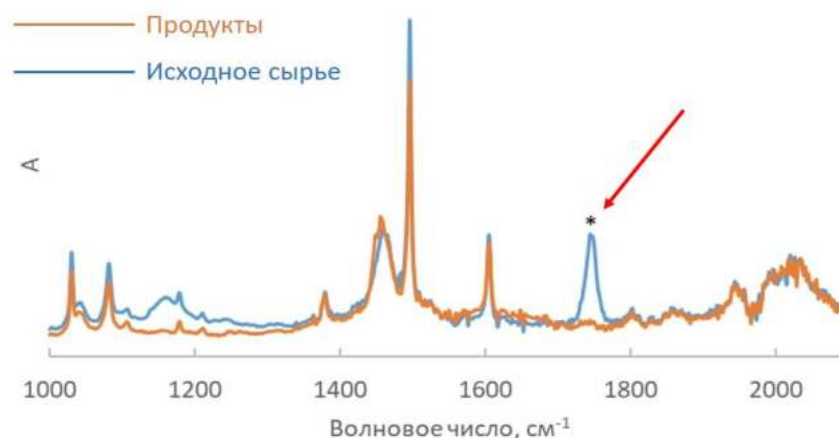


Рис.2 ИК-спектры сырья и продуктов

В результате сопоставления каталитических и физико-химических свойств катализаторов было установлено, что при увеличении соотношения Si/Al цеолита возрастает доля реакций изомеризации по отношению к реакциям крекинга. Также увеличение силикатного модуля приводит к снижению активности катализатора, что связано с изменением силы, количества и типа кислотных центров.

Благодарности: Работа выполнена за счет средств Российского Научного Фонда (Соглашение № 21-79-10140).

Литература:

[1] Varakin A.N., Salnikov V.A., Nikulshina M.S., Maslakov K.I., Mozhaev A.V., Nikulshin P.A. Cat. Tod. 2017, 292, 110-120.

Гидролиз арабиногалактана в присутствии катализаторов Zr-SBA-15

Троцкий Ю.А.^{1,2}, Скрипников А.М.¹, Сычев В.В.¹, Зайцева Ю.Н.¹,
Еремина А.О.¹, Таран О.П.^{1,3,4}

1 – Институт химии и химической технологии, Красноярск, Россия

2 – Сибирский государственный университет им. М.Ф. Решетнева, Красноярск,
Россия

3 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

4 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail докладчика: qishankruy@gmail.com

Арабиногалактан (АГ) - это полисахарид, который можно получить из лигноцеллюлозной биомассы. АГ имеет высоко разветвленную структуру, главная цепь ее состоит из звеньев галактозы, соединенных гликозидными β -(1 \rightarrow 3) связями, а боковые цепи с β -(1 \rightarrow 6) связями – из звеньев галактозы и арабинозы, из единичных звеньев арабинозы, а также уроновых кислот, в основном глюкуроновой [1].

Путем каталитического гидролиза АГ можно получить такие продукты, как галактоза и арабиноза. Мономеры D-галактоза и L-арабиноза в настоящее время востребованы как специальные сахара в фармацевтической и косметической промышленности, медицине. Не менее важными продуктами, получаемыми из сахаров, являются левулиновая кислота (ЛК), фурфурол и 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) [2-3].

Катализаторы на основе ZrO_2 и мезопористого силиката SBA-15 обладают выраженной кислотной функциональностью, что в рамках процессов гидролиза растительных полисахаридов делает их применение перспективными [4].

Целью данной работы является разработка катализаторов гидролиза растительных полисахаридов на основе ZrO_2 и мезопористого силиката SBA-15. Для достижения данной цели выполнялись следующие задачи: синтез серии Zr-SBA-15, изучение катализаторов набором физико-химических методов и их испытания в реакции гидролиза АГ до арабинозы, галактозы и других продуктов глубокой конверсии моносахаридов, в диапазоне температур 110 - 150 °С.

Получена серия катализаторов Zr-SBA-15 методом соконденсации с различным содержанием ZrO_2 – 5, 10, 20 мас.%. Катализаторы Zr-SBA-15 исследованы методами адсорбции-десорбции N_2 , РФА, ПЭМ, РФЛА (таблица).

Таблица. Характеристики катализаторов Zr-SBA-15 с различным содержанием ZrO_2

№	Катализатор	$\omega (ZrO_2)$, мас.% по РФЛА	$S_{\text{ВЕТ}}$, m^2/g	$V_{\text{пор}}$, cm^3/g	$D_{\text{пор}}$, нм
1	5%Zr-SBA-15-p	4,5	665,6	0,66	3,8
2	10%Zr-SBA-15-p	9,9	619,3	0,54	3,5
3	20%Zr-SBA-15-p	18,1	448,8	0,38	3,3

УД-40

В гидролизе АГ были испытаны катализаторы Zr-SBA-15 с различным содержанием ZrO_2 . Наилучший результат показал 5%Zr-SBA-15, дальнейшее повышение содержания ZrO_2 (10%Zr-SBA-15 и 20%Zr-SBA-15) привело к снижению активности катализаторов.

Выход продуктов при использовании 5%Zr-SBA-15 составил 62,9 мас.% от загрузки АГ при температуре 130 °С. Максимальный выход галактозы (51,4 мас.%) с селективностью 81,6 % был получен в течение 5 ч. Максимальный выход арабинозы (5,3 мас.%) с селективностью 11,2 % был получен в течение 2 ч (110 °С). При повышении температуры до 150 °С выход арабинозы и галактозы снизился до 5,03 % и 30,9 %, соответственно, а выход фурфурола и 5-ГМФ увеличился с 0,2 мас.% и 0,6 мас.% (110 °С) до 2,4 % и 16,4 %, соответственно. Подобное понижение выхода арабинозы и галактозы по мере повышения температуры реакции можно объяснить их дальнейшей конверсией до фурфурола и 5-ГМФ, которая происходит в более жестких условиях.

Селективность по каждому из продуктов зависит от температуры процесса. В случае арабинозы, содержание увеличивается с понижением температуры до 110 °С с катализаторами 5%Zr-SBA-15, 10%Zr-SBA-15 и 20%Zr-SBA-15, где выход составляет 7,3; 5,7; 0,3 мас.%, соответственно. Экстремальная зависимость селективности от температуры наблюдается для галактозы в присутствии 5%Zr-SBA-15 и 10%Zr-SBA-15, где максимальный выход получен при 130 °С и составил 51,4 мас.% и 36,7 мас.%, соответственно. В присутствии катализатора 20%Zr-SBA-15 максимальный выход галактозы получен при 150 °С и составил 9,8 мас.%.

Таким образом, катализатор 5%Zr-SBA-15 продемонстрировал высокую эффективность в гидролизе арабиногалактана и может оказаться эффективным бифункциональным катализатором процессов гидролиза-гидрирования/гидрогенолиза растительных полисахаридов при использовании его в качестве носителя для наночастиц (Ru или Ni).

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 21-73-20269.

Литература:

- [1] Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А., // Химия растительного сырья. 2003. №1. С. 27-38.
- [2] Murzin, D.Yu., Murzina, E.V., Tokarev, A., Shcherban, N.D., Wärnå, J., Salmi, T., // Catalysis Today. 2014. №8. С. 1-8.
- [3] Kusema, Bright T., Xu, Chunlin., Mäki-Arvela, Päiv.,; Willför, Stefan., Holmbom, Bjarne., Salmi, Tapio., Murzin, Dmitry Y., // International Journal of Chemical Reactor Engineering. 2010. №8. С. 1-18.
- [4] Zhang, Yunlei., Chen, Yao., Pan, Jianming., Liu, Meng., Jin, Pei., Yan, Yongsheng., // Chemical Engineering Journal. 2016. С. 1-47.

Содержание

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	5
Кучин А.В. Проблемы и перспективы лесохимии Химия и технология растительного сырья	6
Нифантьев Н.Э. Структурный анализ и биологические исследования фукоиданов - полисахаридов из бурых водорослей	8
Мартьянов О.Н., Морозов Е.В., Трухан С.Н., Шалыгин А.С. , Кожевников И.В., Чибиряев А.М. Развитие и применение передовых методов <i>in situ</i> для исследования стабильности и физико-химических процессов в нефтяных системах.....	9
Пархомчук Е.В. Каталитические гидропроцессы переработки нефтяных остатков: мировой и российский опыт.....	11
Онучин А.А., Михеева Н.А., Лоскутов С.Р., Шишкин А.С. Лесные растительные ресурсы и продукты их переработки	13
Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Потапенко О.В. Каталитические технологии в производстве легких алкенов	15
Локтева Е.С. Микроэтокотоксиканты в окружающей среде и их каталитическая утилизация	17
Яшник С.А. Возможности ИК, ЭСДО и ЭПР спектроскопии в комплексном исследовании активных Си-структур в медь-замещенных цеолитах.....	19
Окотруб А.В., Булушева Л.Г. Особенности взаимодействия лития с углеродными и гибридными наноматериалами.....	21
Маляр Ю.Н. Древесные гемицеллюлозы — перспективные биоактивные полимеры и матрицы.....	22
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	24
Боровкова В.С., Маляр Ю.Н., Миронов А.А. Антиоксидантная активность древесных гемицеллюлоз осины, полученных методом каталитической окислительной делигнификации	25
Ионин В.А., Чудина А.И., Маляр Ю.Н., Таран О.П. Экстрактивные вещества коры пихты Сибирской (<i>Abies sibirica</i>), поврежденной полиграфом уссурийским (<i>Polygraphus proximus</i> В.).....	27
Мирошникова А.В. Каталитическая деполимеризация древесных этанолигнинов и древесины	29

Тарабанько В.Е., <u>Вигуль Д.О.</u> , Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В. Влияние кислотного предгидролиза и массопереноса на процесс каталитического окисления костры льна в ванилин и целлюлозу	31
<u>Черенков И.А.</u> , Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Панченко В.Н., Громов Н.В., Тимофеева М.Н., Пармон В.Н. Исследование процесса гидролиза-окисления растительного целлюлозосодержащего сырья для получения муравьиной кислоты в присутствии бифункциональных катализаторов на основе цезиевых солей Мо-V-P гетерополиоксидов	33
<u>Черепанова К.С.</u> , Жужгов А.В., Медведева Т.Б., Громов Н.В., Пармон В.Н. Гидролиз-дегидратация отходов сельского хозяйства и ее компонентов в 5-гидроксиметилфурфурол и фурфурол в присутствии катализаторов на основе	35
<u>Алтынкович Е.О.</u> , Потапенко О.В., Липин П.В., Доронин В.П., Бобкова Т.В. Управление реакциями переноса водорода при превращении спиртов на цеолитных катализаторах	37
<u>Филиппов А.А.</u> , Нестеров Н.С., Мартьянов О.Н. Высоконаполненные Ni-Cu катализаторы в реакциях переноса водорода анизола: неожиданный результат добавления меди	39
Чичкань А.С., <u>Мыркина Д.А.</u> , Чесноков В.В. Преимущества использования муравьиной кислоты в реакции гидрокрекинга гудрона	41
<u>Сальников А.В.</u> , Яшник С.А., Исмагилов З.Р. Окислительная каталитическая очистка углеводородного топлива	43
<u>Соснина Д.В.</u> , Богданов И.А., Алтынов А.А., Киргина М.В. Исследование процесса совместной переработки прямогонного дизельного топлива и растительного масла на цеолитном катализаторе	45
<u>Левданский А.В.</u> , Кондрасенко А.А. Изучение сульфатированного этаноллигнина берёзы методом 2D ЯМР	47
<u>Санду М.П.</u> , Курзина И.А. Закономерности изменения валентного состояния при формировании частиц нанесенных Pd-Vi катализаторов	49
<u>Лукоянов И.А.</u> , Панченко В.Н., Тимофеева М.Н. Влияние структуры и химического состава на каталитические свойства цеолитоподобных Zn,Co-имидазолатных каркасов в реакции синтеза пропиленкарбоната из CO ₂ и пропиленоксида	51
<u>Климовский В.А.</u> , Засыпалов Г.О., Рубцова М.И., Прудников В.С., Глотов А.П. Наноструктурированные Ru-содержащие катализаторы для гидрооблагораживания лигноцеллюлозной бионефти	53

<u>Ницакова А. Д.</u> , Булушев Д. А., Трубина С. В., Булушева Л. Г., Окотруб А. В. Получение водорода из муравьиной кислоты на моноатомах, субнанометровых кластерах и наночастицах никеля на носителе пористого углеродного материала.....	55
Еремин И.С., <u>Брагина Е.А.</u> , Смирнов К.Ю. Способы получения сорбирующих материалов на основе верхового торфа.....	57
<u>Голубев И.С.</u> , Дик П.П. Влияние щелочной обработки цеолита Y на каталитические свойства NiW катализаторов гидрокрекинга	59
<u>Докуциц Е.В.</u> , Кардаш Т.Ю., Ларина Т.В., Беспалко Ю.Н., Минюкова Т.П. Перовскиты $\text{LaCo}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Ti}_y\text{O}_3$ /KIT-6: синтез и каталитические свойства в конверсии синтез-газа в высшие спирты	61
<u>Голубь Ф.С.</u> , Булушев Д.А., Пармон В.Н. Получение водорода из муравьиной кислоты на Pd-катализаторах, нанесённых на азотсодержащие углеродные материалы	63
<u>Ван Я.</u> , Нуждин А. Л., Бухтиярова Г. А. Синтез N-алкил-5-метил-2-пирролидинонов на $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ катализаторах	65
<u>Непомнящий А.А.</u> , Булчевский Е.А., Лавренов А.В. Влияние анионного модифицирования алюмооксидного носителя металлических и сульфидных катализаторов на процесс гидродеоксигенации триглицеридов жирных кислот	67
<u>Нестеров Н.С.</u> , Филиппов А.А., Мартьянов О.Н. Сверхкритические подходы для синтеза биметаллических катализаторов гидрооблагораживания модельных продуктов переработки биомассы	69
<u>Зимонин Д.В.</u> , Бурмакина Г.В. , Сычев В.В. Электрохимическое изучение влияния органических, водно-органических сред и материала рабочих электродов на механизм восстановления левулиновой кислоты...	71
<u>Зосько Н.А.</u> , Кенова Т.А., Таран О.П. Влияние гидрирования нанотрубчатых пленок TiO_2 на их производительность в процессе фотоэлектрохимического выделения водорода.	73
<u>Капаева С.Н.</u> , Корниенко Г.В., Таран О.П. Непрямое электрокаталитическое окисление крахмала активными формами кислорода, in situ генерированными на аноде из Pb/PbO_2 и допированном бором алмазном электроде	75
<u>Трегубова К.В.</u> , Гуровский В.В., Мищенко Т.И., Громов Н.В. Исследование процесса пероксидного окисления красителей в присутствии композиционных материалов на основе целлюлозы для очистки сточных вод	77

<u>Белоусова Ю.А.</u> , Соловьев К.Э., Степанов Е.Д., Лакина Н.В., Долуда В.Ю. Исследование каталитической трансформации этанола на катализаторах типа ZSM-5 . 79	
<u>Гавриленко А.В.</u> , Степачёва А.А., Монжаренко М.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г. Каталитическая конверсия дибензотиофена в среде субкритического растворителя в присутствии железосодержащего катализатора..... 81	
<u>Дмитриева А.А.</u> , Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г. Влияние температуры и давления на процесс сверхкритического деоксигенирования анизола 82	
<u>Степачёва А.А.</u> , Кулебакина Е.Б., Терёшина Е.Д., Матвеева В.Г., Сульман М.Г. Каскадная переработка лигноцеллюлозных отходов деревообработки 84	
<u>Емельянова С.Д.</u> , Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г. Совместная конверсия тяжелых нефтей и биомассы. Подбор условий 85	
<u>Маркова М.Е.</u> , Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г. Кинетическое исследование жидкофазного синтеза Фишера-Тропша в присутствии катализатора 2%Fe-1%Ru-СПС 87	
<u>Филатова А.Е.</u> Физико-химические основы конверсии растительной биомассы в полиолы 88	
<u>Сумина А.А.</u> , Селищева С.А., Ермаков Д.Ю., Булавченко О.А., Герасимов Е.Ю., Яковлев В.А. Исследование высокопроцентных Cu-содержащих катализаторов гидрирования фурфурола 90	
<u>Сычев В.В.</u> , Смирнов А.А., Таран О.П. Селективное гидрирование левулиновой кислоты до гамма-валеролактона в присутствии катализаторов NiMo-SiO ₂ 93	
<u>Корешкова Д.А.</u> , Симакова И.Л. Оптимизация метода синтеза ментола из природного цитраля в присутствии никелевых катализаторов 95	
<u>Голубков В.А.</u> , Сычёв В.В., Зайцева Ю.Н., Наслузов В.А., Еремина А.О., Скрипников А.М., Таран О.П. Влияние кислотности носителя на свойства Ru/C катализаторов в процессе гидрирования глюкозы 97	
<u>Ардакова Е.А.</u> , Виноградов Н.А., Глотов А.П., Вутолкина А.В., Пимерзин А.А. Исследование влияния силикатного модуля цеолита на состав продуктов гидроизомеризации рапсового масла 99	
<u>Троцкий Ю.А.</u> , Скрипников А.М., Сычев В.В., Зайцева Ю.Н., Еремина А.О., Таран О.П. Гидролиз арабиногалактана в присутствии катализаторов Zr-SBA-15 101	

Научное издание

**Шестая школа молодых учёных
НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И БИОМАССЫ**

Сборник тезисов

Под общей редакцией академика В.Н. Пармона, д.х.н. О.П. Таран

Тезисы докладов опубликованы в представленном авторами виде,
ответственность за содержание тезисов остаётся за авторами

Составитель	Суворова М.С.
Компьютерная обработка	Суворова М.С., Макаренко Д.А.
Обложка	Богуш О.С.

Издатель:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Федеральный исследовательский центр
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской
академии наук»
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН
<http://catalysis.ru>
E-mail: bic@catalysis.ru Тел. (383) 330-67-71

Электронная версия:

Издательский отдел Института катализа СО РАН
E-mail: pub@catalysis.ru Тел. (383) 326-97-15

Объём: 3,5 Мб. Подписано к размещению: 01.09.2022.

Адрес размещения:

http://conf.nsc.ru/school_2022/ru

Системные требования: i486; Adobe Reader (чтение формата PDF)

ISBN 978-5-906376-44-2