



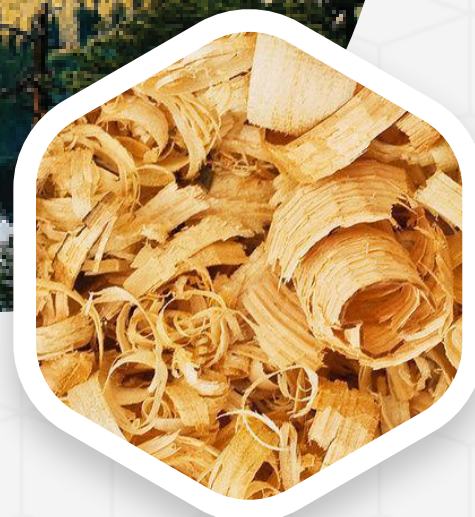
**ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

# “Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы”

**29 сентября-2 октября 2021г.**

**СБОРНИК  
ТЕЗИСОВ**



Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук»  
Российский научный фонд  
Федеральный исследовательский центр  
«Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

**Пятая школа молодых ученых  
«Новые каталитические процессы глубокой переработки  
углеводородного сырья и биомассы»**

29 сентября - 2 октября 2021 г.

Красноярск, Россия

# **Сборник тезисов**

Красноярск-2021

УДК 544.47  
ББК Л54 + Л292  
Н 766

Н 766 **Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы.** Пятая школа молодых учёных [Электронный ресурс] : сборник тезисов докладов, 29 сентября – 2 октября 2021 г., Красноярск / Институт катализа СО РАН – Новосибирск: ИК СО РАН, 2021.

ISBN 978-5-906376-39-8

В надзаг.: *Федеральный исследовательский центр  
«Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН»*

*Российский научный фонд*

*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:

- добыча, получение, подготовка и исследование состава сырья;
- 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;

УДК 544.47  
ББК Л54 + Л292

ISBN 978-5-906376-39-8

© Институт катализа СО РАН, 2021  
© ФИЦ КНЦ СО РАН, 2021

## Организаторы

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



*Научный руководитель школы молодых ученых:*

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

*Научная программа школы включает в себя пленарные лекции (40 минут) и устные доклады (15 минут).*

*Язык конференции - русский.*

### Научный комитет

Председатель: **Таран Оксана Павловна**

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

**Коваленко Галина Артемьевна**

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

**Кузнецов Борис Николаевич**

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

**Лихолобов Владимир Александрович**

чл.-корр. РАН, ФИЦ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

**Матвеева Валентина Геннадьевна**

д.х.н., Тверской государственный технический университет, Тверь



**Нифантьев Илья Эдуардович**

д.х.н., Институт нефтехимического синтеза РАН, Москва

**Тарханова Ирина Геннадиевна**

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

**Чесноков Владимир Викторович**

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

**Яковлев Вадим Анатольевич**

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

#### **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., ФИЦ 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 МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

## **Пленарные лекции**

**ПЛ-1 ÷ ПЛ-10**

## Каталитическое гидрирование – эффективный процесс получения платформенных химикатов при переработке лигноцеллюлозной биомассы

Матвеева В.Г.<sup>1,2</sup> Сульман М.Г.<sup>1,2</sup>

*1-Тверской государственный технический университет, Россия*

*2-Тверской государственный университет, Россия*

*matveeva@science.tver.ru*

В настоящее время усовершенствование методов переработки биомассы, в том числе целлюлозосодержащей, является актуальным и дает не только решение проблемы утилизации отходов, но и новые углеводородсодержащие источники для получения различных органических соединений. Комплексное использование древесины и ее отходов предполагает как увеличение ассортимента получаемых из нее ценных химических веществ, так и увеличение выхода известных органических соединений при снижении общих затрат на их производство и уменьшении количества экологически опасных отходов. Целлюлоза и гемицеллюлоза, полученные из лигноцеллюлозы, могут быть преобразованы в ценные химические соединения, включая глюкозу, фруктозу, ксилозу, 5-гидроксиметилфурфурол, фурфурол, левулиновую кислоту, сложные эфиры левулината и т.д. Эти платформенные химикаты могут быть впоследствии преобразованы в жидкое топливо и химические вещества с добавленной стоимостью с использованием гетерогенных каталитических процессов, таких как гидрирование, гидрогенолиз, окисление и т.д.

Гидрирование в присутствии катализаторов на основе d-металлов (включая благородные металлы) в последнее время вызывает значительный исследовательский интерес, который направлен на

- возможность использования катализаторов на основе недорогих металлов;
- использование в качестве источника водорода не только газообразного  $H_2$ , но и многих органических растворителей;
- получение фундаментальных сведений о природе активных центров гетерогенных катализаторов;
- установление взаимосвязи структуры и функций каталитических центров разной природы и основного механизма реакции;
- обеспечение простоты и полноты отделения катализаторов от реакционной смеси путем синтеза магнитных наночастиц в порах носителей;
- достижение высокой каталитической активности за счет контроля над размером и распределением по размерам наночастиц каталитически активного металла, что возможно посредством применения микро-мезопористых полимеров и мезопористых неорганических материалов.

В рамках данного доклада наиболее подробно будет представлено каталитическое гидрирование левулиновой кислоты, глюкозы и фурфурилового спирта. Ценным продуктом гидрирования левулиновой кислоты является гамма-валеролактон, который находит применение в качестве растворителя для обработки биомассы; при производстве топлив и топливных добавок, пригодных для смешивания с бензином, дизельным и авиационным топливом; а также используется в тонком органическом синтезе.

Большое количество гидроксильных групп, имеющих в составе целлюлозы, обуславливает оптимальный путь её конверсии – в полиолы. Целлюлозу подвергают гидролизу до глюкозы, которая затем под давлением водорода выше 2 МПа и в присутствии катализатора гидрируется с образованием сорбитола (преимущественно), маннитола и некоторого количества полиолов C<sub>5</sub> – C<sub>2</sub>. Получаемые многоатомные спирты являются ценными веществами, выступающими в качестве сырья для ряда отраслей современной промышленности, включая производство химикатов, топлива, товаров для нужд медицины, пищевых продуктов и парфюмерии.

Процесс гидрирования фурфурола газообразным водородом на металлических катализаторах в основном направлен на получение фурфуроливого и тетрагидрофурфуроливого спиртов, используемых для производства термостойких смол, различных растворителей, лекарственных препаратов, октаноповышающих добавок и других важных для промышленности продуктов.

**Благодарности:**

Работа выполнена в рамках гранта РФФИ 19-19-00490.

**Литература:**

- [1] Shivhare, Atal; Kumar, Abhinav; Srivastava, Rajendra. Account of the Catalytic Transfer Hydrogenation and Hydrogenolysis of Carbohydrate-Derived Renewable Platform Chemicals over Non-Precious Heterogeneous Metal Catalysts. *ChemCatChem* (2021), 13(1), 59-80.
- [2] Esteban, Jesus; Yustos, Pedro; Ladero, Miguel. Catalytic processes from biomass-derived hexoses and pentoses: a recent literature overview. *Catalysts* (2018), 8(12), 637/1-637/39.
- [3] Galkin, Maxim V.; Samec, Joseph S. M. Lignin Valorization through Catalytic Lignocellulose Fractionation: A Fundamental Platform for the Future Biorefinery. *ChemSusChem* (2016), 9(13), 1544-1558.
- [4] Manaenkov Oleg V., Kislitsa Olga V., Matveeva Valentina G., Sulman Ester M., Sulman Mikhail G., Bronstein Lyudmila M. Cellulose Conversion Into Hexitols and Glycols in Water: Recent Advances in Catalyst Development. *Frontiers in Chemistry* (2019), 7, 1-8.

## Одноцентровый катализ в олигомеризации и полимеризации олефинов

Нифантьев И.Э.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Ленинские горы, 1-3*

Одноцентровые катализаторы в настоящее время широко применяются для олигомеризации и полимеризации этилена, пропилена и других олефинов. Шире всего для этих целей используются металлоцены - циклопентадиенильные комплексы металлов IV группы. Высокая прочность связи между  $\eta^5$ -циклопентадиенильными лигандами и атомом металла обуславливает устойчивость и однотипность катионных каталитических частиц, делает возможным дизайн катализатора на лигандном уровне.

На раннем этапе развития металлоценового катализа подобный дизайн был направлен на варьирование симметрии и геометрии металлокомплексов, обеспечивающих синтез полиолефинов различной микроструктуры и стереохимии. С развитием представлений о природе каталитических частиц, о механизмах активации металлоценов, процессов роста и обрыва полимерной цепи основное внимание стало уделяться поиску экономичных каталитических систем и разработке высокомаржинальных продуктов. В дальнейшем были открыты несколько классов так называемых пост-металлоценовых катализаторов, каждый из которых имеет свои особенности применения.

В лекции будут отражены фундаментальные вопросы металлоценового катализа: образование, структура и стабильность каталитической частицы, формирование тесных и разделенных ионных пар, участие Zr-Al гетерометаллических комплексов в процессах роста и обрыва цепи. Будут представлены наиболее перспективные металлоценовые и постметаллоценовые катализаторы, а также рассмотрены некоторые продукты, которые можно производить с их использованием.

Лекция подготовлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 21-73-30010.

## Глубокая переработка древесного сырья в России: от прошлого к настоящему и будущему

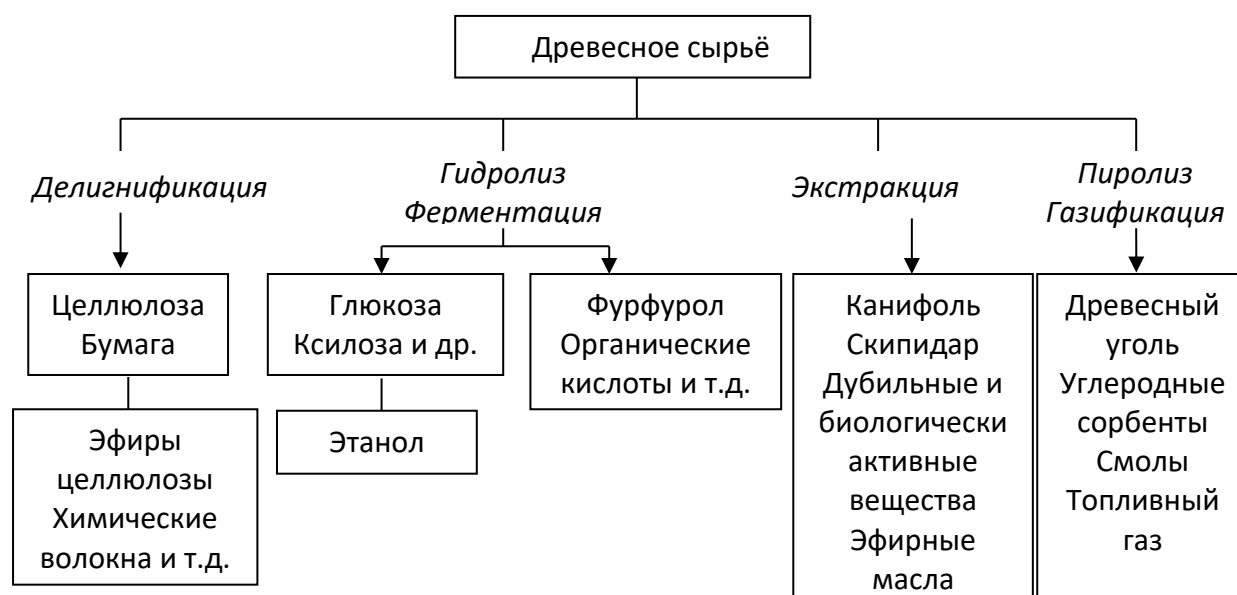
Кузнецов Б.Н.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск  
bnk@icct.ru*

Огромные ресурсы возобновляемой лигноцеллюлозной биомассы представлены древесиной. В России сосредоточено около 23 % лесов планеты (около 82 млрд. м<sup>3</sup> древесины). Это создает надежную сырьевую базу для крупномасштабного производства ценных химических продуктов и биотоплив.

На протяжении последних десятилетий в мире возрастает интерес к глубокой переработке растительной биомассы. Это происходит по следующим причинам: во-первых, биомасса – это постоянно возобновляемое сырье, во-вторых – ее переработка в энергоносители и химические продукты не влияет на баланс диоксида углерода и не усугубляет парниковый эффект.

СССР был в числе стран-лидеров по промышленной переработке древесного сырья.



Производимые из древесного сырья продукты

Технические целлюлозы из древесины получают в основном двумя методами делигнификации – сульфатным и сульфитным, которые оказывают негативное влияние на окружающую среду. В настоящее время в России функционируют около 180 ЦБК.

К важнейшим классам производных целлюлозы, широко применяемым в различных отраслях промышленности, относятся ее сложные и простые эфиры. Путем переработки растворов целлюлозы формируют волокна и пленку, переработкой растворов ацетатов целлюлозы – ацетатные и триацетатные волокна и т.д. Водорастворимые простые эфиры целлюлозы (метил-, карбоксиметил-целлюлоза, а также смешанные эфиры – метилгидроксиэтил-, метил-гидроксипропилцеллюлоза) используются в качестве веществ, регулирующих вязкость водных растворов и дисперсий – буровых растворов в нефте- и газодобывающей промышленности, дисперсий красителей в

текстильной промышленности, строительной индустрии, в медицине и химической промышленности.

В СССР насчитывалось более 40 гидролизных и биохимических заводов, которые производили из древесных отходов, преимущественно этанол, а также кормовые дрожжи и фурфурол. Сейчас функционирует практически один биохимический завод в г. Кирове.

В настоящее время в России пиролизом древесины производится около 100 тыс.тонн/год древесных углей. Они используются в качестве восстановителей, бездымного бытового топлива и сырья для получения углеродных сорбентов (активных углей).

Переработкой сосновой живицы и смолы пней получают канифоль и скипидар, а экстракцией хвойной коры – дубильные вещества.

К развиваемым в настоящее время перспективным направлениям исследований по глубокой переработке лигноцеллюлозной биомассы относятся следующие:

- Разработка новых эффективных каталитических процессов переработки лигноцеллюлозной биомассы и ее компонентов в востребованные химические соединения, биотоплива, функциональные биополимеры.
- Разработка новых экологически безопасных технологий безотходной переработки лигноцеллюлозной биомассы, основанных на интеграции эффективных процессов конверсии ее основных компонентов : целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина, экстрактивных веществ.

Решаемые задачи:

- подбор эффективных катализаторов, устойчивых в водной и водно-органических средах;
- использование экологически безопасных растворителей и реагентов (вода, этанол, кислород, пероксид водорода и др.);
- подбор эффективных методов активации биомассы с целью интенсификации процессов ее переработки.

В докладе приведены примеры комплексной переработки (биорефайнери) древесины лиственных (береза, осина) и хвойных (пихта, сосна, лиственница) пород, основанных на интеграции каталитических процессов окислительного и восстановительного фракционирования основных компонентов древесной биомассы: целлюлозы, гемицеллюлоз, лигнина.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российскому научному фонду (грант № 21-13-00250).

## **Гетерогенно-каталитические композиции для окислительной десульфуризации нефтяного сырья**

Тарханова И.Г.

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия  
E-mail: itar\_msu@mail.ru*

В докладе будут рассмотрены современные подходы к формированию гетерогенных катализаторов для окислительной десульфуризации нефтяного сырья. Эта проблема в последние годы привлекает внимание исследователей в связи с действующими нормами, направленными на защиту окружающей среды. Традиционный процесс гидродесульфуризации широко используется для снижения содержания серы в углеводородном сырье, однако он эффективен для удаления тиолов и дисульфидов, и менее эффективен в отношении гетероциклических серосодержащих соединений (СС). Поэтому, для полного удаления СС из углеводородного сырья требуется проводить процесс при высоком давлении и температуре, что приводит к значительному увеличению стоимости переработки нефти. В связи с этими ограничениями, важной задачей является поиск альтернативных методов переработки нефтяного сырья. Помимо гидродесульфуризации, для удаления серосодержащих соединений используют безводородные методы, такие как биодесульфуризация, адсорбция, экстракция, окислительное обессеривание (ОДС). Среди этих способов, благодаря своей эффективности и мягким условиям проведения, последний является наиболее многообещающим: его можно проводить на традиционном нефтеперерабатывающем оборудовании в сочетании с индустриальным процессом гидродесульфуризации. В результате окислительного обессеривания происходит увеличение полярности и молекулярной массы серосодержащих веществ, что способствует их удалению, такими методами как экстракция и адсорбция. Окислителями могут быть: пероксид водорода, органические пероксиды, кислород, озон. Среди них, пероксид водорода является наиболее перспективным благодаря высокой активности, экологичности и доступности. В настоящее время, в процессе ОДС используют катализаторы, содержащие индивидуальные и смешанные оксиды, а также соли переходных металлов в высоких степенях окисления. Особый интерес вызывают ионные жидкости, содержащие указанные соединения: путем направленного подбора компонентов катион-анионных пар они могут применяться в процессе десульфуризации как экстрагенты или катализаторы.

Будут представлены результаты работы нашей лаборатории молекулярно-организованных каталитических систем, которая в последние годы активно занимается синтезом катализаторов для указанного процесса на основе иммобилизованных на минеральных носителях металлсодержащих ионных жидкостей с активными центрами и в анионной, и в катионной части. Кроме того, совместно с коллегами из Института химии ДВО РАН и Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе РАН, нами получены интересные данные о каталитических свойствах гетерогенных композиций на основе смешанных оксидов переходных металлов, полученных нетрадиционными способами – плазменного электроокисления и лазерного электродиспергирования, а также пути повышения их эффективности с использованием цвиттер-ионного соединения.



**Биоразлагаемые полимеры: разнообразие, свойства, применение**

Бояндин А.Н.<sup>1,2</sup>

*1 – Институт биофизики СО РАН, Красноярск*

*2 – СибГУ им. М.Ф. Решетнева, Красноярск  
araneus@mail.ru*

Биоразлагаемые (также используются термины «биоразрушаемые», или «биодegradуемые») полимеры – это полимеры с регулируемым сроком эксплуатации, самопроизвольно разрушающиеся в результате естественных микробиологических (и сопутствующих химических) процессов. Особенностью химического строения биоразлагаемых полимеров является гетероцепное строение и наличие гидролизуемых микроорганизмами связей (сложноэфирных, амидных, простых эфирных, гликозидных) в полимерных цепях. Разрушение таких полимеров сопровождается образованием естественных продуктов, зависящим от исходного состава, таких как углекислый газ, вода, в некоторых случаях – молекулярный азот и неорганические соли. Применение биоразлагаемых полимеров вместо традиционных в производстве упаковки и других изделий для краткосрочного применения (например, предметов личной гигиены) является одним из наиболее очевидных решений проблемы загрязнения окружающей среды полимерными отходами.

Выделяют три группы биоразрушаемых полимеров по возобновляемости и способам использования исходного сырья.

К первой группе относят биоразлагаемые пластики из природного сырья. Их полимерная цепь образуется живыми организмами, без участия человека или в ходе биотехнологических процессов. Задачи их производства сводятся к выделению таких полимеров из биосырья с возможной модификацией их структуры без сборки полимерной цепи. Представители этой группы – биополимеры на основе модифицированных крахмала или целлюлозы, а также семейство полиэфиров гидроксикарбоновых кислот с общим названием полигидроксиалканоаты (ПГА), которые образуются биотехнологически.

Такие природные полимеры, как крахмал или целлюлоза, в первичном виде не обладают термопластичными свойствами и не могут быть переработаны соответствующими методами. Для этого их подвергают химической модификации, которая включает этерификацию свободных гидроксильных групп и (реже) сополимеризацию с другими мономерами [1]. Напротив, изменение свойств бактериальных ПГА достигается на этапе их биотехнологического получения, при культивировании соответствующих бактерий-продуцентов [2]. Подбором продуцента, регулированием параметров культивирования, добавлением дополнительных питательных субстратов можно получать полимеры с различным соотношением мономерных звеньев (например, 3-гидроксипропириата и 4-гидроксипропириата, 3-гидроксипропириата и 3-гидроксибутирата). Это определяет физико-механические свойства ПГА, в том числе их прочность и эластичность, температуру плавления.

В качестве еще одной группы можно выделить биоразлагаемые пластики из природного сырья. В этом случае в ходе биологического процесса образуется мономер, а сборка полимера осуществляется химическим путем. Наиболее известный пример – полимолочная кислота, или полилактид (ПЛ), производство которой включает сбраживание углеводсодержащих отходов микроорганизмами или с помощью их

ферментов с образованием молочной кислоты, и ее последующую полимеризацию. Стереоконфигурация мономеров молочной кислоты и их соотношение в полимере влияет на его кристалличность: при содержании более 93% L-молочной кислоты ПЛ является полукристаллическим, тогда как ПЛ, содержащий 50-93% этого изомера, аморфен [2]. Механические свойства PLA могут значительно варьироваться, начиная от мягких эластичных материалов и заканчивая жесткими высокопрочными материалами.

Третьей группой являются биоразлагаемые пластики из ископаемого сырья. Это полностью синтетические материалы, получаемые традиционными методами нефтехимической промышленности из углеводородного сырья, однако способные в силу своих структурных особенностей подвергаться биodeградации. Это, в частности, полибутиленадипаты, полибутиленсукцинаты, поливиниловый спирт, поликапролактоны, полигликолевая кислота (полигликолид), другие гетероцепные полимеры, полученные с введением нестойких к гидролизу сополимеров [3].

Для улучшения потребительских свойств (повышения прочности и влагостойкости, снижения газопроницаемости, и др.) биоразлагаемых полимеров используется их армирование (растительными волокнами, органомодифицированными силикатами, углеродными нанотрубками), получение смесей (например, смеси ПГА с ПЛ показывают значительное увеличение ударной вязкости без ущерба для оптической прозрачности), получение сополимеров (так, сополимеры поли-L-лактид-со-ε-капролактон и полиуретан-со-ε-капролактон демонстрируют поведение с памятью формы).

В условиях пластикового загрязнения в природе возможна эволюция микроорганизмов с изменением их ферментов и приобретением способности расщеплять ранее не биodeградируемые полимеры. Так, в 2016 году из почвы вблизи завода по производству широко распространенного синтетического полимера полиэтилентерефталата (ПЭТ, ПЭТФ) был выделен штамм бактерии *Ideonella sakaiensis*, способный к гидролизу ПЭТ на соответствующие мономеры – терефталевую кислоту и этиленгликоль, с последующей их утилизацией [4]. Были выделены два новых фермента этого пути. Первый из них, ПЭТаза, представляет собой сильно измененный фермент кутиназу, относящуюся к группе эстераз и расщепляющую растительный воск – кутин. ПЭТаза осуществляет первый этап гидролиза ПЭТ, до моногидроксиэтилового эфира терефталевой кислоты. Второй фермент, МЭТаза расщепляет промежуточный эфир до терефталевой кислоты и этиленгликоля, дальнейшие превращения которых известны. Наряду с ПЭТ, эти микроорганизмы способны перерабатывать полиэтиленфуран-2,5-дикарбоксилат – полимер, превосходящий ПЭТ по ряду потребительских свойств, основной мономер которого (фуран-2,5-дикарбоновая кислота) может быть получен переработкой растительных углеводов. Это открытие фактически расширяет как спектр полимеров второй группы (синтезируемых из мономеров природного происхождения), так и возобновляемого сырья для их получения.

#### Литература:

- [1] Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р., Глоба А.И. Технология биоразлагаемых полимерных материалов : учеб.-метод. пособие... – Минск: БГТУ, 2014. – 105 с.
- [2] Naser A.Z., Deiab I., Darras V.M. // RSC Adv., 2021, 11, 17151.
- [3] Biodegradable Polymers. Eds. Ghanbarzadeh B., Almasi H. – 2013. – DOI: 10.5772/56230.
- [4] Yoshida S., Hiraga K., Takehana T., Taniguchi I., Yamaji H., Maeda Y., Toyohara K., Miyamoto K., Kimura Y., Oda K. // Science, 2016, 351, 1196 – 1199.

## Разработка методов получения и выделения сверхчистого водорода из углеводородного сырья

Чесноков В.В.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*E-mail: chesn@catalysis.ru*

Хотя водород является очень распространенным на нашей планете элементом, его молекула недоступна на Земле в изолированном виде. Получение водорода возможно из богатых водородом молекул, например, воды или углеводородов. Известно несколько способов получения водорода. Традиционные методы получения водорода имеют свои недостатки. Электролиз воды – процесс дорогостоящий. Водород, полученный газификацией угля и паровой конверсией, требует очистки от оксидов углерода, которые являются ядами для катализаторов гидрирования и катализаторов в топливных элементах. Расходы на очистку получаемого водорода повышают его стоимость.

Разрабатываются также другие способы получения водорода, такие как паровой риформинг глюкозы, паровой риформинг метанола, парциальное окисление спиртов. Ведутся работы по фотокаталитическим методам получения водорода из биомассы и воды. Но внедрение этих технологий в промышленность ограничивается высокими энергетическими затратами и образованием большого количества побочных продуктов.

В последние годы появляется все больше работ, посвященных высокотемпературному пиролизу метана без доступа кислорода. Для достижения высоких скоростей реакции и значительных степеней превращения метана в отсутствие катализатора требуются температуры 1000–1200 °С и выше. Такие высокие рабочие температуры необходимы, так как молекула метана обладает симметричной молекулярной структурой и прочными С–Н связями. Для снижения температуры реакции были разработаны различные неметаллические катализаторы, представляющие собой, как правило, углеродные материалы. Основная идея в этом подходе заключается в превращении углеводородов в водород и полезные углеродсодержащие вещества или материалы посредством их прямого пиролиза метана на водород и углерод. Неучастие кислорода в процессе, предотвращает образование CO<sub>2</sub>, но при этом происходит образование большого количества твердого углерода, для которого должно быть применение. В настоящее время такой рынок невелик по сравнению с рынком энергии.

Расшифрованный механизм карбидного цикла разложения углеводородов на углерод и водород позволяет получать углерод, который отлагается в виде углеродных наноматериалов. Раскрытие этого механизма открывает перспективы создания процесса получения водорода, в котором вместо обычной сажи происходит образование углеродных нанонитей или углеродных нанотрубок. В принципе в качестве исходного сырья можно использовать различные парафиновые и некоторые непредельные углеводороды. Однако экономически наиболее целесообразно получать водород из метана (или природного газа).

Нами разработана технология получения водорода и углеродных нановолокон из природного газа. Для достижения высоких конверсий метана разработан 70%Ni-10%Cu-10%Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор, который активно и стабильно работает при температурах 700-750 °С. С помощью электронной микроскопии и рентгенофазового анализа исследован

## ПЛ-6

генезис фазового состава катализатора, протекающий при его восстановлении в водороде. Модифицирование  $75\text{Ni}-12\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  катализатора оксидом железа приводит к образованию тройного Ni-Cu-Fe сплава. Разработанный метод получения водорода эффективно работает не только при использовании в качестве исходного сырья метана, но и природного газа. Разработана установка с вращающимся реактором для получения водорода и углеродных нановолокон из природного газа, которая позволяет проводить процесс непрерывно. Концентрация водорода на выходе из реактора превышает 70 мол. %. Выход водорода с одного грамма катализатора достигает 590 литров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 17-73-30032.

## Моделирование активных центров гетерогенных катализаторов методами квантовой химии

Шор Е.А.

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

Доклад посвящён моделированию активных центров на поверхности гетерогенных катализаторов квантово-химическим методом функционала плотности. Будут рассмотрены общие принципы построения моделей и выбора параметров расчета. В докладе сравниваются два подхода, используемые при моделировании активных центров твердых тел – периодический и кластерный. Первый подход представляет поверхность кристалла в виде тонкой 2D пленки, составленной из периодически повторяющихся фрагментов. Второй подход концентрируется на описании локального окружения активного центра и представляет твердый катализатор в виде конечного фрагмента (кластера). На примере трёх каталитически важных систем - нанокластеров платины [1], оксидов кремния (цеолитов) [2] и оксидов церия [3,4] - будут обсуждены основные группы твёрдых катализаторов – переходные металлы, оксиды металлов и неметаллов.

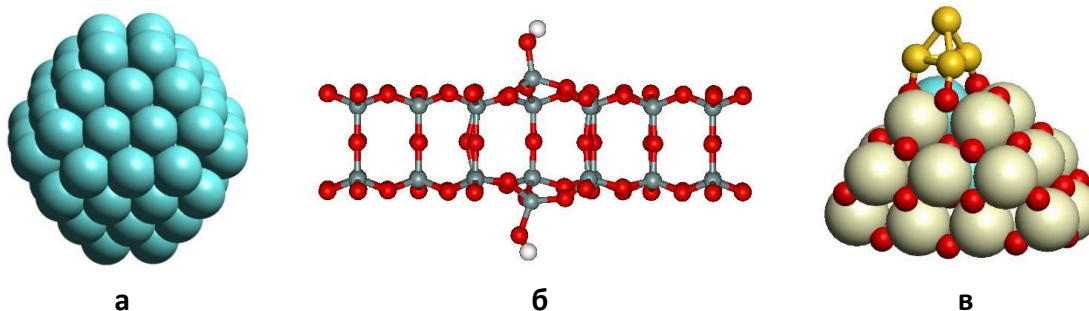


Рис.1. Модели катализаторов: а) нанокластер платины; б) оксид кремния как фрагмент стенки мезопористого материала МСМ-41; в) кластер золота Au<sub>4</sub> на наночастице оксида церия.

Информация будет полезна как тем, кто планирует проведение квантово-химических расчетов, так и изучающим расчетные данные по литературным источникам, а также всем, интересующимся моделированием в химии.

**Благодарности:** Автор благодарит своих коллег (Шора А.М., Лалетину С.С.) за помощь в подготовке доклада.

### Литература:

- [1] Laletina S.S., Mamatkulov M. et al.// J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. Is. 32. P. 17371.
- [2] Иванова-Шор Е.А., Шор А.М. и др.// Известия академии наук. Серия химическая. 2017. №. 5. С. 759.
- [3] Nasluzov V.A., Ivanova-Shor E.A. et al.// Surface science. 2019. V. 681. P. 38.
- [4] Brux A., Neyman K.M.// Catal. Lett. 2016. V. 146. P. 2053.

## **Каталитические и биокаталитические процессы переработки возобновляемого сырья в биотопливо и востребованные продукты органического синтеза**

Коваленко Г.А.

*Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия*

*E-mail: galina@catalysis.ru*

Каталитические и биокаталитические процессы переработки возобновляемого сырья в биотопливо (*биодизель*) и востребованные продукты органического синтеза (*сложные эфиры*), а также перспективы исследований в данном направлении проанализированы в лекции. В качестве возобновляемого сырья рассмотрены масличные сельскохозяйственные культуры (рапс, подсолнух), в качестве исходных реагентов для переработки – триглицериды и жирные кислоты растительных масел.

*Биодизель* представляет собой смесь метиловых (реже, этиловых) эфиров жирных кислот растительных масел (пальмового, соевого, рапсового, подсолнечного). Биодизель получают путем каталитического процесса метанолиза масла с помощью едкого кали при 65–70°C. Биокаталитический способ получения биодизеля заключается в переэтерификации триглицеридов растительного масла с участием метил/этил ацетата с помощью гетерогенного биокатализатора – иммобилизованной липазы. В отличие от химического, ферментативный процесс протекает безотходно в мягких условиях (20–40°C) с высокими значениями селективности и выходом конечных продуктов. В результате, получают не только высококачественный биодизель, но и ценные ацетат-производных глицерина (например, триацетин). Ферментативная переэтерификация триглицеридов льняного масла позволяет получить этиловые эфиры  $\omega$ 3,  $\omega$ 6-ненасыщенных жирных кислот (витамин F), используемый в косметике и в качестве кормовой добавки в животноводстве.

*Сложные эфиры жирных кислот* являются востребованными на рынке продуктами, используемыми в пищевой, косметической и других областях промышленности в качестве душистых веществ, смягчающих компонентов, эмульгаторов. Рынок ароматизаторов составляет несколько трлн. долл и имеет тенденцию расти ежегодно (на 6 %). Сложные эфиры получают в химических реакциях органического синтеза с участием кислотных катализаторов при 100–150°C. Процессы ферментативной этерификации характеризуются высокой специфичностью по отношению к субстратам – жирным кислотам и спиртам с числом атомов углерода от 4 до 18; отсутствием побочных продуктов; мягкими условиями биокатализа (20–40°C, 1 бар). Конверсия исходного реагента (жирной кислоты) достигает 90 %. В качестве гетерогенных биокатализаторов используют рекомбинантную липазу, иммобилизованную на мезопористом силикагеле или макропористом углеродном аэрогеле. При сравнении двух методов синтеза сложных эфиров – каталитического и биокаталитического, важно отметить, что преимущества ферментативного процесса заключаются не только в высокой селективности и низкой температуре, но в аппаратурном оформлении, а именно, отсутствует необходимость удалять из среды воду как продукт реакции этерификации. Важной характеристикой приготовленных в Институте катализа биокатализаторов является их высокая операционная стабильность в условиях синтеза разнообразных эфиров. В течение не менее 500 ч работы без потери активности продуктивность составила более 2 кг продукта– сложного эфира, на 1 г биокатализатора.

***In situ/operando* исследования катализаторов и каталитических реакций**

Каичев В.В.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

E-mail: vvk@catalysis.ru

В докладе описываются особенности проведения *ex situ*, *in situ* и *operando* исследований катализаторов и каталитических реакций методами рентгеновской дифракции, ИК спектроскопии, РФЭС, XANES и EXAFS. Подробно разбираются отличия этих методологий проведения исследований, преимущества каждого подхода и их недостатки. Обосновывается выбор того или иного метода для изучения конкретных каталитических систем. Возможности методов демонстрируются на примере изучения ряда практически важных реакций. В частности, приводятся примеры *in situ* исследований механизмов дегидрирования пропана и окисления спиртов на ванадий-титановых катализаторах методами ИК-спектроскопии и РФЭС [1-3]. Особое внимание уделяется возможности проведения *in situ* исследований методами РФЭС, XANES и EXAFS в международных центрах синхротронного излучения. Рассказывается о правилах доступа к установкам класса MegaScience как в Российской Федерации, так и за рубежом. Приводятся примеры *in situ* исследований природы размерного эффекта в реакции окисления СО на катализаторах Pd/TiO<sub>2</sub>, а также строения Fe-Cu-Al катализаторов окисления СО методами XANES и EXAFS [4]. Представлены результаты *operando* исследований автоколебаний в реакции окисления пропана и метана на палладиевых и никелевых катализаторах методами рентгеновской дифракции, РФЭС и масс-спектрометрии [5-7].

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект 0239-2021-0003).

**Литература:**

- [1] Kaichev V.V., Popova G.Ya., Chesalov Yu.A., Saraev A.A., Zemlyanov D.Y., Beloshapkin S.A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2014. V. 311. P. 59.
- [2] Kaichev V.V., Chesalov Yu.A., Saraev A.A., Klyushin A.Yu., Knop-Gericke A., Andrushkevich T.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2016. V. 338. P. 82.
- [3] Kaichev V.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A., Tsapina A.M. // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 19668.
- [4] Bulavchenko O.A., Vinokurov Z.S., Saraev A.A., Tsapina A.M., Trigub A.L., Gerasimov E.Yu., Gladky A.Yu., Fedorov A.V., Yakovlev V.A., Kaichev V.V. // Inorg. Chem. 2019. V. 58. P. 4842.
- [5] Kaichev V.V., Teschner D., Saraev A.A., Kosolobov S.S., Gladky A.Yu., Prosvirin I.P., Rudina N.A., Ayupov A.B., Blume R., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R., Latyshev A.V., Bukhtiyarov V.I. // J. Catal. 2016. V. 334. P. 23.
- [6] Saraev A.A., Vinokurov Z.S., Kaichev V.V., Shmakov A.N., Bukhtiyarov V.I. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 1646.
- [7] Kaichev V.V., Vinokurov Z.S., Saraev A.A. // Catal. Sci. Technol. 2021. V. 11. P. 4392.

**Производство экологически чистых топлив в России.  
Задачи и пути их решения**

Смоликов М.Д., Шкуренок В.А.

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

Приводится обзор состояния производства бензинов на Российских НПЗ и соответствие качества производимых бензинов современным требованиям, которые были определены в постановлении Правительства Российской Федерации от 27.02.2008 №118 – «Технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту» и утверждены Решением Комиссии Таможенного союза от 18 октября 2011 г. № 826 (Технический регламент таможенного – ТР ТС 013/2011).

В докладе обсуждаются варианты переработки бензиновых фракций, которые позволяют перегруппировать углеводородный состав высокооктановых продуктов, используемых на стадиях компаундирования товарного бензина, в сторону вовлечения в бензиновый пул высокооктанового риформинг-бензина с пониженным содержанием ароматических углеводородов, увеличения содержания в бензинах углеводородов изомерного строения, в том числе алкилциклопентановых углеводородов. Таким образом это позволит снизить содержание ароматических соединений, включая бензол, с обеспечением октанового числа товарного бензина на уровне 98-100 пунктов (ИМ). Приводятся современные разработки Центра новых химических технологий ИК СО РАН по катализаторам и процессам для производства компонентов современных экологически чистых бензинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890074-4) и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ – проект № 16-43-550196, РНФ – проект № 17-73-10237.





**ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

## **Устные доклады**

**УД-1 ÷ УД-35**

## Диоксид рутения, нанесенный на цеолиты, как катализатор гидрирования левулиновой кислоты

Абусуек Д.А., Никошвили Л.Ж.

*Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия*

*E-mail: abusuek@rambler.ru*

В последние года ученые все больше внимания уделяют поиску новых и экологически чистых способов производства топлива в целях снижения мировой зависимости от ископаемого ресурсов. Наиболее перспективным источником углерода представляется лигноцеллюлоза, позволяющая получать в процессе переработки множество химических соединений. Левулиновая кислота (ЛК), получаемая путем гидролиза лигноцеллюлозы, является важным сырьем для производства таких соединений, как этиллевулинаты, гамма-валеролактон (ГВЛ), 1,4-пентандиол, производные метилтетрагидрофурана, сложные эфиры валериановой кислоты и т. д. [1]. Важным процессом является преобразование ЛК в ГВЛ – вещество, используемое в качестве топливной добавки, «зеленого» растворителя, а также как сырье для получения полимеров [2]. Гидрирование ЛК до ГВЛ может осуществляться в жидкой или паровой фазе с использованием гетерогенных или гомогенных катализаторов [3].

В рамках данного исследования методом пропитки по влагоемкости были синтезированы каталитические системы на основе цеолитов: 3%Ru/HZSM-5 с кремнеземным модулем (к.м. 23 и 40), 3%Ru/H-β (к.м. 25), 3%Ru/H-Y (к.м. 30), 3%Ru/H-Mordenite (к.м. 20). Каталитические свойства синтезированных систем изучались на примере реакции гидрирования ЛК до ГВЛ в стальном реакторе ParrSeries 5000 Multiple Reactor System автоклавного типа в водной среде. В ходе исследования для 3%Ru/HZSM-5 (к.м. 40) были подобраны оптимальные условия (100°C, 1 МПа, скорость перемешивания 1000 об./мин), позволяющие достичь 98% конверсии ЛК за время реакции 60 мин. При тестировании серии цеолитных катализаторов с близкими значениями к.м. (порядка 20) в указанных оптимальных условиях наибольшее значение конверсии ЛК было получено с применением 3%Ru/H-Mordenite (75.7%) и 3%Ru/HZSM-5 (68.7%). Выход ГВЛ для остальных каталитических систем не превысил 50%. Было показано, что на скорость превращения ЛК оказывает влияние множество факторов: структура цеолита, площадь поверхности катализатора, характер распределения активной фазы (диоксида рутения) и концентрация кислотных центров различных типов.

**Благодарности:** работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-58-80008).

### Литература

- [1] Kasar G.B., Date N.S., Bhosale P.N., Rode C.V. // Energy & Fuels. 2018. V. 32. P. 6887.
- [2] Li W., Li Y., Fan G., Yang L., Li F. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2017. V. 5. P. 2282.
- [3] Tukacs J.M., Novak M., Dibo G., Mika L.T. // Catal. Sci. Technol. 2014. V. 4. P. 2908.

## Каталитическая конверсия целлобиозы в глюконовую и глюкартовую кислоты

Манаенков О.В., Кислица О.В., Раткевич Е.А., Косивцов Ю.Ю., Матвеева В.Г.  
*Тверской государственный технический университет, Тверь*  
*ovman@yandex.ru*

Исследования процессов гидролитического окисления дисахаридов являются первым шагом к разработке технологий прямой конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко использующиеся в химическом синтезе и различных областях промышленности. Глюконовая кислота широко входит в рецептуру множества пищевых, фармацевтических и гигиенических продуктов; используется в текстильной и металлургической промышленности; находит применение в строительных технологиях [1]. Глюкартовая кислота является продуктом более глубокого окисления глюкозы, и так же является важным соединением с широкими перспективами использования в пищевой промышленности, медицине, в производстве моющих средств и пр. Согласно данным аналитического портала Reports and Data [2], к 2027 году мировой рынок глюкартовой кислоты достигнет 1,46 млрд. долларов США. В настоящее время глюкартовую кислоту получают путем химического окисления глюкозы – неселективного, дорогостоящего и небезопасного, с точки зрения экологии, процесса с использованием азотной кислоты в качестве окислителя [3]. Таким образом, актуальность поиска новых способов синтеза глюконовой и глюкартовой кислот из дешёвого и доступного сырья является очевидной.

В данной работе приводятся результаты исследования процесса гидролитического окисления целлобиозы (4-(β-глюкозидо)-глюкозы) в присутствии гетерогенного Pt-содержащего катализатора на основе мезопористой матрицы сверхсшитого полистирола (СПС). Для синтеза катализатора использовали фракцию СПС с размерами частиц 45 – 63 мкм. Высушенный полимер пропитывали по влагоёмкости раствором расчётного количества  $H_2[PtCl]_6$  в тетрагидрофуране, высушивали при 70 °С, обрабатывали горячим (80 °С) раствором  $Na_2CO_3$ , высушивали и отмывали дистиллированной водой. Восстановление катализатора осуществляли газообразным водородом при атмосферном давлении и температуре 300 °С в течение 2 часов.

В ходе работы было исследовано влияние температуры процесса гидролитического окисления целлобиозы на степень конверсии субстрата и выход продуктов реакции. Эксперименты проводились в температурном диапазоне от 110 до 150 °С. Исходя из полученных результатов качественного и количественного характера, была предложена схема реакции конверсии целлобиозы в глюконовую и глюкартовую кислоты в условиях: целлобиоза 0,5 г; 3 % Pt/СПС MN270 0,1 г;  $H_2O$  20 мл;  $O_2$  5 бар; 3 ч (рис. 1). В ходе исследования также была оптимизирована продолжительность процесса. Было показано, что максимальный выход глюконовой кислоты составляет 21,6 % при времени реакции 1 ч. В тоже время, если целевым продуктом является глюкартовая кислота, то оптимальная продолжительность реакции – 2 ч. Выход кислоты при этом достигает 63,4 %. Синтезированный катализатор оказался стабильным в гидротермальных условиях процесса и был использован, минимум, в трёх последовательных циклах использования, без заметной потери активности.

## УД-2

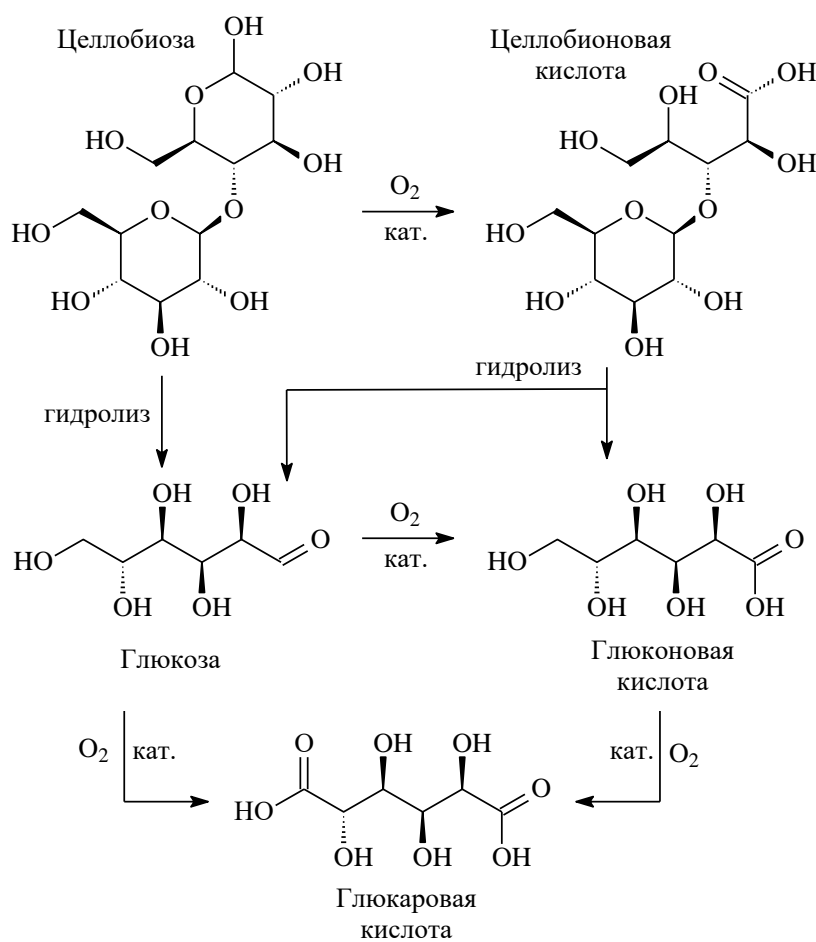


Рисунок 1. Предполагаемая схема конверсии целлобиозы в глюконовую и глюкартовую кислоты в присутствии катализатора 3 % Pt/СПС MN270.

Таким образом, в ходе работы была показана перспективность использования Pt-содержащих каталитических систем на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола в процессе гидролитического окисления целлобиозы до глюконовой и глюкартовой кислот. При температуре 145 °С, давлении  $O_2$  5 бар, весовом соотношении субстрат/катализатор 4/1 выход глюконовой и глюкартовой кислот достигает 21,6 и 63,4 %, соответственно.

Полученные результаты в перспективе могут быть использованы для создания технологии каталитической конверсии растительных полисахаридов, в первую очередь, целлюлозы, в альдоновые и альдаровые кислоты, широко используемые в химическом синтезе, пищевой, фармацевтической и других областях промышленности.

**Благодарности:** Работа поддержана грантами РФФИ (19-19-00490) и РФФИ (20-08-00079, 19-08-00414).

### Литература:

- [1] Ramachandran S., Fontanille P., Pandey A., Larroche C. // Food Technol. Biotechnol., 2006. V. 44. N 2. P. 185.
- [2] URL: <https://www.globenewswire.com/news-release/2020/08/24/2082896/0/en/Glucaric-Acid-Market-To-Reach-USD-1-46-Billion-By-2027-Reports-and-Data.html> (дата обращения: 14.08.2021).
- [3] Werpy T., Petersen G., U.S. Department of Energy. Washington, DC. 2004.

## Облагораживание жидких продуктов пиролиза в присутствии катализаторов на полимерном носителе

Дмитриева А.А.<sup>1</sup>, Степачёва А.А.<sup>2</sup>, Матвеева В.Г.<sup>1,2</sup>, Сульман М.Г.<sup>1</sup>

*1 – Тверской государственный университет, Тверь*

*2 – Тверской государственный технический университет, Тверь*

*anastasia.dm.vip@yandex.ru*

Пиролизная жидкость (био-нефть) – это многокомпонентная смесь кислородсодержащих, гетероциклических и полиароматических соединений. Высокое содержание кислорода и полиароматических соединений делают жидкие продукты пиролиза непригодными для прямого использования в качестве топлива [1, 2]. Поэтому разработка методов облагораживания жидких продуктов пиролиза привлекает внимание многих исследователей. Среди химических методов облагораживания био-нефти наиболее часто выделяют гидрокрекинг и гидроочистку [3]. Внимание исследователей фокусируется на процессах гидроочистки, так как этот способ позволяет получить наибольший выход ценных реагентов. Катализаторы на основе оксидов переходных металлов являются наиболее перспективными в процессе гидроочистки жидких продуктов пиролиза, так как проявляют высокую активность, а также отличаются дешевизной.

В данной работе приводятся результаты экспериментов по облагораживанию био-нефти, полученной в результате каталитического пиролиза опилок сосны, с использованием пропанола-2 в сверхкритическом состоянии. Состав используемой био-нефти представлен в таблице.

Таблица – Состав используемой био-нефти

Группа соединений	Соединения	Содержание*, масс. %
Фенолы	Пирокатехины	18
	Метоксифенолы	11
	Метоксиметилфенолы	9
	Метоксипропилфенолы	10
Кетоны и альдегиды	Фураноны	12
	Пираноны	7
	Метоксифенилацетальдегид	14
Углеводороды	Нафталины	7
	Дибензофуран	2
Кислоты	Метоксифенилуксусная	3
	Фенилуксусная	4
	Бензойная	3

\*Содержание компонентов рассчитано на основании хроматомасс-спектрометрического анализа в пересчете на массу жидких продуктов пиролиза

Процесс проводился в стальном шестиячеечном реакторе высокого давления Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США). Конверсия био-нефти проводилась с использованием в качестве растворителя пропанола-2. Процесс осуществлялся при следующих условиях: температура – 270 °С, парциальное давление азота – 3,0 МПа, общее давление – 10,8 МПа. Для каталитической конверсии био-нефти

были синтезированы катализаторы, содержащие оксиды никеля, кобальта и рутения, нанесенные на сверхсшитый полистирол в среде субкритической воды. Полимер был выбран в качестве носителя за счет его высокой прочности, высокой площади поверхности и термической устойчивости при температурах до 400 °С. Анализ жидкой фазы проводился с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Результаты тестирования катализаторов в конверсии био-нефти представлены на рисунке. Анализ жидкой фазы показал образование в ходе конверсии био-нефти фенолов, алифатических диолов, тетралинов и декалинов. Среди моноароматических соединений были обнаружены бензол, толуол, пропилбензол, в незначительных количествах (до 1 масс. %) ксилолы и дифенил. При этом конверсия исходных соединений био-нефти достигала значений выше 95 % после 180 минут проведения процесса.

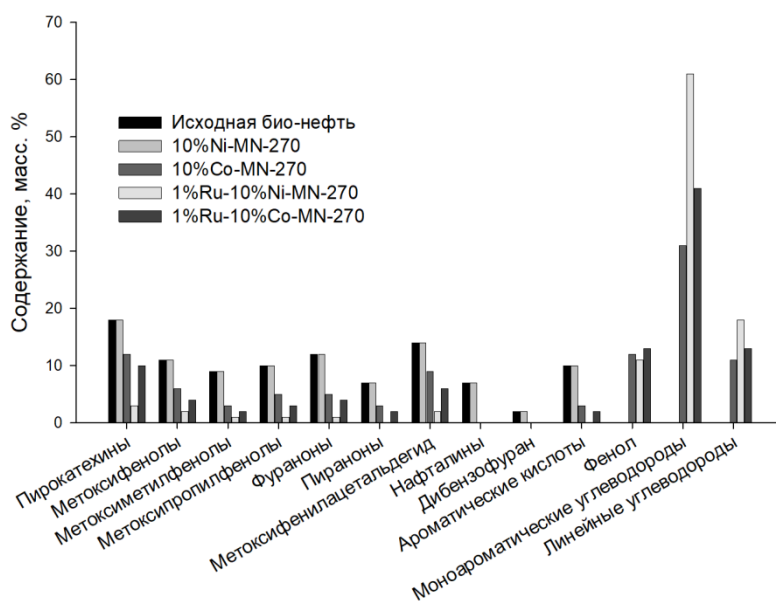


Рисунок – Влияние катализаторов на выход продуктов конверсии био-нефти

Наиболее эффективное удаление кислорода (до 80 %) и полиароматических соединений (до 100 %) наблюдалось в присутствии рутений-никелевого катализатора. Наименьшая степень удаления кислорода, а также наибольшая степень закоксованности наблюдалась в присутствии кобальтсодержащего катализатора. Добавление рутения к кобальту повышало его эффективность в конверсии био-нефти, которая, однако, была ниже, чем для никельсодержащего катализатора.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-38-70052).

#### Литература:

- [1] Z. Negahdar L., Gonzalez-Quiroga A., Otyuskaya D., Toraman H.E., Liu L., Jastrzebski J., Van Geem K.M., Marin G.B., Thybaut J.W., Weckhuysen B.M. // ACS Sustain. Chem. Eng. 2016. Vol. 4. P. 4974.
- [2] Bridgwater A.V. // Biomass Bioenergy. 2012. Vol. 38. P. 68.
- [3] Mortensen P.M., Grunwaldt J.-D., Jensen P.A., Knudsen K.G., Jensen A.D. // Appl. Catal. A: Gen. 2011. Vol. 407. No. 1. P. 1.

**Возможность применения ультразвука для повышения активности катализатора Ru/СПС MN 100, используемого в процессе гидрирования ксилозы и лактозы**

Григорьев М.Е., Манаенков О.В.

*Тверской государственный технический университет, Тверь*

*E-mail: GE.Max2015@yandex.ru*

Общеизвестно, что большинство моносахаридов, как и многие углеводы, применяются для получения широкого спектра органических веществ, и прежде всего многоатомных спиртов – полиолов, используемых во многих отраслях промышленности. Многоатомные спирты получают путем каталитического гидрирования водных растворов углеводов [1 – 6]. Так, например, из маннозы получают манит, из ксилозы ксилит, из целлобиозы сорбит и из лактозы лактит. Эти многоатомные спирты, являясь продуктами основного органического синтеза, нашли широкое применение в самых разнообразных отраслях промышленности [7 – 10]. Среди многообразных многоатомных спиртов особый интерес представляют продукты гидрирования моно- и дисахаридов. У многих из этих соединений обнаружена высокая биологическая активность, некоторые из них нашли применение в медицинской практике (ксилит, сорбит, лактит и другие). Кроме того, данные многоатомные спирты обладают широким спектром прикладных свойств, они находят применение в производстве лаков, олиф, смол, антифризов, косметике, ПАВ и т.д. Так, например, D-лактит находит применения в качестве сахарозаменителя, в медицине – в качестве пребиотика, осмотического слабительного средства, в офтальмологии для снижения глазного давления и др. С использованием ксилита получают синтетические смолы, а сорбит служит сахарозаменителем для больных сахарным диабетом, кроме того его широко используют в фармацевтике и пищевой промышленности.

Для гидрирования ксилозы и лактозы применяют различные гетерогенные катализаторы, которые не всегда обладают высокой химической стойкостью – это приводит к быстрой дезактивации катализатора и загрязнения раствора полиола ионами каталитически активного металла или продуктами разрушения носителя [11]. Это усложняет каталитический способ получения полиолов, так как требует дополнительного технологического оборудования по очистке целевого продукта, кроме того, быстрая дезактивация катализатора способствует дополнительным экономическим затратам для закупки новой партии катализатора. На сегодняшний день для процесса гидрирования ксилозы и лактозы, как и других моно- и дисахаридов, используют в основном никелевые и рутениевые каталитические системы, при этом рутениевые катализаторы более активные, чем никелевые.

Рутениевые катализаторы обладают не только высокой активностью, но и значительной стабильностью. Не смотря на это, актуальным является задача повысить активность рутениевых каталитических систем, что будет способствовать получению катализаторов с меньшим массовым содержанием рутения, который дороже, чем никель. Одним из способов повышения активности таких катализаторов является улучшение методики его приготовления, например использование ультразвука.

В работе был использован рутениевый катализатор Ru/СПС MN 100, который ранее показал высокую активность в процессе гидрирования моно- и дисахаридов и особенно ксилозы и лактозы. Модифицированный рутениевый катализатор был приготовлен

методом пропитки носителя СПС MN 100 солью рутения в комплексном растворителе. После чего был обработан гидроксидом натрия и перекисью водорода, промыт водой и высушен. Сухой катализатор подвергся термическому восстановлению водородом при атмосферном давлении. Восстановленный катализатор был использован для приготовления водной суспензии с последующей ультразвуковой обработкой, после чего был высушен и использован для проведения процесса гидрирования ксилозы и лактозы до ксилита и лактита соответственно.

Процесс гидрирования проводили при температуре 140 °С, парциальном давлении водорода 40 атм, масса катализатора 0,4 г.

При гидрировании ксилозы разность в конверсии с использованием озвученного катализатора Ru/СПС MN 100 относительно катализатора Ru/СПС MN 100 приготовленного без применения ультразвука составила около 5% (концентрация водного раствора ксилозы 0,4 моль/л). А при гидрировании лактозы до лактита разность в конверсии с использованием озвученного катализатора Ru/СПС MN 100 относительно катализатора Ru/СПС MN 100 приготовленного без применения ультразвука составила 2,3% (концентрация водного раствора лактозы 0,159 моль/л). Это свидетельствует об увеличении активности катализатора Ru/СПС MN 100 после его ультразвуковой обработки. Как видно из приведенных данных, для повышения активности катализатора Ru/СПС MN 100 может быть с успехом использована ультразвуковая обработка.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках проекта финансируемого РФФИ, номер проекта 19-08-00419.

#### **Литература:**

- [1] A. Bär // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2003. p. 34.
- [2] J. Mikkola, H. Vainio, T. Salmi, R. Sjoholm, T. Ollonqvist, J. Vayrynen. // Applied Catalysis A: General. 2000. №196. pp. 143-155.
- [3] J. Zhang, S. Wu, Y. Liu, B. Li. // Catalysis Communications. 2013. pp. 23-26.
- [4] J. Wisniak. // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. 1979. № 1. pp. 50-57.
- [5] B.W Hoffer, E. Crezee, P.R.M Mooijman, A.D van Langeveld, F. Kapteijna, J.A. Moulijna. // Catalysis Today. 2003. №79. pp. 35-41.
- [6] B. Kusserow, S. Schimpf, P. Claus. // Advanced Synthesis & Catalysis. 2003. №1-2. pp. 289-299.
- [7] Кедельбаев Б.Ш., Куатбеков А.М., Турабджанов С.М. Промотированные катализаторы жидкофазной гидрогенизации моносахаридов и ароматических соединений, Монография. Ташкент, 2011. С. 248.
- [8] Шарков В.И., Куйбина Н.И. Химия гемицеллюлоз. М.: Лес.пром., 1972. С. 440.
- [9] Надиров Н.К, Слуцкий Р.В. Каталитическое гидрирование и гидрогенолиз углеводов. М.: Химия. 1976. С. 216.
- [10] Кедельбаев Б.Ш., Куатбеков А.И., Иманкулов Н.Н. Катализатор для гидрогенолиза моносахаридов. Решение о выдаче предпатентов по заявке № 9907121-5052/2 от 05.10.99.
- [11] A. Tathod, T. Kane, E.S. Sanil, P.L. Dhepe. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2014. № 388. pp. 90-99.



## Исследование каскадного превращения цитраля в ментол на никелевых катализаторах нанесенных на цеолиты

Корешкова Д.А.<sup>1</sup>, Симакова И.Л.<sup>2</sup>

1 – Новосибирский Государственный Технический университет, Новосибирск

2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

[24.koreshkova.diana.02@mail.ru](mailto:24.koreshkova.diana.02@mail.ru); [simakova@mail.ru](mailto:simakova@mail.ru)

Терпены — широко распространенные в природе ненасыщенные углеводороды состава (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>), особенно много их содержится в эфирных маслах растений (хвойные деревья, герань, роза, лаванда, ландыш). Кроме того, терпены в больших количествах получают из отходов целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности. В связи с этим исключительно интересным представляется разработка и совершенствование новых методов переработки доступных терпенов в ценные коммерческие соединения, пользующиеся постоянным спросом, например ментол, который традиционно получают путем многостадийного синтеза из цитраля. Цитраль, один из представителей терпенов, получают как синтетическим путем, так и из натуральных источников. Больше всего цитраля содержится в эфирном масле лимонграсса (до 85%), лимонника (80%), чайного дерева (70%), лайма (8%), лимона (5%) и апельсина (менее 2%).

Большинство одностадийных превращений цитраля исследовали в реакторе периодического действия [1-6]. Установлено, что активный и селективный катализатор превращения изомеров цитраля 1,2 в ментол 8 должен обладать бифункциональными свойствами, обеспечивающими как циклизацию промежуточного цитронеллаля 3, так и гидрирование изопулегола 7 в ментол 8 одновременно (Рис. 1). Превращение цитраля в ментол исследовали на бета-цеолитных катализаторах модифицированных различными благородными металлами (Pd, Ru, Rh, Ir, Pt) при 100°C и давлении водорода 1,0 МПа с использованием толуола в качестве растворителя. Выход ментолов, уменьшался в следующем порядке: Pd>Ir>>Ru, при этом в присутствии Rh/Beta и Pt/Beta образования ментолов не наблюдали [5]. Вместе с тем, было показано, что Pt/Beta проявляет весьма высокую активность в гидрировании, приводя к образованию цитронеллола 4 [5]. Кроме того, на Pt и Rh, нанесенных на бета-цеолит, образовывалось большое количество продуктов дегидратации 9-11 [5]. Анализ литературы показывает, что катализаторы на основе никеля [1] и меди [6] значительно дешевле и доступнее катализаторов, синтезированных на основе благородных металлов, и могут проявлять весьма высокую активность в данной реакции.

Таким образом, целью работы является изучение каталитической активности никелевых катализаторов, нанесенных на различные цеолиты: H-Beta-38 (соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 38), H-USY (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30), H-Y (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30) в каскадной реакции гидрирования цитраля в ментол.

В ходе работы был выполнен анализ литературы, благодаря которому получены данные, необходимые для последующего проведения экспериментальной части исследования. Была разработана методика синтеза катализаторов с содержанием 5 масс. %Ni нанесенных на цеолиты, обладающих необходимой бифункциональностью, и приготовлена серия Ni катализаторов. Гидрирование раствора цитраля (Sigma Aldrich)) в циклогексане (0.86 М) проводили в автоклаве при T=70°C и pH<sub>2</sub>=10 атм в течение 4 часов. Количественный анализ продуктов реакции осуществляли методом

ГЖХ на приборе «Хромос ГХ-1000» (ПИД, ВР20), идентификацию продуктов методом хроматомасс-спектрологии на Agilent 5973N EI/PCI (VF-5ms).

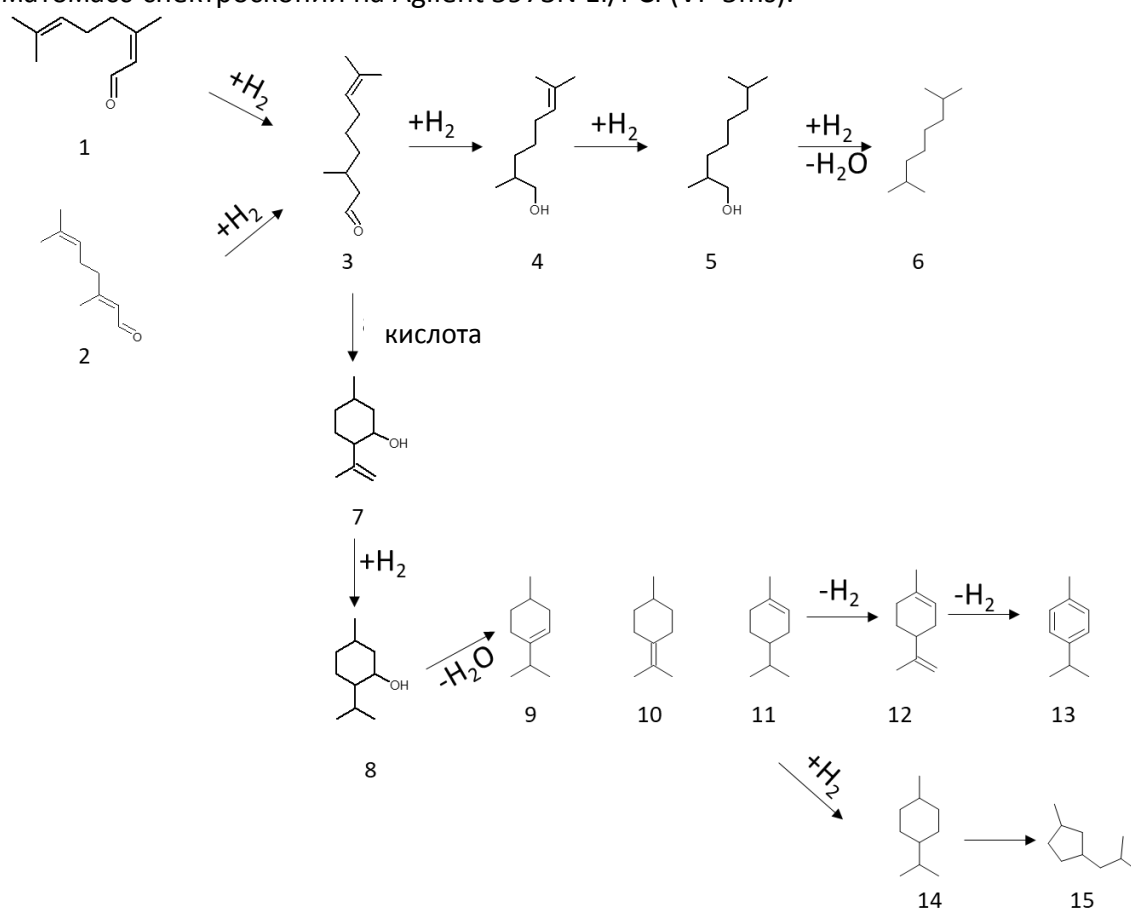


Рисунок 1 - Схема превращения цитраля в присутствии бифункционального катализатора: 1. *цис*-цитраль, 2. *транс*-цитраль, 3. цитронеллаль, 4. цитронеллол, 5. 3,7-диметил-1-октанол, 6. 3,7- демитилоктан, 7. изопулегол, 8. ментол, 9. 3-ментен, 10. *p*-4(8)-ментен, 11. 1-ментен, 12. *L*-лимонел, 13. *p*-кумол, 14. 1-метил-4-(1-метилэтил)метан, 15. 1-метил-3-(2-метилпропил)циклопентан.

В результате проведенного исследования установлено, что Ni/H-Beta-38 показывает наиболее высокую активность и селективность образования изомеров ментола, в частности целевого ментола, что свидетельствует о перспективности его дальнейшего исследования и применения в проточном реакторе.

#### 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] Mäki-Arvela P., Kumar, N., Nieminen V., Sjöholm R., Salmi T., Murzin D.Yu.// J. Catal. 2004. V. 225. P. 155-169.
- [4] Sayo N., Matsumoto T. US patent 6 342644, 2002.
- [5] Negoii A., Teinz K., Kemnitz E., Wuttke S., Parvulescu V. I., Coman S. M.// Topics Catal. 2012. V. 55(7). P. 680-687.
- [6] 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.

## Гидрирование левулиновой кислоты до гамма-валеролактона в присутствии Ru-содержащих катализаторов в водной среде

Сычев В.В.<sup>1</sup>, Барышников С.В.<sup>1</sup>, Таран О.П.<sup>1,2</sup>

1-ИХХТ СО РАН ФИЦ «КНЦ СО РАН», Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24,  
2-СФУ, Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Гамма-валеролактон (ГВЛ) - это ценное химическое соединение, которое рассматривается как платформенная молекула. ГВЛ получают из углерод-нейтральной растительной биомассы, а использование ГВЛ в качестве субстрата делает возможным получение широкого спектра ценных химических соединений, обычно получаемых из ископаемых ресурсов. ГВЛ считается перспективным растворителем, сырьем для производства биотоплива, биополимеров и находит применение в пищевой и фармацевтической промышленности [1].

Для прямого гидрирования (использование молекулярного  $H_2$ ) левулиновой кислоты (ЛК) и алкиллевулинатов (АЛ) наиболее часто используются катализаторы на основе Ru из-за относительной доступности Ru среди других металлов Pt-группы и максимальной селективности по отношению к ГВЛ [2]. В исследованиях обычно используют Ru-катализаторы с высоким содержанием активного компонента (5 мас.%), диспергированного на носителях, содержащих микропоры в своей структуре, что в жидкофазных процессах гидрирования ЛК до ГВЛ может послужить препятствием к транспорту реагентов к каталитически активным центрам и продуктов обратном направлении.

Учитывая вышеизложенное, настоящая работа направлена на разработку твердых катализаторов на основе Ru (0.5 - 3 мас.% Ru), нанесенного на мезопористый графитоподобный углеродный материал (УМ) Сибунит-4, и каталитическом исследовании процесса прямого гидрирование ЛК и АЛ до ГВЛ с применением синтезированных катализаторов.

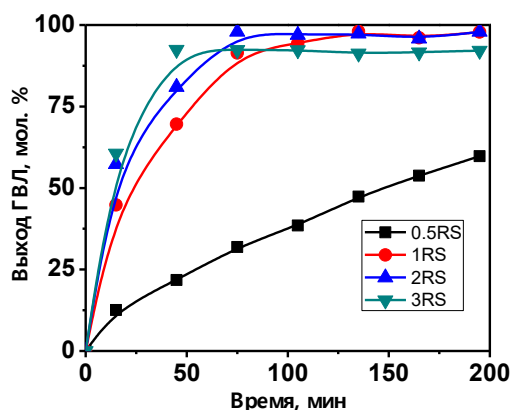
Серия рутениевых катализаторов различающихся содержанием активного компонента (0.5 - 3 мас.%), текстурными и кислотными свойствами были приготовлены методом пропитки по влагоемкости [2,3] с использованием исходных и окисленных углеродных носителей и исследованы методами ПЭМ, адсорбции  $N_2$ , РФЭС,  $pH_{ТНЗ}$ .

Эффективность катализатора 3% Ru/C на основе углеродного материала серии Сибунит продемонстрирована в процессе гидрирования ЛК до ГВЛ. Максимально полученный выход ГВЛ составил 98 мол. %. Повышение кислотности носителя, вызванное повышением температуры окислительной обработки углеродного материала, привело к увеличению скорости реакции и снижению выхода ГВЛ за счет снижения селективности процесса при сохранении высоких значения конверсий ЛК.

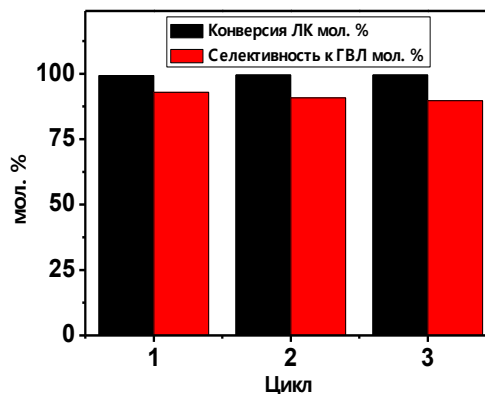
Предполагается, что повышение кислотности носителя способно ускорить скорость реакции как на стадии гидрирования кетогруппы, так и на стадии внутримолекулярной лактонизации [4]. Изучение влияния содержания рутения на процесс прямого гидрирования ЛК до ГВЛ показало, что при увеличении содержания Ru от 0,5 до 2 мас. % происходит увеличение конверсии ЛК (с 61 до 99 мол.%) и выхода ГВЛ (с 60 до 98 мол.%). Дальнейшее увеличение содержания Ru до 3 мас.% привело к падению выхода ГВЛ до 92 мол.% (рис. 1).

Повторные каталитические испытания показали, что полученные рутениевые катализаторы на основе мезопористого графитоподобного материала Сибунит-4

стабильны в водной среде и сохраняют каталитическую активность после 3 циклов при 160 °С в течение 3 ч (рис. 2).



**Рис. 1.** Сравнении серии катализаторов в процессе прямого гидрирования ЛК до ГВЛ. Условия проведения процесса: 2.5 г ЛК, 50 мл H<sub>2</sub>O, 0.125 г кат., 160°С, 195 мин.



**Рис. 2.** Повторные испытания рутениевого катализатора на основе УМ Сибунит-4. Условия проведения процесса: 2.5 г ЛК, 0.125 г кат., 160°С, 195 мин.

#### Благодарности:

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 20-03-00636).

#### Литература:

1. Alonso, D.M., Wettstein S.G., Dumesic, J.A. Green Chem. 15 (2013) 584.
2. Minh, D.P., et al., Applied Catalysis B: Environ. 73 (2007) 236.
3. Taran, O.P., et al. Catalysis in Industry. 5 (2013) 164.
4. Galletti, A.M.R., et al. Green Chemistry 14 (2012): 688.

## Фотокатализаторы $\text{CuS}/\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{S}$ для получения водорода из серосодержащих растворов

Потапенко К.О.<sup>1,2</sup>, Куренкова А.Ю.<sup>1</sup>, Козлова Е.А.<sup>1</sup>

1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 – *Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

*E-mail potapenko@catalysis.ru*

Преобразование энергии солнечного света является актуальной темой для исследователей по всему миру вследствие экологической чистоты и ресурсоемкости солнечной энергии. Одним из наиболее перспективных направлений является фотокаталитическое выделение водорода с использованием компонентов биомассы в качестве субстрата под действием излучения видимого диапазона [1].

Фотокатализаторы на основе  $\text{CdS}$  являются перспективными материалами благодаря подходящей зонной структуры для проведения целевого процесса. Однако, в растворе  $\text{H}_2\text{S}$  данные катализаторы подвергаются фотокоррозии, что приводит к уменьшению активности и стабильности сульфида кадмия.

Целью данной работы является создание активных материалов на основе твердых растворов сульфидов кадмия и марганца, выявление корреляций между физико-химическими свойствами и активностью материалов. В данной работе была получена серия образцов  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{S}$  ( $x=0.05; 0.1; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$ ) методом прямого осаждения водорастворимых неорганических солей марганца и кадмия сульфидом натрия с применением гидротермальной обработки при  $120^\circ\text{C}$  [2]. Наиболее высокую активность на уровне  $0.4$  мкмоль  $\text{мин}^{-1}$  проявил образец состава  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{S}$ . На поверхность данного фотокатализатора были нанесены частицы  $\text{CuS}$  методом ионного обмена между нитратом меди и сульфатом натрия.

Фотокатализатор  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{S}$  был охарактеризован методом рентгенофазового анализа. Было показано, что предложенный метод синтеза приводит к формированию твердого раствора сульфида кадмия и марганца, рассчитанный параметр  $x$  соотносится с теоретическими данными и равен  $0.35$ . Средний размер кристаллита и параметр решетки для  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{S}$  были равны  $5.2$  нм и  $5.77$  Å соответственно.

Активность фотокатализаторов была исследована в процессе фотокаталитического выделения водорода из водного раствора  $0.1$  М  $\text{Na}_2\text{S}/0.1$  М  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  при облучении видимым светом ( $450$  нм). На рисунке 1 представлены результаты кинетических экспериментов. Можно заметить, что осаждение  $1$  мас. %  $\text{CuS}$  снижает начальную активность  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{S}$ . Затем, с увеличением содержания  $\text{CuS}$  до  $5$  мас.%, скорость выделения водорода резко возрастает и достигает значения  $1.1$  мкмоль  $\text{мин}^{-1}$ . Далее увеличение содержания сульфида меди приводит к снижению активности фотокатализатора, что объясняется следующими факторами: осаждение  $\text{CuS}$  на поверхность фотокатализатора способствует подавлению рекомбинации электрон-дырочных пар, однако, при большом содержании  $\text{CuS}$  происходит уменьшение активных центров абсорбции излучения фотокатализатором  $\text{Cd}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{S}$ .

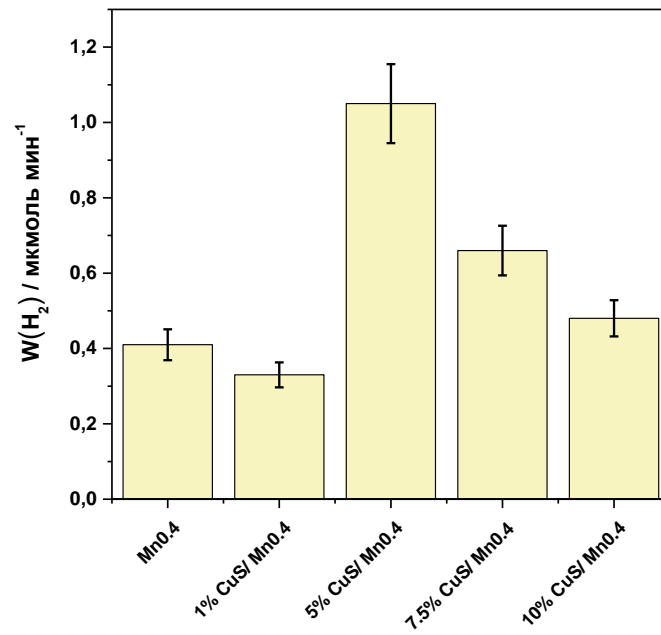


Рис. 1 - Зависимость скорости фотокаталитического выделения водорода от массовой доли нанесенного CuS на поверхность  $Cd_{0.6}Mn_{0.4}S$  (Mn<sub>0.4</sub>).

**Благодарности:**

Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ МД-79.2020.3.

**Литература:**

- [1] Козлова Е.А., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2017. Т. 86. №.9 С. 870-906.  
[2] Potapenko K.O., Kurenkova A.Y., Bukhtiyarov A.V., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Kozlova E.A.. // Nanomaterials. 2021. V.11. N2. 355:1-16.

## Гидроочистка дизельного топлива (ДТ) с учетом дезактивации катализатора: подходы к математическому моделированию процесса

Бессонова Н.В., Решетников С.И.  
Институт катализа СО РАН, Новосибирск  
E-mail: [bessonovanatala42@gmail.com](mailto:bessonovanatala42@gmail.com)

Процесс гидроочистки дизельного топлива (ДТ) в настоящее время является широко распространенным в промышленности для удаления из состава ДТ, прежде всего, соединений серы. Актуальность этого процесса обусловлена тем, что в последние годы ужесточились требования к составу дизельного топлива, которые предполагают получение ультранизкосернистых продуктов. Согласно стандарту Евро-5, содержание серы в составе ДТ не должно превышать 10 ppm [1].

Проблема заключается в том, что в процессе эксплуатации активность катализатора снижается в результате его дезактивации. Для поддержания активности катализатора на уровне, необходимом для обеспечения требуемой остаточной концентрации серы, постоянно повышается температура процесса гидроочистки. При повышении температуры растёт активность катализатора, но катализатор начинает дезактивироваться быстрее. Решить эту проблему можно с помощью такого инструмента, как математическое моделирование. Целью данной работы является разработка модели, которая учитывает влияние технологических параметров на процесс гидроочистки, что позволит спрогнозировать оптимальные пути решений для его осуществления.

В работе рассмотрены факторы, которые оказывают воздействие на кинетические закономерности процесса гидроочистки, а также некоторые существующие на данный момент подходы к моделированию, при помощи которых можно осуществлять мониторинг процесса и рассчитать динамику повышения оптимальной температуры, компенсирующую потерю активности катализатора, что позволит получить продукт с содержанием серы < 10 ppm .

В результате проделанного исследования и на основе литературных данных была разработана модель, которая основана на разделении кинетических уравнений скорости основных реакций гидроочистки и уравнения дезактивации катализатора во времени [2]. Создана компьютерная программа в среде MathCad, позволяющая провести расчёт изменения концентрации серы по длине реактора, сделана оценка параметров математической модели на основе описания лабораторных данных, полученных для условий, типичных для промышленного процесса гидроочистки ДТ.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21- 121011390010-7).

### Литература:

- [1] Катализаторы гидроочистки нефтяных фракций на основе гетерополисоединений Mo и W. / А.А. Пимерзин [и др.]/ Самарский государственный технический университет. – Самара, 2014. – с. 49 – 55.
- [2] Monzón A., Romeo E., Borgna A. Relationship between the kinetic parameters of different catalyst deactivation models. Chemical Engineering Journal 94 (2003) 19–28.

**Фазовые превращения и каталитическая активность  
перовскитоподобных оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  в реакции полного  
окисления метана**

Капишников А.В.<sup>1,2</sup>, Герасимов Е.Ю.<sup>1,2</sup>

*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

*2 – Новосибирский государственный университет, Новосибирск  
avl97@mail.ru*

Среди различных видов углеводородного топлива природный газ является одним из наиболее эффективных, с точки зрения энергоемкости и экологичности. Одним из основных его компонентов является метан (до 98%), сжигание которого происходит при высоких (1000°C и выше) температурах и невыгодно без использования катализаторов. В связи с этим, представляет интерес разработка эффективных и недорогих каталитических систем для проведения реакции глубокого окисления метана. К таким, в частности, могут быть отнесены перовскитоподобные оксиды  $\text{ABO}_{3\pm\delta}$ , где А – щелочноземельный металл, В – металл переходного ряда. Возможность создания широкого ряда твёрдых растворов с высоким уровнем кислородной нестехиометрии за счёт вариации катионного состава и валентных состояний переходных металлов формирует интерес к созданию и изучению новых систем данного типа. В частности, модификация манганита лантана  $\text{LaMnO}_{3\pm\delta}$ , активно используемого в реакциях глубокого окисления, может приводить к улучшению его каталитической активности.

В данной работе были получены и проанализированы данные о каталитической активности перовскитоподобных оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  ( $x = 0.4-0.6$ ,  $y = 0.2-0.6$ ) в реакции глубокого окисления метана, а также проводилось сопоставление с данными о структурно-фазовых превращениях оксидов из данного ряда. Исходные гомогенные твёрдые растворы, синтезированные методом Пекини, имели орторомбическую симметрию и были протестированы в реакции глубокого окисления метана. Исследование показало, что данные сложные оксиды достигают полной конверсии при температурах 550-600°C, что примерно на 100°C ниже, чем для незамещённого  $\text{LaMnO}_3$ . При этом, в большинстве случаев, наблюдалась сложная зависимость каталитической активности от химического состава. Увеличение содержания кальция в сложных оксидах (с  $x = 0.4$  до  $0.6$ ) не приводило к существенному росту активности, а соотношение Mn/Co влияло на неё нелинейным образом, кроме серии с  $x = 0.6$ . В целом, наиболее активными оказались образцы с большей долей марганца. Анализ методом термогравиметрии показал скачкообразную потерю массы для всех образцов в температурном диапазоне 550-650°C, которая может быть связана с выделением решёточного кислорода. При этом, методом РФА in situ в средах с низким парциальным давлением кислорода (в частности, в реакционной среде) было зафиксировано расслоение перовскитоподобных оксидов с выделением CaO и CoO на поверхность перовскитной фазы в данном температурном диапазоне.



## УД-9

Исследование каталитической активности перовскитоподобных оксидов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3\pm\delta}$  показало, что одну из ключевых ролей для реакции глубокого окисления играет содержание марганца в сложных оксидах. Выделение решёточного кислорода приводит к снижению температуры полной конверсии, однако параллельно стимулирует процессы расслоения и выделения оксидов  $\text{CoO}$  и  $\text{CaO}$ , последний из которых блокирует активную поверхность. В связи с этим, более стабильными в реакции глубокого окисления метана будут образцы с умеренным содержанием кальция ( $x = 0.4$ ).

## Синтез и исследование стабильности катализатора Pd<sub>3</sub>:Bi<sub>1</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции селективного жидкофазного окисления глюкозы в глюконовую кислоту

Санду М.П.<sup>1,2</sup>, Ковтунов М.А.<sup>1</sup>, Курзина И.А.<sup>1</sup>

1 – Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

2 – Сибирский государственный медицинский университет, Томск

mpsandu94@gmail.com

Глюконовая кислота и её производные являются важным продуктом тонкого органического синтеза, поскольку они используются в различных отраслях промышленности [1]. Основным способом получения глюконовой кислоты является микробиологический синтез, который имеет ряд трудностей при выделении и переработке целевого продукта [2]. Перспективным методом, позволяющим преодолеть трудности ферментативного катализа, является использование нанесенных катализаторов на основе палладия, промотированного висмутом [3]. Однако, необходимо синтезировать катализатор, который будет активен и стабилен в реакции окисления глюкозы. Поэтому целью данной работы стало получение катализатора Pd-Bi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и исследование его стабильности.

Катализатор со стехиометрическим составом Pd<sub>3</sub>:Bi<sub>1</sub>, нанесенный на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, был получен путем совместной диффузионной пропитки носителя уксуснокислыми растворами предшественников Pd(acac)<sub>2</sub> и Bi(ac)<sub>3</sub>. Далее избыток растворителя выпаривали, а порошок катализатора подвергали трехстадийной обработке в атмосферах аргона (500 °С), кислорода (350 °С) и водорода (500 °С). Методом ПЭМ установлено, что средний размер частиц катализатора составляет 4 нм. Исследование поверхности катализатора методом РФЛА позволило выявить, что катализатор содержит 3,5 масс.% Pd и 2,4 масс. % Bi. С помощью РФЭС-анализа поверхности свежеприготовленного катализатора установлено присутствие фаз Pd<sup>0</sup>, Pd(II)<sub>ads</sub>, Bi<sup>0</sup> и Bi(III)<sub>ads</sub>, а соотношение Pd:Bi на поверхности составило 2,12. Далее катализатор испытывали в реакции жидкофазного окисления глюкозы в глюконовую кислоту при мольном соотношении [Glu] : [Pd] = 5000 : 1, pH 9 и T = 60 °С в пяти каталитических циклах. Конверсии глюкозы (X), выход (Y) и селективность (S) по целевому продукту представлены в таблице 1.

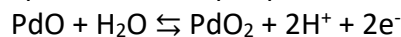
Таблица 1 – Результаты каталитического эксперимента

№ цикла	X <sub>Гл</sub> , %	Y <sub>ГлК-та</sub> , %	S <sub>ГлК-та</sub> , %
1	56,6	56,6	> 99,9
2	62,8	62,8	> 99,9
3	57,3	57,3	> 99,9
4	47,3	45,9	97,0
5	43,7	41,2	94,3

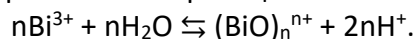
Интересно отметить, что значения конверсий, полученные во время второго и третьего каталитического цикла, превышают значения для первого реакционного цикла. В этом случае конверсия глюкозы достигала 56-63% без образования каких-либо побочных продуктов. Вероятно, улучшение каталитических свойств вызвано перегруппировкой атомов Pd и Bi в процессе каталитической реакции. В четвертом и

пятом циклах конверсия глюкозы снизилась до 47% и 44%, соответственно. Селективность по глюконовой кислоте снизилась незначительно. Единственным побочным продуктом, обнаруженным после двух последних циклов окисления, является структурный изомер глюкозы - фруктоза.

Были проведены посткаталитические исследования поверхности порошка катализатора после 1-го и 4-го каталитического цикла с помощью метода РФЭС. После 1-го катализа обнаружено появление новых фаз – Pd(IV) и BiO<sup>+</sup>, вызванных окислением Pd и гидролизом адсорбированного Bi(III) в водной среде, согласно реакциям [4, 5]:



В слабощелочной среде помимо иона BiO<sup>+</sup> может присутствовать компонент Bi(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>. Также возможно существование не только мономерных ионов и комплексов, но и полимерные частиц. Гексамерный октаэдрический комплекс [Bi<sub>6</sub>(OH)<sub>12</sub>]<sup>6+</sup> был предложен в качестве гидролитической полимерной формы иона BiO<sup>+</sup>, его равновесная реакция показана ниже: [6]



Атомное соотношение между палладием и висмутом, выявленное с помощью РФЭС после 1-го каталитического цикла составило 3,06. Такая перегруппировка атомов, когда атомов палладия, а, следовательно, активных каталитических центров на поверхности катализатора становится больше, может быть причиной улучшения каталитических свойств во втором и третьем циклах по сравнению с первым.

Исследование поверхности катализатора после 4-го катализа позволило обнаружить появление нового состояния для висмута – Bi(V). Поскольку роль висмута состоит в том, чтобы защитить активные центры палладия от окислительного отравления в процессе каталитической реакции, то появление окисленных фазовых состояний висмута приводит к снижению промотирующего эффекта.

**Благодарности:** Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности ТГУ (грант № 8.2.10.2018).

#### **Литература:**

- [1] Ramachandran S., Nair S., Larroche C., Pandey A. // Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. 2017. P. 577-599.
- [2] Comotti M., Pina C. D., Rossi M. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2006. № 251. P. 89-92.
- [3] Wenkin M., Renard C., Ruiz P., Delmon B., Devillers M. // Stud. Surf. Sci. Catal. 1997. V. 108. P. 391-398.
- [4] Mucalo M. R., Bullen C. R. // J. Mater. Sci. Lett. 2001. V. 20. P. 1853-1856.
- [5] Simões M., Baranton S., Coutanceau C. // Appl. Catal. B: Environ. 2011. V. 110. P. 40-49.
- [6] Miao Y., Yang Z., Liu X., Xu L., Ouyang L., Gu Y., Chang H., Ouyang R. // Electrochim. Acta. 2013. V. 111. P. 621-626.

## Терморастворение костры льна в среде до- и сверх-критического этанола в присутствии катализатора Ru/C

Мирошникова А.В.<sup>1,2</sup>, Казаченко А.С.<sup>1,2</sup>, Тарабанько В.Е.<sup>1</sup>, Скрипников А.М.<sup>1,2</sup>, Маляр Ю.Н.<sup>1,2</sup>, Боровкова В.С.<sup>1,2</sup>, Сычев В.В.<sup>1</sup>, Таран О.П.<sup>1,2</sup>.

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

2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск

E-mail miroshnikova35@gmail.com

Льняная костра является основным отходом (до 70 мас.%) при производстве льноволокна. Она представляет собой одревесневшие части стебля льна преимущественно в виде небольших соломок. В состав костры льна входит около 25% лигнина, 50% целлюлозы и 20% гемицеллюлоз. Лигнин в основном состоит из фенолпропановых структурных единиц, связанных С-О и С-С связями, среди которых преобладает эфирная  $\beta$ -О-4 связь. В последнее время проводится интенсивный поиск новых методов эффективной переработки лигнинов и биомассы в целом в компоненты моторных топлив и химические продукты. Одним из таких методов является термokatалитическая конверсия лигноцеллюлозной биомассы, которая включает одновременную экстракцию лигнина и его деполимеризацию.

В настоящей работе проведено сравнительное исследование процессов терморастворения костры льна в среде до- и сверхкритического этанола (225-250 °С в течение 3 часов) с целью установления влияния катализатора Ru/C и температуры процесса на конверсию лигнина, выходы и состав жидких и твердых продуктов, а также их молекулярно-массовое распределение.

В качестве бифункционального катализатора был использован нанодисперсный рутений, нанесенный на окисленный мезопористый углеродный носитель Сибунит-4<sup>®</sup>, содержащий на поверхности кислотные функциональные группы.

Этот катализатор продемонстрировал высокую эффективность термопревращения льняной костры при 225 °С в течение 3 ч. В экспериментах без катализатора в этих условиях конверсия составила 44,1 мас. %, а содержание фенольных мономеров в жидких продуктах фракционирования составляло 2,77 мас.%. Использование катализатора 3% Ru/C приводит к увеличению выхода монофенолов до 9,43 мас. % на массу лигнина в образце и повышает конверсию льняной костры до 49,8 мас. %. При этом выход целлюлозы составляет 76 мас.%. При увеличении температуры до 250 °С увеличивается содержание мономерных фенолов до 11,7 мас.% среди которых по данным ГХ-МС преобладают: пропилгваякол, пропанолсирингол, этилгваякол и гваякол.

Таким образом, каталитическое термопревращение льняной костры позволяет решить проблему утилизации отходов производства льняного волокна. При этом пропилгваякол является наиболее перспективным индивидуальным соединением, получаемым в результате деполимеризации лигнина.

### Благодарности:

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-63-47109). В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

### Литература:

[1] Kazachenko, A.S.; Miroshnikova, A.V.; Tarabanko, V.E.; Skripnikov, A.M.; Malyar, Y.N.; Borovkova, V.S.; Sychev, V.V.; Taran, O.P.//Catalysts 2021, 11, 970. <https://doi.org/10.3390/catal11080970>

## Исследование влияния технологических параметров процесса переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе на протекание основных химических реакций

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

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск  
bogdanov\_ilya@tpu.ru*

В настоящее время цеолиты все более активно используются в процессах нефтепереработки и нефтехимии, а также при переработке возобновляемого биосырья. В зависимости от типа цеолиты используют как в качестве носителей активных компонентов, так и в качестве самостоятельных катализаторов. Популярность цеолитов обусловлена их свойствами: устойчивостью к каталитическим ядам, прочностью, высокой удельной поверхностью и относительно невысокой стоимостью в сравнении с другими катализаторами, традиционно используемыми в нефтехимической отрасли.

Данная работа посвящена исследованию влияния технологических параметров процесса переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе на протекание основных химических реакций. Ранее авторами была установлена целесообразность использования рассматриваемого цеолитного катализатора для получения компонентов дизельных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами [1].

Для проведения исследования авторами была реализована переработка прямогонной дизельной фракции с использованием проточной лабораторной каталитической установки и цеолитного катализатора структурного типа ZSM-5 (марка КН-30) при варьировании технологических параметров процесса – объемной скорости подачи сырья, температуры, давления. Технологические параметры каждого эксперимента представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Технологические параметры процесса

Номер эксперимента	Температура, °С	Давление, МПа	Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>
1	350	0,35	3
2	425		
3	375		
4		0,70	
5		0,35	4

Таблица 2 – Групповой углеводородный состав и ПТФ сырья и продуктов переработки

Образец		Исходная фракция	Продукт 1	Продукт 2	Продукт 3	Продукт 4	Продукт 5
Содержание углеводородов, % мас.	Ароматические	26,6	42,7	50,4	48,6	51,2	48,5
	Нафтеновые	23,7	16,0	18,3	15,8	18,7	20,9
	Парафиновые	49,6	41,4	31,3	35,6	30,1	30,6
ПТФ, °С		-5	-56	-71	-70	-70	-70

Для исходной дизельной фракции, используемой в качестве сырья процесса переработки, а также полученных продуктов были определены групповой углеводородный состав и предельная температура фильтруемости (ПТФ) согласно [2,3]. Полученные результаты представлены в Таблице 2.

Анализируя влияние технологических параметров на состав продуктов переработки, можно видеть, что с ростом температуры процесса увеличивается содержание ароматических и нафтеновых углеводородов, причем ароматических в значительно большей степени; с ростом давления сопоставимо растет содержание ароматических и нафтеновых углеводородов в продуктах; с ростом объемной скорости подачи сырья в большей степени увеличивается содержание нафтенов.

Из полученных результатов следует, что диеновому синтезу благоприятствуют более низкие температуры, поскольку в данных реакциях наиболее активно участвуют более длинноцепочечные олефины и диолефины; в то время как реакциям перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов благоприятствуют более высокие температуры, поскольку в данных реакциях наиболее активно участвуют короткоцепочечные олефины, что и объясняет рост содержания ароматических углеводородов с ростом температуры процесса, поскольку с ростом температуры реакции крекинга идут более полно и активно.

При повышении давления, температура, необходимая для протекания реакций крекинга, снижается. При этом разрыв углеводородной цепи парафина смещается от центра молекулы к крайним атомам. Таким образом образуются две молекулы: длинноцепочечный олефин и парафиновый углерод с более короткой длиной цепи. Из длинноцепочечного олефинового углеводорода наиболее вероятен синтез нафтеновых углеводородов в ходе диеного синтеза, а из короткоцепочечных парафинов – повторный крекинг и протекание реакции перераспределения водорода в олефинах с образованием ароматических углеводородов и водорода.

При увеличении объемной скорости подачи сырья, снижается время пребывания сырья в зоне реакции, в результате чего реакции крекинга протекают менее полно, в следствие чего образуются длинноцепочечные олефины, из которых вероятнее образуются нафтеновые углеводороды и их содержание в продуктах увеличивается. В то время как содержание ароматических углеводородов, наоборот, снижается с увеличением объемной скорости подачи сырья, так как олефинов с короткой длиной цепи для интенсивного синтеза ароматических углеводородов становится недостаточно.

**Благодарности:**

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

**Литература:**

- [1] Богданов И.А., Алтынов А.А., Мартыанова Е.И., Короткова Е.И., Киргина М.В. // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23. № 9. С. 68.
- [2] Определение группового и структурно-группового составов нефтяных фракции: Методические указания к лабораторной работе для студентов химико-технологического факультета / сост. О.С. Сухинина, А.И. Левашова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2010. 22 с.
- [3] ГОСТ EN 116-2013 Топлива дизельные и печные бытовые. Метод определения предельной температуры фильтруемости – М: Стандартинформ, 2013. – 28 с.

## Селективное пероксидное окисление метана в мягких условиях в присутствии Cu(Fe)-содержащих цеолитов типа ZSM-5 для получения муравьиной кислоты и других оксигенатов

Болтенков В.В.<sup>1</sup>, Таран О.П.<sup>1,2</sup>, Яшник С.А.<sup>1</sup>, Бабушкин Д.Э.<sup>1</sup>, Пармон В.Н.<sup>1</sup>

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

*2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ, Красноярск  
vadim\_boltenkov@catalysis.ru*

Одной из важнейших задач современной фундаментальной науки является поиск экологически чистых технологий, позволяющих наиболее эффективно использовать имеющиеся источники углеводородов. Главным и наиболее распространенным источником этого типа сырья является метан [1, 2]. Главным же препятствием на пути создания перспективных процессов преобразования метана в химические соединения остается его высокая энергоемкость этого процесса [3, 4]. Вместе с тем, бактерии-метанотрофы способны окислять метан кислородом воздуха в мягких условиях с помощью ферментов метанмонооксигеназ. Применение биомиметического подхода в разработке процесса окисления метана поможет решить проблемы, связанные с высокой энергозатратностью химической трансформации молекулы CH<sub>4</sub>.

В данной работе нами было проведено исследование особенностей протекания пероксидного окисления метана в присутствии Cu(Fe)-содержащих цеолитов типа ZSM-5. В работе использовались цеолиты, приготовленные в Лаборатории экологического катализа ИК СО РАН, содержащие различные структуры меди.

Варьирование условий синтеза катализаторов позволило стабилизировать состояния катиона Cu(II) в виде изолированных ионов Cu<sup>2+</sup> и/или плоско-квадратных биядерных оксо/гидрокси комплексов меди. Активность и селективность процесса окисления метана контролируется составом катализатора и структурой его Cu-центров. Введение меди, особенно в виде Cu-структур с ELO, повышает общую активность катализатора в процессе пероксидного окисления метана при снижении удельной активности, повышается также селективность образования метанола. Уменьшение цеолитного модуля приводит к повышению эффективности использования пероксида водорода в реакции окисления метана.

Предложена схема окисления метана пероксидом водорода, включающая образование метилгидропероксида в качестве интермедиата, его последующее окисление по двум маршрутам - до метанола (с участием биядерных Cu-структур с ELO и изолированных Fe-центрах) и метиленгликоля (с участием биядерных и/или олигомерных оксо-кластеров ионов Fe(III)).

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

### Литература:

- [1] Olivos Suarez A.I., Szecsenyi A., Hensen E.J.M., Ruiz-Martinez J., Pidko E.A., Gascon J. // ACS Catal. 2016. V. 6. N. 5. P. 2965-2981.
- [2] Thauer R.K. // Angew. Chem. Int. Ed. 2010. V. 49. N. 38. P. 6712-6713.
- [3] Fox J.M. // Catal. Rev. 1993. V. 35. N. 2. P. 169-212.
- [4] Шилов А.Е., Штейман А.А. // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 4. С. 291-316.

## Электрокаталитическая модификация полисахаридов в присутствии различных окислителей в водных средах

Капаева С.Н.<sup>1</sup>, Корниенко Г.В.<sup>1</sup>, Таран О.П.<sup>1,2</sup>

1- *Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

2- *Сибирский Федеральный Университет, Красноярск*

В настоящее время полисахариды являются необходимым и интересным биополимером для народного хозяйства, так как они находятся в широкой доступности, имеют относительно невысокую стоимость и малую токсичность для окружающей среды. Полисахариды выделяются из возобновляемого растительного и животного сырья. Одним из их представителей является крахмал. Загустители, стабилизаторы, эмульгаторы, топливный этанол, а также биопластик можно производить из природного крахмала [1].

Модификацию крахмала обычно осуществляют химическим путем с использованием различных окислителей, таких как  $\text{NaClO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KIO}_4$ ,  $\text{HClO}$ . Электрокаталитическое окисление все чаще рассматривается как альтернативный и наиболее перспективный способ модификации крахмала. Электрохимические методы обладают рядом преимуществ, поскольку в них используется «экологически чистый реагент» - электрон: протекают со сравнительно высокими скоростями, контролируемыми при помощи плотности тока или потенциала, не требуют сложного оборудования и легко автоматизируются. [2].

Данная работа посвящена исследованию электрокаталитического окисления крахмала в двухкамерной разделенной ячейке на модельных анодах  $\text{Pb/PbO}_2$  и графит.

Эксперименты проводились при различных условиях электролиза. В частности, варьировались параметры, которые оказывают большое влияние на процесс окисления крахмала, такие как: pH (2,5; 7; 8,5), время электролиза (2-5 час.), плотность тока (7,5; 20; 25 и 50  $\text{mA/cm}^2$ ), материал электрода.

Анализ рентгеновской дифракции (РФА) показал, что в отличие от исходного крахмала, который содержит в своем составе как кристаллическую, так и аморфную фазу, в окисленных образцах отсутствовала кристаллическая составляющая. В тоже время в окисленных образцах отсутствовала кристаллическая составляющая. В свою очередь эти данные, косвенно свидетельствуют об окислении функциональных групп крахмала. При исследовании образцов, методами ИК-спектроскопии и гель проникающей хроматографии, получены данные о качественном наличии диальдегида крахмала. Таким образом, были найдены условия для образования альдегидных групп крахмала.

Из образцов, с наличием диальдегидных групп, были синтезированы полимерные пленки, из-за различной степени окисления крахмала, пленка имела разную структуру.

### Литература:

- Tolvanen, P., et al. Chemical Engineering Journal 154.1-3 (2009): 52-59.  
Shaarawy H. H. et al. Carbohydrate polymers. 75. 2 (2009):208-213.



## Превращение ненасыщенных жирных кислот в алканы в присутствии палладийсодержащих катализаторов

Рудь Д.В.<sup>1</sup>, Щипанская Е.О.<sup>2</sup>, Степачёва А.А.<sup>1</sup>, Матвеева В.Г.<sup>1,2</sup>, Сульман М.Г.<sup>1</sup>

1 – Тверской государственный технический университет, Тверь

2 – Тверской государственный университет, Тверь

*a.a.stepacheva@mail.ru*

Производство алканов дизельного ряда (C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>) из триглицеридов и жирных кислот считается одним из перспективных процессов получения возобновляемых видов топлива [1]. Как правило, второе поколение биодизельного топлива производится с помощью процесса (гидро)деоксигенирования, разработанного UOP/ENI EcofiningTM [2]. Другим способом получения алканов из жирных кислот является использование процессов декарбонилирования/декарбоксилирования [3]. Эти реакции характеризуются более низким потреблением водорода. Кроме того, образование водорода может происходить *in situ* с использованием таких растворителей, как вода или низкомолекулярные спирты [4].

Пути превращения жирных кислот зависят от нескольких факторов. Во-первых, это присутствие газообразного водорода. Было обнаружено, что в присутствии водорода жирные кислоты, как правило, подвергаются декарбоксилированию, в то время как декарбонилирование происходит в инертной атмосфере [5]. Вторым фактором является тип катализатора. Было показано, что использование катализаторов на основе переходных металлов ускоряет процессы (гидро)деоксигенирования [6]. Благородные металлы, напротив, катализируют реакции декарбоксилирования/декарбонилирования или гидрирования [7].

В данной работе описывается образование алканов из смеси ненасыщенных жирных кислот с использованием пропанола-2 в качестве источника водорода. В качестве катализаторов использовали Pd катализаторы, допированные переходными металлами (Zn, Ni, Cu).

В качестве субстрата использовалась смесь жирных кислот (Acros Organics, США), со следующим составом: линолевая кислота (C<sub>18:2</sub>) – 65,24 мас.%, олеиновая кислота (C<sub>18:1</sub>) – 30,02 мас. %, стеариновая кислота (C<sub>18:0</sub>) – 1,80 мас. %, пальмитиновая кислота (C<sub>16:0</sub>) – 2,94 мас. %. Процесс проводили в шестиреакторной системе серии 5000 Parr (Parr Instrument, США) с использованием пропанола-2 (Реакхим, Россия) как источника водорода, так и растворителя. Жидкую фазу анализировали с помощью газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

В процессе конверсии смеси ненасыщенных кислот с использованием пропанола-2 в качестве источника водорода были протестированы четыре катализатора: 1%-Pd/MN270, 1%-Pd-5%-Cu/MN270, 1%-Pd-5%-Zn/MN270 и 1%-Pd-5%-Ni/MN270. Тестирование катализаторов проводили при температуре 230 °С. Для всех исследованных катализаторов наблюдалось образование изопропиловых эфиров ненасыщенных и насыщенных кислот в течение первого часа процесса. Преобразование смеси кислот происходит путем этерификации линолевой и олеиновой кислот с дальнейшим гидрированием двойных связей. Затем изопропиловый эфир стеариновой кислоты подвергается декарбоксилированию с образованием н-гептадекана. Получение н-пентадекана в продуктах реакции обусловлено присутствием пальмитиновой кислоты в исходной кислотной смеси. Образование стеарилового альдегида, октадекановой

кислоты и октадекана было обнаружено в следовом количестве. Это указывает на то, что гидрирование/гидродеоксигенирование практически не происходило в присутствии исследуемых катализаторов.

Для сравнения катализаторов, использованных в этой работе, кинетические кривые образования н-гептадекана были представлены на рисунке. Видно, что допирование Pd переходными металлами приводит к увеличению скорости образования н-гептадекана. При этом добавление никеля, цинка и меди практически не влияет на максимальную концентрацию н-гептадекана в реакционной смеси и, следовательно, на максимальную селективность н-гептадекана. 1%-Pd-5%-Cu/MN270, оказался наиболее активным катализатором, обеспечивающим селективность более 99,8% в отношении декарбоксилирования. Этот катализатор более чем в 2 раза активен по сравнению с 1%-Pd/MN270.

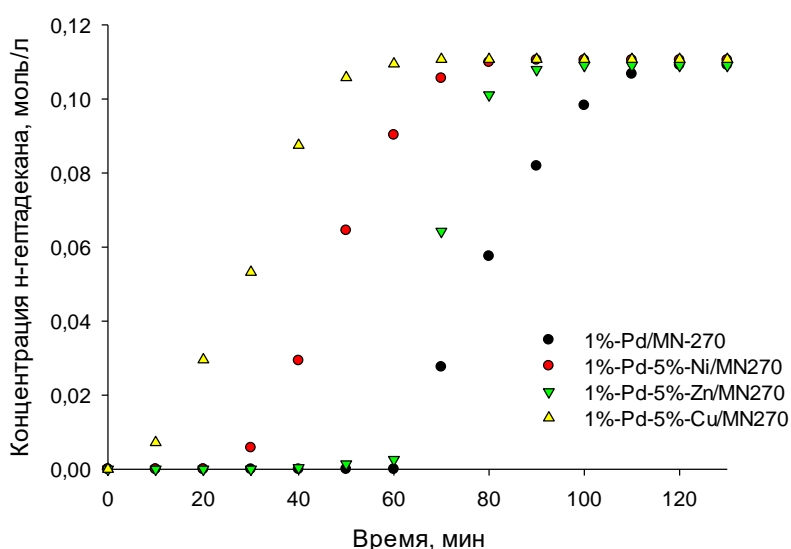


Рисунок – Кривые образования н-гептадекана для Pd-содержащих катализаторов

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант 19-08-00318).

#### Литература:

- [1] Snåre M., Kubičková I., Mäki-Arvela P., Eränen K., Murzin D.Y. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. Vol. 45. P. 5708.
- [2] Kalnes T., Marker T., Shonnard D.R. // *Int. J. Chem. Reactor. Eng.* 2007. Vol. 5. P. A48.
- [3] Immer J.G., Kelly M.J., Lamb H.H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. Vol. 375. P. 134.
- [4] Hossain M.Z., Chowdhury M.B.I., Jhavar A.K., Xu W.Z., Charpentier P.A. // *Fuel.* 2018. Vol. 212. P. 470.
- [5] Ahmadi M., Macias E.E., Jasinski J.B., Ratnasamy P., Carreon M.A. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2014. Vol. 386. P. 14.
- [6] Hollak S.A.W., Gosselink R.W., van Es D.S., Bitter J.H. // *ACS Catal.* 2013. Vol. 3. P. 2837.
- [7] Shim J.-O., Jang W.-J., Jeon K.-W., Lee D.-W., Na H.-S., Kim H.-M., Lee Y.-L., Yoo S.-Y., Jeon B.-H., Roh H.-S., Ko C. H. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. Vol. 563. P. 163.

## Наноструктурированные Ru-содержащие катализаторы для гидродеоксигенации компонентов лигнин-целлюлозной бионефти

Засыпалов Г.О., Зейналов Т.М., Рубцова М.И., Боев С.С., Глотов А.П.

РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва

E-mail: gleb.zasypalov@mail.ru

В связи с возрастающим спросом на топлива и продукты нефтехимического синтеза, ужесточением регулятивной политики по снижению углеродного следа возникает необходимость развития альтернативных способов получения энергии из возобновляемых источников [1]. Одним из вариантов решения данной проблемы может стать вовлечение в переработку растительной биомассы. Технологически эффективным способом переработки такого сырья является пиролиз, в результате которого происходит термическое разложение целлюлозы и лигнина с образованием бионефти. Однако бионефть содержит большое количество гетероатомных кислородосодержащих соединений таких как: низкомолекулярные спирты, альдегиды, кетоны, фураны и фенолы, что накладывает ограничения для ее использования в качестве топлива [2]. Среди методов удаления кислорода из бионефти, наиболее эффективным является процесс гидродеоксигенации (ГДО), в ходе которого сырьевые компоненты подвергаются гидрированию, деметоксилированию, изомеризации и, частично, крекингу (Рис. 1).

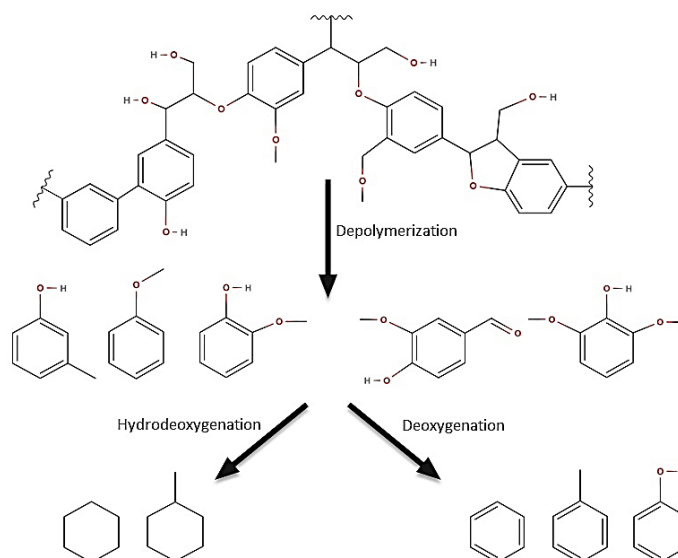


Рисунок 1. Преобразование молекулы древесного лигнина в условиях ГДО

Эффективным способом проведения гидрооблагораживания бионефти представляется жидкофазная ГДО с использованием катализаторов на основе металлов платиновой группы (Ru, Pt, Pd, Rh), в частности Ru, нанесенного на природные мезопористые алюмосиликатные нанотрубки (галлуазит, ГНТ).

Галлуазит – природный минерал, образованный путем сворачивания пластин каолина в трубки, (длина 0.5-2 нм, внутренний диаметр 12-20 нм) обладающие

отрицательно заряженной внешней поверхностью, состоящей из силанольных групп, и положительно заряженной внутренней поверхностью, состоящей из групп оксида алюминия [3]. Галлузит характеризуется сравнительно высокой удельной площадью поверхности (60-100 м<sup>2</sup>/г), ионообменной емкостью и умеренной кислотностью. Внутренняя полость галлузита может быть увеличена путем селективного вытравливания оксида алюминия минеральными кислотами. Кислотное деалюминирование галлузита является эффективным методом улучшения пропускной способности внутренней полости (за счет уменьшения толщины стенки), площади поверхности (до 200 м<sup>2</sup>/г) и силы кислотных центров (за счет формирования Si-O-Al-OH).

В работе были синтезированы два катализатора на основе нанотрубок галлузита. Первый – Ru-содержащий катализатор (Ru/ГНТ). Второй – рутениевый катализатор на основе ГНТ, обработанных 2 М раствором серной кислоты (Ru/ГНТ-М). Активность синтезированных катализаторов в гидродеоксигенации модельного сырья (гваякола) исследовали в диапазоне температур 120-180°C в автоклавах при давлении Н<sub>2</sub> 3.0 МПа.

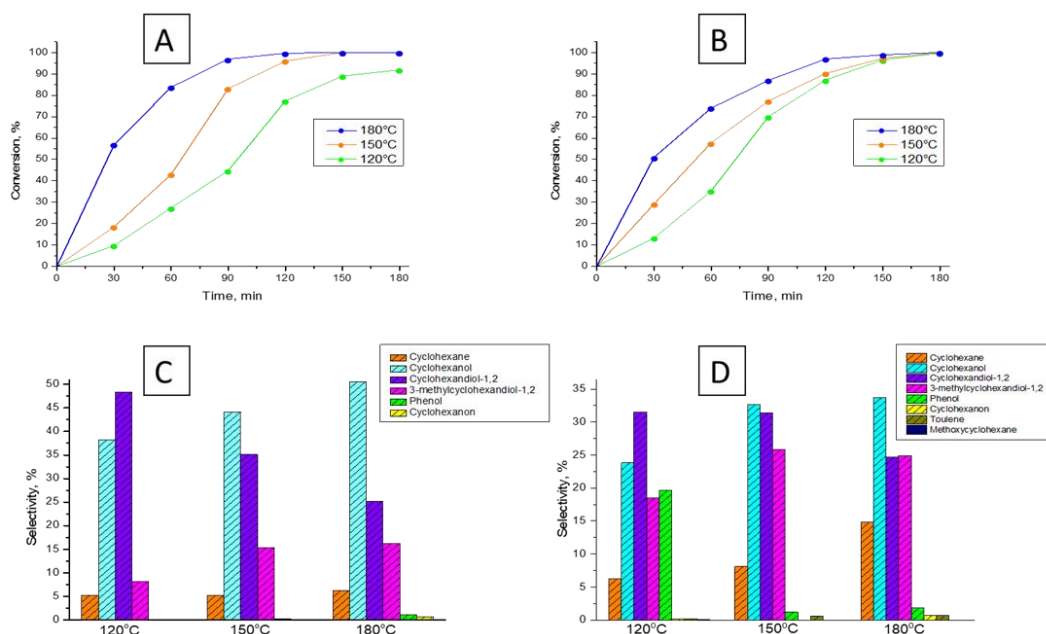


Рисунок 2. Кинетика и распределение продуктов ГДО гваякола на катализаторах Ru/ГНТ (A, C) и Ru/ГНТ-М (B, D).

Установлено, что образцы катализаторов Ru/ГНТ и Ru/ГНТ-М проявляют высокую удельную активность (TOF 368 ч<sup>-1</sup> и 399 ч<sup>-1</sup> соответственно) в ГДО гваякола. В случае катализатора Ru/ГНТ процесс протекает по маршруту прямого гидрирования с сохранением полярной группы. Основными продуктами реакции были циклогексанол и циклогександиол-1,2 (Рис. 2 (C)). При повышении температуры до 180°C гваякол превращался в циклогексанол с 50% селективностью. Количественная конверсия (100%) достигается во всем диапазоне температур при использовании катализатора Ru/ГНТ-М. При этом повышенная кислотность модифицированного галлузита привела к увеличению выхода продуктов демутоксирования и дегидратации. Селективность по циклогексану составила 14%. Повышенная селективность 3-метилциклогександиола-1,2

## УД-16

(25%) связана с большим количеством сильных кислотных центров, которые вероятно облегчают реакцию трансалкилирования.

**Благодарности:** Исследование выполнено в лаборатории функциональных алюмосиликатных наноматериалов на базе Губкинского университета (14.Z50.31.0035).

### **Литература:**

- [1] P. Mäki-Arvela and D. Y. Murzin // Catalysts. 2017. vol. 7. P. 9
- [2] Yaxuan J., Lin D., Young G., Xiaohui L. // ChemSusChem. 2019. vol. 13. P. 4181
- [3] Glotov A., Vutolkina A., Pimerzin A., Vinokurov V., Lvov Yu. // ChemSocRev. 2021. vol. 50. P. 9240

## Пиролиз древесных отходов в присутствии природных алюмосиликатов, модифицированных нитратами переходных металлов

Степачёва А.А.<sup>1</sup>, Дмитриева А.А.<sup>2</sup>, Луговой Ю.В.<sup>1</sup>, Чалов К.В.<sup>1</sup>, Косивцов Ю.Ю.<sup>1</sup>

*1-Тверской государственный технический университет, Тверь*

*2 – Тверской государственный университет, Тверь*

*a.a.stepacheva@mail.ru*

Проблема переработки лигноцеллюлозных отходов становится все более актуальной с каждым днем. Лигноцеллюлозное сырье можно рассматривать как дешевый, доступный и углероднейтральный источник для производства энергии [1]. В России ежегодно образуется более 200 миллиардов тонн древесных отходов [2]. Использование таких отходов в промышленности и сельском хозяйстве охватывает лишь 40-50 % образующегося количества. Неиспользуемые древесные отходы складываются на больших площадях и создают опасность возникновения пожара. Таким образом, разработка технологий переработки лигноцеллюлозных отходов в топливо и химические вещества с добавленной стоимостью представляет большой интерес [3].

На сегодняшний день термохимические методы являются наиболее эффективными для переработки лигноцеллюлозных отходов [4]. Пиролиз считается одним из наиболее распространенных и простых методов, позволяющих получать газообразные, жидкие и твердые продукты [5]. Технология пиролиза не требует использования органических растворителей и агрессивных реагентов, а также водорода и т.д. Оборудование, используемое в этом методе, может быть легко адаптировано в зависимости от природы исходного сырья [6].

В настоящее время использование катализаторов в пиролизе органогенного сырья является одним из перспективных направлений для увеличения качества жидких и газообразных продуктов. Катализаторы повышают эффективность процесса пиролиза, ускоряя скорость разложения исходного сырья, облегчая теплообмен и повышая селективность по отношению к целевым продуктам [7].

В данной работе изучен процесс пиролиза древесных отходов (опилок сосны) в присутствии катализаторов на основе природных глин, модифицированных оксидами переходных металлов. В качестве сырья использовалась фракция древесных опилок сосны со средним размером частиц от 0,25 до 3 мм. Состав используемого сырья: зольность – 0,36 мас. %, влажность – 3,20 мас. %, содержание целлюлозы – 52,84 мас. %, гемицеллюлозы – 7,85 мас. %, лигнина – 27,03 мас. %, экстрактивных веществ – 6,72 мас. %. В качестве компонентов катализатора использовались следующие материалы: в качестве предшественника активной фазы – нитраты металлов подгруппы железа ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), в качестве носителя для катализатора – природные глины (голубая, красная, белая глина). Катализаторы были приготовлены пропиткой по влагоемкости. Синтезированные образцы прокаливали в муфельной печи при 600 °С в течение 4 часов.

Термогравиметрическое исследование проводилось с использованием Iris TG 209 F1 NETZSCH (Netzsch Group, Германия). Нагрев образца осуществляли при постоянной скорости (10 °С/мин) в инертной атмосфере (аргон). Для анализа был выбран диапазон температур 35-600 °С. Эксперименты по пиролизу опилок сосны проводились в лабораторной установке. Процесс проводился в течение 50 минут в диапазоне температур 400-500 °С в атмосфере азота. Объем газообразных продуктов оценивался с

помощью эвдиометра. Анализ состава газовой фазы проводили с использованием аналитического комплекса на базе газовых хроматографов Crystallux 4000M и Gasochrom-2000. Анализ жидкой фазы продуктов пиролиза проводили с использованием GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Для оценки влияния катализатора на пиролиз древесных опилок сосны и выбора оптимальной каталитической системы было проведено термогравиметрическое исследование. Было обнаружено, что присутствие природных глин практически не влияет на температуры разложения основных компонентов сырья (целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина). Однако такой алюмосиликатный носитель характеризуется хорошей теплопроводностью и может способствовать передаче тепла, предотвращая образование локальных зон перегрева. Присутствие солей железа, кобальта и никеля увеличивает глубину переработки опилок сосновой древесины. Используемые нитраты металлов в основном влияют на разложение целлюлозного и лигнинового компонента древесины. Исходя из сдвига температурных пиков разложения целлюлозы и лигнина, используемые нитраты по активности можно расположить в следующем порядке  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 > \text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . На основании полученных результатов было проведено исследование процесса пиролиза сосновых опилок в присутствии катализатора на основе красной глины, импрегнированной нитратом железа.

Было оценено влияние температуры на пиролиз опилок сосновой древесины в диапазоне температур 400-500 °С. Температурная область была выбрана на основе данных термогравиметрического исследования, показавшего, что в этом диапазоне наблюдалась максимальная скорость разложения компонентов биомассы. Увеличение температуры приводит к увеличению выхода газообразных и жидких продуктов и, соответственно, наблюдается уменьшение выхода твердого остатка. Было установлено, что оптимальная температура, приводящая к высокому выходу газообразных и жидких продуктов и высокой теплотворной способности газов, составляет 400 °С. Было проведено исследование состава газообразных и жидких продуктов. Пиролизные газы в основном состоят из легких углеводородов и водорода. Кроме того, наблюдалось значительное количество оксидов углерода и смол. Пиролизная жидкость представлена кислородсодержащими соединениями, которые являются результатами разложения лигнина и гемицеллюлоз. Кроме того, в жидких продуктах наблюдалось более 60 мас. % воды.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 20-38-70052.

#### **Литература:**

- [1] Передерий С. // ЛесПромИнформ. 2013. №8 (98). С.174.
- [2] Распоряжение Правительства РФ от 25 января 2018г. № 84-р.
- [3] Serrano-Ruiz J.C., Dumesic, J.A. // Energy and Environmental Science. 2011. Vol. 4. P. 83.
- [4] Zhou C.-H., Xia X., Lin C.-X., Tong D.-S., Beltramini J. // Chemical Society Reviews. 2011. Vol. 40. P. 5588.
- [5] Butler E., Devlin G., Meier D., McDonnell K. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2011. Vol. 15. P. 4171.
- [6] Zhang J., Choi Y.S., Yoo C.G., Kim T.H., Brown R.C., Shanks B.H. // ACS Sustainable Chemical Engineering. 2015. Vol. 3. P. 293.
- [7] Huber G.W., Iborra S., Corma A. // Chemistry Reviews. 2006. Vol. 106. P. 4044.

## **Полимерные катализаторы, модифицированные оксидом кремния, для конверсии модельных соединений тяжелых нефтяных фракций**

Монжаренко М.А.<sup>1</sup>, Якубенко К.В.<sup>1</sup>, Дроздова Д.И.<sup>1</sup>, Ходанкова А.С.<sup>1</sup>, Степачёва А.А.<sup>1</sup>,  
Гавриленко А.В.<sup>1</sup>, Матвеева В.Г.<sup>1,2</sup>, Сульман М.Г.<sup>1</sup>

*1 – Тверской государственный технический университет, Тверь*

*2 – Тверской государственный университет, Тверь*

*monzharenko.rita@yandex.ru*

Конверсия тяжелых углеводородов, особенно полиароматических соединений, является одной из основных задач в нефтяной, угольной и биотопливной промышленности. Высокое содержание полиароматических углеводородов в тяжелых нефтяных фракциях делает его топливные свойства непригодными для использования в двигателях из-за высокой температуры кипения, высокой вязкости и низкого цетанового числа [1]. В настоящее время гидроконверсия является одним из подходов, широко используемых для переработки фракций сырой нефти, содержащих полиароматические и гетероциклические углеводороды, с получением легких ароматических углеводородов. Однако этот процесс характеризуется высоким потреблением водорода, что снижает целесообразность конверсии тяжелой нефти [2]. Для снижения или минимизации потребления водорода могут быть успешно использованы сверхкритические подходы. Использование сверхкритических растворителей, помимо высокой конверсии исходного сырья, приводит к снижению вязкости и плотности получаемого продукта, а также предотвращает закоксовывание катализаторов [3].

В данной работе было изучено влияние присутствия сверхкритического растворителя и водорода на каталитическую гидроконверсию модельных полиароматических соединений (антрацена и дибензотиофена). Учитывая существующие недостатки катализаторов гидрокрекинга, мы разработали новые бифункциональные системы, сочетающие высокую площадь поверхности и жесткую структуру сверхсшитых полимеров, сильную кислотность диоксида кремния и активную фазу на основе оксидов переходных металлов.

Для конверсии полиароматических соединений использовались различные спирты (пропанол-2, метанол, этанол и их смеси) в сверхкритическом состоянии. Реакция проводилась как в водородной, так и в инертной атмосфере. Эксперименты проводились в шестиячеечном реакторе Parr Series 5000 Multiple Reactor System (Parr Instrument, США) при температуре 270 °С. Жидкую фазу анализировали методом газовой хроматомасс-спектрометрии с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

Эксперименты показали, что использование сверхкритических растворителей значительно снижает расход водорода. Водород в данном случае в основном участвовал в гидрировании поли- и моноароматических соединений, образующихся при крекинге. Анализ жидкой фазы после гидрокрекинга показал преобладающее образование моноароматических соединений, таких как бензол, толуол, ксилолы. Кроме того, наблюдалось образование некоторых количеств дигидроантрацена, тетрагидроантрацена, дифенилэтана, тетралина и декалина. Анализ газовой фазы показал образование метана и этилена в присутствии кремнийсодержащих катализаторов. В случае дибензотиофена газовая фаза также содержала сероводород.



Следует отметить, что увеличение кислотности катализатора приводит к образованию большего количества моноароматических продуктов (в частности, толуола).

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 20-08-00080).

**Литература:**

- [1] Rada M.R., Rashidi A., Vafajoo L., Rashtchi M. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. Vol. 20. P. 4298 - 4303.
- [2] Álvarez P., Browning B., Jansen T., Lacroix M., Geantet C., Pitault I., Tayakout-Fayolle M. // Fuel Proc. Technol. 2019. Vol. 185. P 68-78.
- [3] Kim D.-W., Jeon P.R., Moon S., Lee C.-H. // En. Convers. Manage. 2018. Vol. 161. P. 234–242.

## Каталитическая совместная конверсия соединений биотоплив и тяжелых нефтяных фракций

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

*Тверской государственный технический университет, Тверь*

*a.a.stepacheva@mail.ru*

В настоящее время производство жидкого моторного топлива сталкивается с такими проблемами, как соответствие конечного продукта существующим международным стандартам (по содержанию серы, кислорода и азота), а также повышение эффективности существующих технологий производства топлива. Интеграция процессов производства биотоплива в существующие технологии переработки нефти является одним из перспективных направлений производства моторных топлив [1].

В последнее время все большее значение приобретает совместная переработка биогенного сырья и нефтяных фракций. Этот процесс включает крекинг, гидрирование, гидроочистку возобновляемого и минерального сырья для производства бензина, керосина [2] и дизельных углеводородов [3]. На сегодняшний день совместная переработка нефтяных фракций и биотоплива осуществляется по трем основным направлениям: 1) гидроочистка дизельного топлива и растительных масел [4]; 2) гидроочистка газойля и биойля (жидкость пиролиза или жидкие продукты гидротермальной переработки древесины) [5]; 3) гидрокрекинг вакуумного газойля и биойля [6].

В настоящее время исследования в области совместной гидрообработки нефтяных фракций и биотоплива направлены на снижение температуры процесса и расхода водорода. Для снижения затрат на процессы гидроочистки могут быть успешно применены сверхкритические растворители. Помимо снижения температуры процесса, сверхкритические жидкости могут служить донорами атомарного водорода и, таким образом, позволяют снизить потребление водорода [7].

В данной работе мы описываем возможность совместной переработки биотоплива и тяжелых нефтяных фракций в среде сверхкритических растворителей. Были изучены процессы совместного крекинга парафинов и жирных кислот, полиароматических и гетероциклических соединений нефти и фенольных компонентов био-нефти. Процесс проводили в присутствии катализаторов, содержащих переходные металлы, синтезированных гидротермальным осаждением на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола [8]. Использовались различные растворители (пропанол-2, метанол, гексан, бензол и их смеси) в сверхкритических условиях. Жидкую фазу анализировали методом газовой хроматомасс-спектрометрии с использованием газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония), оснащенного хроматографической колонкой HP-1MS длиной 30 м, диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм.

Было обнаружено, что синтезированные катализаторы 10%Ni/СПС и 1%Ru-10%Ni/СПС в целом проявляют активность на 10-15% выше по сравнению с катализатором 10%Ni/SiO<sub>2</sub>, полученным методом пропитки, что можно объяснить более высокой площадью поверхности и большей доступностью активных центров для предложенных каталитических систем. Добавление рутения к никелю также приводит к увеличению активности катализатора, в среднем на 20-30%. Использование сверхкритического растворителя предотвращает отравление катализаторов серой и ее

соединениями за счет быстрой диффузии продуктов конверсии серосодержащих соединений, а также окислительно-восстановительных процессов, происходящих на поверхности металлосодержащей фазы. Кроме того применение сверхкритического растворителя значительно снижает процесс коксообразования на поверхности катализатора.

Также отмечено, что использование сверхкритического растворителя значительно ускоряет процесс конверсии сырья и приводит к увеличению содержания легкой фракции жидких углеводородов (C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub> и гомологов бензола). При этом использование спиртов в сверхкритическом состоянии способствует протеканию процессов гидрирования.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 19-79-10061).

**Литература:**

- [1] Wu L., Wang Y., Zheng L., Wang P., Han X. // *Energy Convers. Manage.* 2019. Vol. 197. P. 111901.
- [2] Primo A., Garcia H. // *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43 (22). P. 7548.
- [3] Tay S.Y., Rozali N.E.M., Wan Alwi S.R., Ho W.S., Manan Z.A., Klemes J.J. // *Chem. Eng. Trans.* 2020. Vol. 78. P. 25.
- [4] Chen J., Farooqi H., Fairbridge C. // *En. Fuels.* 2013. Vol. 27. P. 3306.
- [5] Chen S.-Y., Nishi M., Mochizuki T., Takagi H., Takatsuki A., Roschat W., Toba M., Yoshimura Y. // *Catalysts.* 2018/. Vol. 8 (59). P. 1.
- [6] Al-Sabawi M., Chen J., Ng S. // *En. Fuels.* 2012. Vol. 26. P. 5355.
- [7] Dickinson J.G., Poberezny J.T., Savage P.E. // *Appl. Catal. B: Envir.* 2012. Vol. 123–124. P. 357.
- [8] Stepacheva A.A., Matveeva V.G., Sulman M.G., Sulman E.M. // *Chem. Eng. Trans.* 2019. Vol. 76. P. 985.

# Исследование сульфидных катализаторов на основе V-содержащих гетерополисоединений молибдена в реакции гидродесульфуризации

Тимошкина В.В., Юдинцев С.В., Пимерзин Ал.А., Веревкин С.П.  
Самарский Государственный Технический Университет, Россия, Самара  
timoshkina.vv@samgtu.ru

Гидропроцессы являются одними из наиболее важных в современной нефтеперерабатывающей промышленности. Они позволяют удалять нежелательные, например, серосодержащие соединения из нефтяных фракций и повышать качество товарных продуктов. В связи с ужесточением экологических требований, предъявляемых к моторным топливам, необходимо постоянно оптимизировать существующие технологии гидрооблагораживания, и наиболее эффективным направлением оптимизации является совершенствование применяемых катализаторов.

Классический катализатор гидроочистки включает в свой состав металлы Co(Ni) и Mo(W), нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На эффективность катализаторов может оказывать влияние большое количество различных факторов: тип носителя, вид и содержание основного активного компонента, наличие промоторов и модификаторов, хелатирующие добавки, способ приготовления, условия активации и др. [1] Использование гетерополисоединений (ГПС) Mo(W) на этапе синтеза в качестве источников активных металлов – один из эффективных способов оптимизировать состав и характеристики активной фазы, за счет увеличения степени промотирования и дисперсность [2]. ГПС Mo и W сохраняют на поверхности носителя регулярную структуру и могут включать атомы различных элементов.

По данным опубликованных исследований, добавление небольших количеств ванадия в состав катализаторов гидропроцессов увеличивает их активность [3], поэтому целью данного исследования является изучение катализаторов, приготовленных с использованием в качестве предшественников активной фазы гетерополиоксидов (ГПК) структуры Кеггина на основе Mo, содержащих от 1 до 6 атомов V в своем составе (H<sub>3+x</sub>PMo<sub>12-x</sub>V<sub>x</sub>O<sub>40</sub>; x=0-6). ГПК смешанного состава синтезировали согласно [4]. Структуру полученных ГПК подтверждали методом ИК-спектроскопии.

Для проведения каталитических испытаний была приготовлена серия из шести V-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов и Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатора сравнения. Катализаторы синтезировали методом пропитки алюмооксидного носителя по влагоемкости растворами ГПК. Общее содержание металлов на катализаторе принималось постоянным. Мольное отношение V:Mo в составе синтезированных прекурсоров варьировали в диапазоне от 0:12 до 6:6 (табл. 1).

Таблица 1

Содержание металлов в составе исследуемых катализаторов

Содержание, %мас.	Катализатор						
	MoV-0	MoV-1	MoV-2	MoV-3	MoV-4	MoV-5	MoV-6
- MoO <sub>3</sub>	14,0	13,5	12,7	11,8	11,1	10,1	9,1
- V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	0,8	1,6	2,0	3,5	4,2	5,7

Активность образцов в реакции гидродесульфуризации (ГДС) дибензотиофена (ДБТ) определяли на лабораторной проточной установке. Условия проведения испытаний: температура 320-340°C, давление 3,0 МПа, ОСПС = 4,5-9,0 ч-1, H<sub>2</sub>/сырье = 600 нл/л.

Сырье: смесь ДБТ (0,86 % мас.) и нафталина (3 % мас.) в толуоле. Состав продуктов реакции анализировали хроматографически. Активность катализаторов в реакциях гидрогенолиза модельных соединений оценивали по величине константы скорости реакции (рис.1).

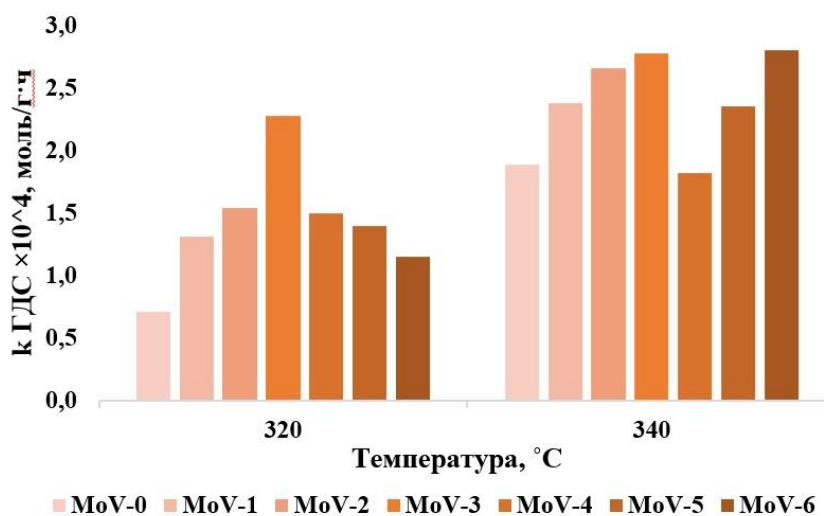


Рис. 1. Константа скорости реакции ГДС ДБТ при Т=320-340 °С.

Согласно экспериментальным данным, применение VMo-ГПК в качестве предшественников активной фазы положительно сказывается на активности катализаторов. При добавлении V в состав Mo-катализаторов гидроочистки, каталитическая активность увеличивается, достигая максимального значения при мольном соотношении V:Mo = 3:9 в молекуле прекурсора, образец MoV-3. Дальнейшее увеличение количества V отрицательно сказывается на степени превращения ДБТ. Образец сравнения, полученный без V, обладал более низкой активностью, чем модифицированные аналоги.

Полученные результаты подтверждают высокую эффективность ГПС в качестве прекурсоров сульфидной фазы катализаторов. Применение ГПС смешанного состава на основе Mo и V положительно влияет на активность в реакции ГДС ДБТ.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации, постановление № 220, грант 14.Z50.31.0038

#### Литература:

- [1] X. Weng et al., // Ind. Eng. Chem. Res. 2020.V. 59, №49, P. 21261–21274.
- [2] Томина Н. Н., Никульшин П. А., Максимов Н. М. и др. // Катализ в промышленности. 2014. №. 5. С. 49–55.
- [3] Puello-Polo E., Pájaro Y., Márquez E. // Catalysts. 2020. V. 10. №8. P. 1–19.
- [4] Tsigdinos G. A., Hallada C. J.// Inorg. Chem. 1968. V. 7. №3. P. 437–441.

## Синтез глицеринкарбоната из глицерина и диметилкарбоната в присутствии сильноосновных анионообменных смол Dowex

Швыдко А.В.<sup>1,2</sup>, Приходько С.А.<sup>2</sup>, Тимофеева М.Н.<sup>1,2</sup>

1 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

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

E-mail alina.schwydcko.98@mail.ru

Глицеринкарбонат – это ценный продукт химической промышленности многофункционального использования: высокополярный растворитель, электролит для литий-ионных аккумуляторов, эмульгатор в косметических препаратах, детергент в твёрдых моющих средствах и др. В настоящее время существует несколько технологий получения глицеринкарбоната, основанных на использовании в качестве реагентов мочевины, диоксид и оксид углерода, алкил- и диалкилкарбонаты и глицерин. Диметилкарбонат (II) является наиболее привлекательным реагентом, позволяющим в результате реакции с глицерином (I) получать глицеринкарбонат (IV) в мягких условиях (рис. 1).

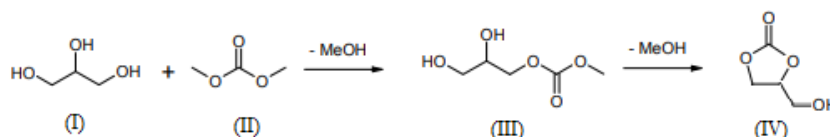


Рис. 1. Реакция синтеза глицеринкарбоната из глицерина и диметилкарбоната

В данной работе изучена возможность применения в качестве катализаторов реакции синтеза (IV) из (I) и (II) коммерчески доступных сильноосновных стирол-дивинилбензолных анионитов гелевого типа Dowex 1×2, Dowex 1×4 и Dowex 1×8 в -ОН форме с разной степенью сшивки полистирольной матрицы (содержание дивинилбензола 2, 4 и 8 масс.%). Эти материалы имеют повышенную стойкость к органическим соединениям и рабочую температуру до 120 °С. Реакция была изучена при 90-105 °С, мольных отношения (II)/(I) и катализатор/(I) равных 2 и 0.1 г, соответственно.

Было показано, что в присутствии анионитов Dowex в -ОН форме основными продуктами реакции были 3-метокси-1,2-пропандиол (III) и (IV). Конверсия (I) и выход (IV) зависели от степени сшивки анионита и снижались с её увеличением в ряду (рис. 2):

Dowex 1×2(OH) > Dowex 1×4(OH) > Dowex 1×8(OH)

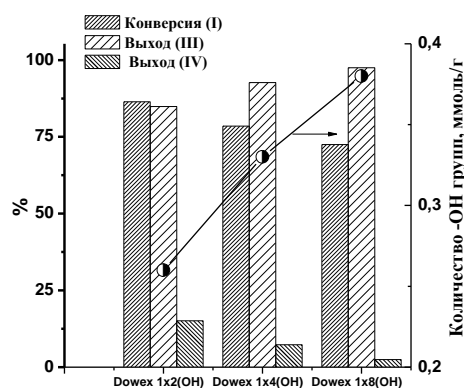


Рис. 2. Корреляция между количеством –ОН групп и каталитическими свойствами Dowex материалов

## УД-21

Этот ряд находится в обратной зависимости от порядка изменения количества -ОН групп в образцах (рис. 2), что связано с влиянием на скорость реакции не только количества, но и доступности основных центров для реагентов. Максимальная конверсия глицерина (95 %) и селективность по глицеринкарбонату (45.5 %) наблюдалась в присутствии Dowex 1×2(ОН) при 105 °С за 5 ч реакции (рис. 2). Сделано предположение, что высокая скорость Dowex 1×2(ОН) с низкой степенью сшивки обусловлена наличием в его структуре более крупных пор по сравнению с другими анионитами. Это утверждение подтверждалось с тем фактом, что после прокаливании смолы при 140 °С в течение 30 минут конверсия (I) и выход (IV) снижаются с 90.0 до 67.3 % и 21.0 и 14.8 %, соответственно.

Продемонстрированы преимущества изученных систем по сравнению с макропористыми анионитами гелевого типа Amberlyst A26(ОН) и Amberjet 4400(ОН), описанными в литературе (таблица 1).

Таблица 1. Сравнение каталитических свойств ионообменных смол

Катализатор	(II)/(I) (моль/моль)	Т/Время (°С/ч)	Конверсия (I), (%)	Выход (IV), (%)
Dowex 1×2(ОН)	2/1	105/5	95	43
Dowex 1×2(ОН)	5/1	60/1.5	37	18
Amberlyst A26(ОН) [1]	5/1	60/1.5	16.9	5.9
Amberjet 4400(ОН) [1]	5/1	45/1.5	14.2	5.6

### 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] Ochoa-Gómez J.R., Gómez-Jiménez-Aberasturi O., Ramírez-López, C., Belsué, M. // Org. Process Res. Dev. 2012. V. 16. P. 389-399

**Влияние кислотности и количества ванадия на каталитические свойства  $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$  гетерополиоксидов в одностадийном процессе гидролиза-окисления крахмала в муравьиную кислоту**

Громов Н.В.<sup>1,2</sup>, Лукоянов И.А.<sup>1,2</sup>, Медведева Т.Б.<sup>1</sup>,  
Панченко В.Н.<sup>1,2</sup>, Пармон В.Н.<sup>2</sup>, Тимофеева М.Н.<sup>1,2</sup>

1 – Новосибирский Государственный Технический Университет, Новосибирск

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

E-mail [ivan\\_lukoyanov95@mail.ru](mailto:ivan_lukoyanov95@mail.ru)

В настоящее время значительное внимание уделяется разработке новых, эффективных и экологически безопасных способов получения из растительной биомассы муравьиной кислоты (FA), широко используемой в сельском хозяйстве, медицинской, пищевой, текстильной и химической промышленности. В последнее время её также рассматривают как дешёвую и безопасную альтернативу водороду. Одностадийный процесс гидролиза-окисления растительных полисахаридов (целлюлоза, крахмал и др.) является одним из перспективных методов производства FA («one-pot» процесс). Молибдованадиевые гетерополиоксиды (ГПК) благодаря наличию кислотно-основных и окислительно-восстановительных центров представляют значительный интерес как бифункциональные катализаторы для этого процесса.

В данной работе были изучены каталитические свойства ГПК  $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$  ( $PMo_{12-x}V_x$ ) ( $x = 1, 2, 4, 5$  и  $8$ ) в реакции гидролиза-окисления растительного полисахарида картофельного крахмала в FA (схема 1) для установления факторов, позволяющих регулировать активность и селективность процесса в их присутствии.

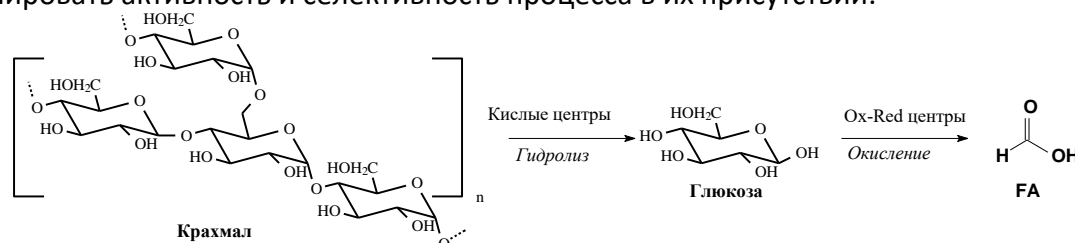


Схема 1 - Одностадийный процесс гидролиза-окисления крахмала в FA

ГПК  $PMo_{12-x}V_x$  были получены механохимической активацией смеси  $V_2O_5$  и  $MoO_3$ , взятой в стехиометрическом соотношении для получения ГПК требуемого состава, с последующим добавлением воды и требуемого количества  $H_3PO_4$  [1]. Состав и структура  $PMo_{12-x}V_x$  подтверждены комплексом физико-химических методов. Каталитические свойства  $PMo_{12-x}V_x$  были изучены в автоклаве в гидротермальных условиях при концентрации крахмала 10 г/л, 120-150 °С, давлении воздуха 2-5 МПа в течение 7 ч. В ходе реакции отбирались пробы и анализировался состав реакционных смесей методами ВЭЖХ и ЯМР.

Согласно полученным данным в присутствии всех изученных  $PMo_{12-x}V_x$  в реакционной массе небольших количествах были обнаружены уксусная кислота (до 4 мол.%), формальдегид (метиленгликоль) (до 2 мол. %) и янтарная кислота (до 1 мол. %). Глюкоза и FA были основными продуктами реакции. Максимальное содержание глюкозы в реакционной массе наблюдается в первые 0.5 ч, затем ее количество начинает снижаться благодаря ее кислотно-основным и окислительно-



восстановительным превращениям в FA. Показано, что выход глюкозы зависел от химического состава  $\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x$  и снижался в ряду:



Этот ряд коррелирует с порядком изменения силы кислотных центров (РА – протонное сродство) (рис. 1А). Скорость образования глюкозы возрастает с увеличением РА.

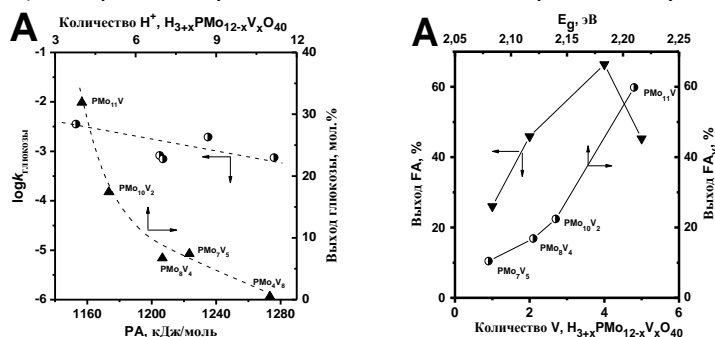


Рисунок 1 - (А) Корреляции «Количество  $\text{H}^+$  -  $\log K_{\text{глюкоза}}$  и «РА – Выход глюкозы за 0.15 ч»; (Б) Корреляции «выход муравьиной кислоты за 2 ч - количество атомов ванадия в гетерополианионе» и « $E_g$  - выход глюкозы, нормированный на количество атомов ванадия в гетерополианионе»

Выход FA также зависел от химического состава  $\text{PMo}_{12-x}\text{V}_x$ , что связано с изменением структуры активного центра и его электронного состояния ( $E_g$ ) (рис. 1Б). Максимальный выход FA 67% наблюдался в присутствии  $\text{PMo}_8\text{V}_4$  при 120 °С, давлении воздуха 2 МПа за 2 ч.

В присутствии  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  изучено влияние условий реакции выход FA. Показано, что выход FA не зависит от температуры реакции, при этом скорость ее образования возрастает с увеличением температуры. Повышение давления с 2 до 5 МПа не влияет на скорость реакции. однако низкое давление 1 МПа приводит к снижению скорости реакции. Увеличение концентрации кислоты  $\text{PMo}_{10}\text{V}_2$  с 5 до 40 мМ при постоянном  $\text{pH} = 1.5$  приводит к увеличению выхода FA с 43 до 63 мол.%. Таким образом, оптимальные условия одностадийного гидролиза-окисления крахмала для получения высокого выхода FA – концентрация катализатора 40 мМ, концентрация крахмала 10 г/л температура реакции 120°C и давление воздуха 20 атм.

В целом, мягкие условия проведения одностадийного процесса, дающие возможность получать FA с высоким выходом позволяют рассматривать молибдованадиевые ГПК как перспективные бифункциональные материалы для данной реакции.

#### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 20-03-00263 и 20-43-540018)

#### Литература:

[1] Molchanov V.V., Maksimov G.M., Gojдин V.V., Kulikov S.M., Kulikova O.M., Kozhevnikov I.V., Bujanov R.A., Maksimovskaja R.I., Pljasova L.M., Lapina O.B.// Process for preparing heteropolyacids. 1997. RU 2 076 071 C1

## Каталитическая конверсия глицерина в золькеталь в присутствии фожазита: Влияние кислотных и текстурных факторов

Аркадьева А.И.<sup>1</sup>, Токтарев А.В.<sup>1</sup>, Панченко В.Н.<sup>1,2</sup>, Тимофеева М.Н.<sup>1,2</sup>

1 – Новосибирский Государственный Технический Университет, Новосибирск

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск

E-mail [aaarkadyeva@gmail.com](mailto:aaarkadyeva@gmail.com)

В последнее время все больше внимания уделяется использованию биосырья для производства различных добавок к дизельным топливам и бензину. Оксигенаты, получаемые по реакции ацетализации глицерина с ацетоном (рис. 1), помогают улучшить качество топлива, при этом, не изменяя его основные свойства.

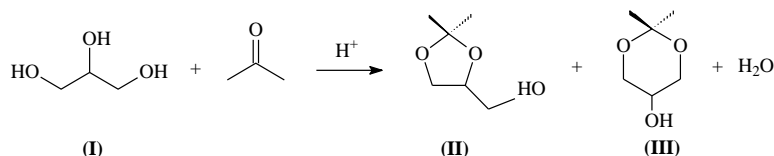


Рис. 1. Реакция ацетализации глицерина с ацетоном

Реакция может протекать как в присутствии гомогенных, так и гетерогенных катализаторов [1]. Однако, из-за проблем отделения гомогенных катализаторов от реакционной массы и последующего их использования, все больше внимания уделяется разработке гетерогенных катализаторов. В данной работе изучены каталитические свойства фожазита (цеолитная топология FAU) с цеолитными модулями (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 14.9 и 97.0 в реакции синтеза золькеталья (II) из глицерина (I) и ацетона (рис. 1) для установления факторов, позволяющих регулировать активность и селективность процесса в их присутствии.

Каталитические свойства цеолитов были изучены при 50 °С, мольном отношении ацетон/глицерин 2.5 в присутствии 1.7 масс.% катализатора (в расчете на глицерин). Для гомогенизации системы в раствор добавляли небольшое количество метанола (1 мл MeOH на 1 г глицерина). Присутствие метанола в реакционной смеси не оказывало существенного влияния на скорость реакции и выход золькеталья, в отличие от воды, которая резко тормозила процесс. Было установлено, что в присутствии всех исследуемых материалов реакция протекает гетерогенно. На это указывал тот факт, что после удаления катализатора реакция не протекала. Основными продуктами реакции были золькеталь с пятичленным циклом (II) и кеталь с шестичленным циклом (III) (табл. 1). Максимальная селективность по (III) наблюдается в начале реакции, а затем она снижается из-за его изомеризации в (II), что согласуется с механизмом реакции.

Таблица 1. Сравнение каталитических свойств фожазита

Катализатор (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	РА (кДж/моль)	Время (мин)	Конверсия (I) (%)	Селективность, (%)	
				(II)	(III)
фожазит (14.9)	1167	10	29.2	86.6	13.4
		90	47.2	93.3	6.7
фожазит (97.0)	1205	10	43.9	88.4	11.6
		90	59.4	94.1	5.9
		120	61.3	94.6	5.4

Показано, что с увеличением цеолитного модуля в результате деалюминирования цеолитного каркаса фожазита скорость реакции и выход (II) растет. Это не согласуется с данными ИК спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулы-зонда, согласно которым изменение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  с 14.9 до 97 сопровождается снижением силы и количества брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) с 1167 до 1205 кДж/моль и с 11.6 до 8.1 мкмоль/г, соответственно. Улучшение каталитических свойств связано с изменением текстурных характеристик, влияющих на доступность реагентов к активным центрам. Увеличение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  с 14.9 до 97 приводит к росту величины удельной поверхности с 858 до 1032 м<sup>2</sup>/г и доли внешней поверхности ( $S_{\text{внеш}}/S_{\text{БЭТ}}$ ) с 0.078 до 0.12.

Изменение скорости реакции и выхода (II) также может быть объяснено влиянием процесса адсорбции глицерина на фожазит. Исследование этого процесса показали, величина адсорбции глицерина снижается с ростом цеолитного модуля. С увеличением величины адсорбции конверсия глицерина и выход золькетала снижаются, что может быть связано с блокировкой активного центра образующимися интермедиатами.

**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] Correa I., Faria R. P. V., Rodrigues A. E. // Sustain. Chem. 2021. V. 2. P. 286-324

## Выделение и исследование физико-химических свойств водорастворимых гемицеллюлоз осины

Боровкова В.С.<sup>1,2</sup>, Маляр Ю.Н.<sup>1,2</sup>, Судакова И.Г.<sup>1</sup>, Чудина А.И.<sup>1</sup>

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

2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск  
[bing0015@mail.ru](mailto:bing0015@mail.ru)

Древесная биомасса является практически неисчерпаемым возобновляемым природным ресурсом. Существующие в настоящее время процессы химической переработки древесины направлены на трансформацию в целевые продукты преимущественно целлюлозы, при этом гемицеллюлоза и лигнин остаются в качестве крупнотоннажного отхода, эффективные методы утилизации которых пока отсутствуют [1].

Гемицеллюлозы (ГЦ), являясь разветвленными полисахаридами нерегулярного строения, в зависимости от типа используемого сырья и способа извлечения могут применяться в различных видах производства, фармакологии, пищевой промышленности и других [2]. Несмотря на многообразие возможных способов выделения ГЦ, одним из перспективных является метод окислительной делигнификации в среде «уксусная кислота – вода – перекись водорода», позволяющий добиться высокого выхода и чистоты продукта [3, 4].

В настоящей работе в качестве исходного сырья использовалась воздушно-сухая древесина осины (*Populus tremula*) средней ствольной части (фракция  $\leq 2,5$  мм). Несмотря на то, что осина является одним из широко распространенных лиственных деревьев и активно перерабатывается лесной и лесо-химической промышленностями, состав и свойства ГЦ осины практически не исследованы. На основании предыдущих работ, посвященных процессу делигнификации различных видов древесины, были выбраны условия процесса - начальная концентрация  $\text{CH}_3\text{COOH}$  25 % масс.,  $\text{H}_2\text{O}_2$  4 % масс., гидромодуль 15,  $t = 70 - 100$  °С,  $T = 1 - 4$  часа) [3, 4].

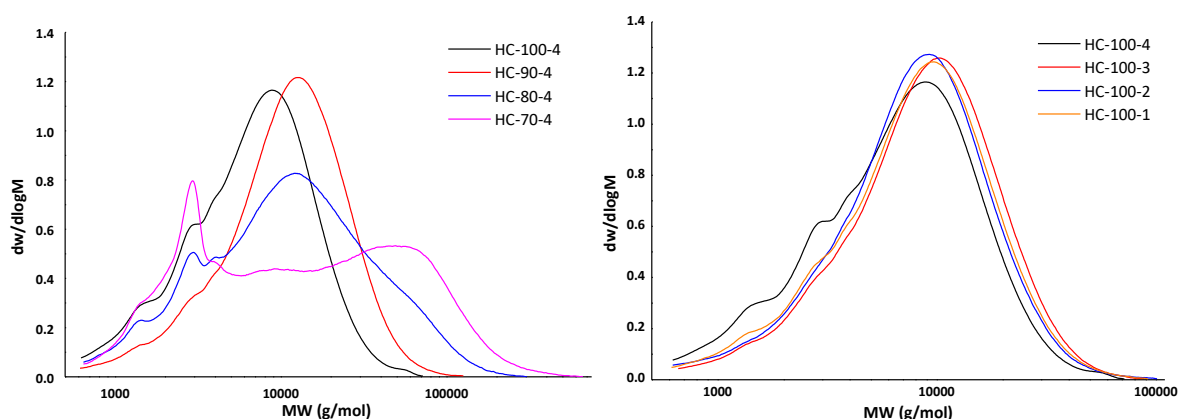
В результате процесса делигнификации было установлено (табл. 1), что при повышении температуры с 70 до 100 °С выход ГЦ значительно возрастает с 0,68 до 9,68 % масс.. При увеличении продолжительности процесса от 1 до 4 часа при 100 °С выход основного продукта так же увеличивается.

**Таблица 1.** Влияние температуры и продолжительности процесса окислительной некаталитической делигнификации на выход гемицеллюлоз.

Шифр	Температура процесса, °С	Продолжительность процесса, ч	Выход, % масс
НС-100-4	100	4	9,68
НС-90-4	90	4	4,79
НС-80-4	80	4	1,81
НС-70-4	70	4	0,68
НС-100-3	100	3	7,08
НС-100-2	100	2	6,30
НС-100-1	100	1	4,92

Методом гель-проникающей хроматографии установлено влияние условий процесса делигнификации на молекулярно-массовое распределение ГЦ. С повышением температуры процесса (70 – 100 °С) изменяется профиль кривой молекулярно-массового распределения (рис. 1). При 70 °С ГЦ представляют собой смесь низкомолекулярных и высокомолекулярных полисахаридов, с увеличением продолжительности процесса до 90 – 100 °С образцы становятся более однородными. Это объясняется более эффективным протеканием процесса разрыва связей «гемицеллюлоза – лигнин» при повышенных температурах.

Увеличение продолжительности процесса с 1 до 4 ч при 100 °С незначительно влияет на молекулярно-массовое распределение.



**Рисунок 1.** Кривые молекулярно-массового распределения гемицеллюлоз древесины осины.

Состав и структура полученных ГЦ определялись физико-химическими методами, такими как газовая хроматография, ИК-спектроскопия, 2D-ЯМР-спектроскопия и термогравиметрический анализ.

**Благодарности:** Авторы выражают признательность сотрудникам ИХХТ СО РАН г. Красноярск, задействованным в данной работе. В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-70256.

#### 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] Пен Р.З. Катализируемая делигнификация древесины пероксидом водорода и пероксикислотами (обзор) / Р.З. Пен, Н.В. Каретникова // *Химия растительного сырья*. 2005. №3. С. 61-73.
- [4] Sudakova I.G. Optimization of Aspen Wood Delignification by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with Sulfuric Acid Catalyst / I.G. Sudakova, N.V. Garyntseva, O.V. Yatsenkova, B.N. Kuznetsov // *Journal of Siberian Federal University*. 2013. V.6. № 1. P.76-84.

## Влияние массопереноса и кислотного предгидролиза на окислительную переработку костры льна (*linum usitatissimum*) в ванилин и целлюлозу

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

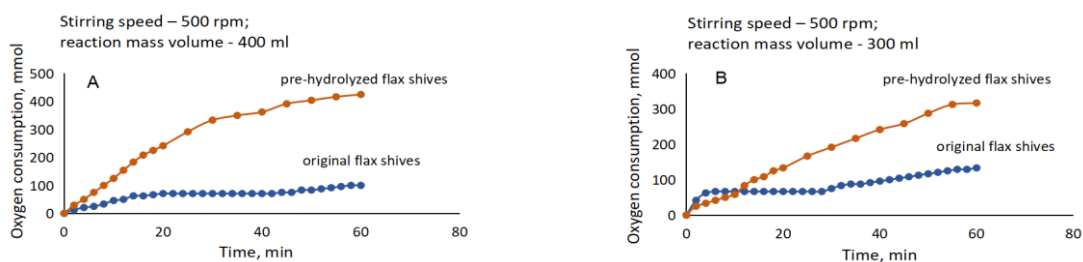
Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

E-mail: beknman@gmail.com

Костра льна является крупнотоннажным отходом производства с высоким содержанием лигнина (18-28 мас.%) [1] – восполняемого источника для получения ароматических оксиальдегидов. Каталитическое окисление лигнинов молекулярным кислородом является наиболее перспективным методом для получения ванилина и сиреневого альдегида [2]. Целью настоящей работы является изучение влияния интенсивности массопереноса на процесс каталитического окисления костры льна кислородом в ароматические альдегиды и целлюлозу.

В работе использовали воздушно-сухую льняную костру. Предгидролиз сырья проводили 23% HCl при 25 °С в течение 1 ч. Окисление вели в автоклаве из нержавеющей стали (1 л) с перемешиванием ( $t=160$  °С, парциальное давление кислорода 0,2 МПа). Концентрации альдегидов определяли методом ГЖХ.

При окислении исходной костры, зависимости поглощения кислорода от времени имеют ступенчатый плохо воспроизводимый характер (рис. 1). Эти проблемы проявляются тем сильнее, чем ниже интенсивность массообмена в системе, а при увеличении массы костры в реакторе снижаются объемы поглощенного O<sub>2</sub>.



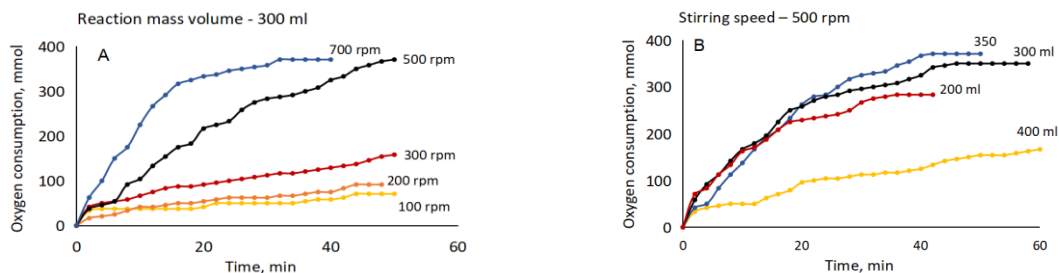
**Рисунок. 1.** Динамика поглощения кислорода при окислении исходной и предгидролизованной костры льна при разных загрузках реакционной массы.

Полученные результаты указывают на два типа диффузионного торможения процесса поглощения окислителя компонентами жидкой фазы. Первый барьер локализуется на границе раздела фаз в виде газонепроницаемых пленок углеводной природы и определяет ступенчатый характер кривых поглощения O<sub>2</sub>. Этот тип торможения в значительной мере преодолевается при максимальной интенсивности массообмена. Второй тип торможения обусловлен высокой вязкостью объема жидкой фазы.

Для устранения диффузионных ограничений первого вида мы использовали кислотный предгидролиз сырья. При окислении предгидролизованного сырья поглощение кислорода становится более равномерным, увеличивается скорость и количество поглощенного O<sub>2</sub> (рис. 1). Предгидролиз костры приводит также к росту выхода ванилина в процессе окисления (на 20-40%).

Скорость поглощения кислорода возрастает при увеличении скорости перемешивания (рис. 2 А) и не зависит от объема реакционной массы в интервале 200-

350 мл (рис. 2 В). Дальнейшее увеличение объема до 400 мл приводит к резкому снижению скорости и объема поглощенного  $O_2$ . Последний эффект может быть объяснен неньютоновским поведением окисляемой суспензии: при малых плотностях энергии перемешивания и скоростях сдвига вдали от мешалки формируется область с повышенной вязкостью и непропорционально низкими скоростями перемешивания и массопереноса. Таким образом, все полученные результаты показывают, что изученный процесс окисления протекает в диффузионной области.



**Рисунок 2.** Влияние скорости перемешивания (А) и объема реакционной массы (В) на кинетику поглощения кислорода при окислении предгидролизованной костры льна.

В табл. 1 представлены выходы альдегидов в процессах окисления костры льна нитробензолом (НБО) и молекулярным  $O_2$ . Несмотря на отчетливо диффузионный режим окисления костры кислородом, выход ванилина в таких условиях незначительно снижается по сравнению с теоретическим максимумом.

**Таблица 1.** Сравнение результатов окисления костры льна молекулярным кислородом и НБО.

	Выход продуктов, мас. % на лигнин	
	Ванилин	Сиреневый альдегид
НБО	15,05	4,2
Окисление кислородом	12,47	3,3

Каталитическое окисление кислородом позволяет переработать костру льна в ванилин, сиреневый альдегид и целлюлозу. При окислении предгидролизованной костры интенсификация массообмена увеличивает скорость поглощения  $O_2$  до 25 раз, изменяя не максимальный выход ванилина, а время достижения максимума.

Полученные результаты по кинетике поглощения  $O_2$  и накопления ванилина весьма точно описываются моделью интенсивности массопереноса в системе жидкость-газ, определяемой плотностью энергии перемешивания в объеме жидкой фазы. При больших нагрузках реакционной массы в реактор следует учитывать неньютоновское поведение окисляемой суспензии.

Впервые показано, что, несмотря на отчетливо диффузионный режим окисления костры кислородом, выход ванилина в таких условиях по сравнению с теоретическим максимумом выхода ванилина в процессах окисления лигнинов снижается незначительно, менее чем на 20 %.

**Благодарности:** Исследование выполнено 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., 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.

## Синергетический эффект общего и специфического кислотного катализа в реакции гидролиза целлобиозы с фталевой кислотой

Тарабанько Н. В.<sup>1</sup>, Голубков В. А.<sup>1</sup>, Таран О. П.<sup>1</sup>

1 – ИХХТ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

E-mail: golva322@gmail.com

Приоритетной целью науки является переход от ископаемого сырья для крупномасштабных химических синтезов к возобновляемым биогенным ресурсам [1]. Особый интерес представляет целлюлоза – источник углеводов, который не конкурирует с пищевыми потребностями. Неотъемлемым этапом переработки целлюлозы является кислотно-каталитический гидролиз в глюкозу [2].

Перспективными катализаторами гидролиза углеводов, в т.ч. целлюлозы, являются окисленные углеродные материалы, содержащие карбоксильные и фенольные функциональные группы [3]. Такие катализаторы легко отделяются для повторного использования. Поиск путей улучшения их активности является актуальной задачей, требующей глубокого изучения взаимодействия катализатора и субстрата вплоть до атомарного уровня [4]. В качестве модельных соединений окисленных углей могут выступать бензойная кислота и её замещённые производные. Каталитическая активность этих веществ в отношении целлобиозы не коррелирует с их кислотной силой (т.е. реализуется общий кислотный катализ); наибольшую активность проявляют салициловая и фталевая кислоты [5]. DFT расчёты связывают этот эффект с прочной ассоциацией дисахарида с вицинальными кислотными группами за счёт водородных связей, приводящей к повышенному напряжению гликозидной связи (что облегчает её разрыв). Также на уровне расчётов предполагается, что такое напряжение гликозидной связи за счёт ассоциации с органической кислотой может существенно упростить атаку ионом гидрония, поступившим извне [6]. По сути, это обозначает синергетическое действие общего и специфического кислотного катализа, и подобные эффекты не были описаны в литературе. Однако экспериментальное подтверждение такого механизма было сведено к сравнению расчётной и фактической наблюдаемой энергии активации ( $E_a$ ) [6], но при возможных нескольких параллельных маршрутах с разными константами скоростей и  $E_a$  [5] такой подход не может быть надёжным.

Цель настоящей работы – экспериментальное выяснение возможности синергии между общим и специфическим кислотным катализом на основе сравнения скоростей химической реакции с разными катализаторами. Данное исследование проводится на примере гидролиза целлобиозы в водной среде в присутствии фталевой и/или соляной кислот. Реакционные смеси помещались в плотно закрытые термостатированные колбы без перемешивания, пробы отбирались пипетками, постоянно находящимися в реакционной массе. Пробы взвешивались, буферизировались при pH 6 раствором NaOH или фталатным буфером и доводились до заданного объёма. Анализ проводился с помощью ВЭЖХ 1260 Infinity II (Agilent Technologies).

Динамика расходования целлобиозы при гидролизе с фталевой, соляной и с эквимольной комбинацией этих кислот хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка (Рис. 1). Псевдоконстанта скорости реакции с комбинированным катализатором ( $0,0271 \text{ ч}^{-1}$ ) превышает сумму ( $0,0247 \text{ ч}^{-1}$ ) псевдоконстант для фталевой и соляной кислот, взятых в отдельности. Сравнение этих



цифр показывает, что при протекании реакции с комбинированным катализатором около 9 % образованной глюкозы получено за счёт синергии между двумя кислотами.

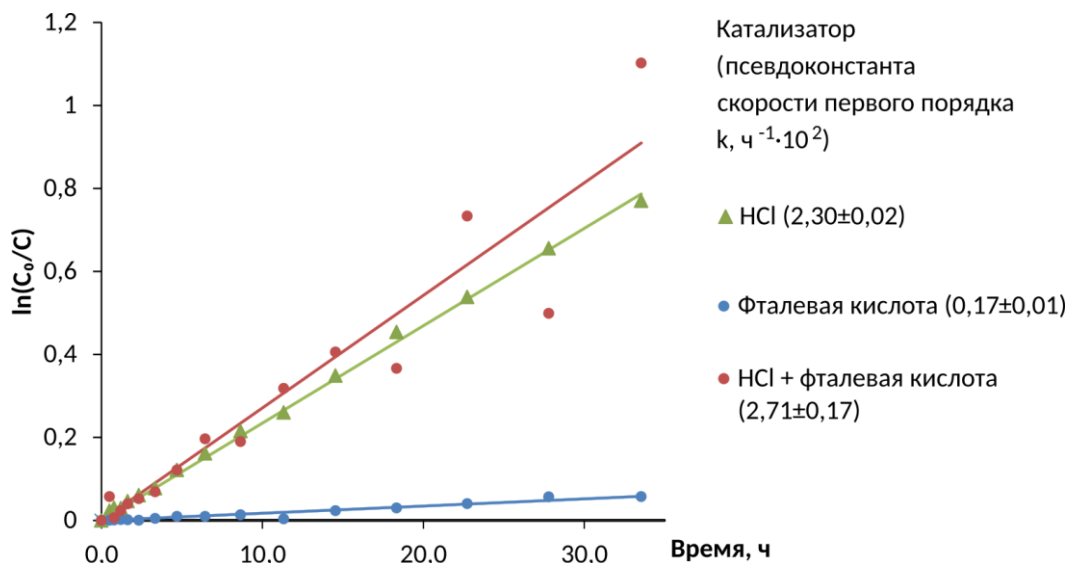


Рис. 1. Динамика расходования целлобиозы при гидролизе в водной среде с гомогенными катализаторами. Температура 80 °C; концентрация катализаторов 0,1 моль/л; начальная концентрация целлобиозы 0,15 моль/л.

В результате проведённой работы впервые экспериментально показана возможность совместного синергетического действия общего кислотного катализатора (дикарбоновой кислоты) и протона, приводящего к повышению скорости реакции по сравнению с независимым действием этих катализаторов. Интересным путём развития дальнейших исследований является поиск рассмотренного синергетического эффекта на полифункциональных гетерогенных катализаторах. Их примером могут служить сульфированные угли, имеющие карбоксильные и фенольные функции, выполняющие роль фталевой кислоты в данном модельном исследовании и создающие напряжение гликозидных связей; и сильноокислые сульфогруппы, которые, диссоциируя в воде, образуют двойной электрический слой протонов [7], атакующих напряжённые гликозидные связи адсорбированных углеводов.

#### Благодарности:

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии СО РАН (проект 0287-2021-0012). Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20269).

#### Литература:

- [1] Corma A., Iborra S., Velty A. // Chemical reviews. 2007. Т. 107. С. 2411
- [2] Rinaldi R., Schuth F. // ChemSusChem. 2009. Т. 2. С. 1096
- [3] Lam E., Luong J. H. T. // ACS Catalysis. 2014. Т. 4. С. 3393
- [4] Lanzafame P., Perathoner S., Centi G., Gross S. // Catalysis Science & Technology. 2017. Т. 7. С. 5182
- [5] Kobayashi H., Yabushita M., Hasegawa J., Fukuoka A. // The Journal of Physical Chemistry C. 2015. Т. 119. С. 20993
- [6] De Chavez D. P., Gao M., Kobayashi H., Fukuoka A., Hasegawa J. // Molecular Catalysis. 2019. Т. 475 С. 110459
- [7] Tarabanko N., Tarabanko V. E., Kukhtetskiy S. V., and Taran O. P. // ChemPhysChem. 2019. Т. 20. С. 706

## Терпеновая фракция смолистых экстрактивных веществ коры пихты Сибирской (*Abies sibirica*) и коры пихты, поврежденной полиграфом уссурийским (*Polygraphus proximus* B.)

В.А. Ионин<sup>1,2</sup>, А.И. Чудина<sup>1</sup>, А.М. Скрипников<sup>1,2</sup>, Ю.Н. Маляр<sup>1,2</sup>

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*

В последние годы совокупность неблагоприятных факторов интенсифицирует процесс проявления болезней пихтовых лесов на всей территории своего произрастания. Массовое повреждение *Abies sibirica* Ledeb в результате комплексного биотического воздействия на территории Красноярского края к 2017 г. достигло площади 582,1 тыс. га, и продолжает расти. Одним из источников массовых усыханий лесов являются насекомые-вредители *P. proximus* и его фитопатогенные микоассоцианты [1]. В подобных случаях подвергшийся воздействию вредителей лес не перерабатывается должным образом, что ведет к убыткам производств лесоперерабатывающей промышленности, однако в литературе отсутствует информация о влиянии деятельности *Polygraphus proximus* B. на химический состав и свойства коры пихты Сибирской, экстракты которой широко используются в традиционной и народной медицине [2].

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 [3]. Смолистые вещества любой растительной биомассы содержат фитостерины, среди которых особо ценным является  $\beta$ -ситостерин, применяемый в биологически активных пищевых добавках и фармацевтической промышленности [4].

Задачей настоящей работы стало выделение максимального количества наиболее ценных фракций смолистых веществ [2,4], и их анализ из коры пихты Сибирской с применением методов «зеленой химии».

В ходе работы использовалась измельченная до фракции 1 - 3 мм кора пихты Сибирской (*Abies sibirica*) и кора пихты, поврежденной полиграфом уссурийским, полученная в окрестностях г. Дивногорска Красноярского края. Влажность образцов определялась методом сушки в сушильном шкафу до постоянной массы.

Затем проводили обессмаливание коры пихты экстракцией петролейным эфиром до полного удаления хвойного воска. Растворитель из полученных экстрактов смолистых веществ отгоняли под вакуумом, экстракты растворяли в 0,5 н спиртовом растворе NaOH при нагревании в течение 1 ч. Полученные растворы разбавляли водой в 3 раза, трижды экстрагировали диэтиловым эфиром, отделяли эфирную фракцию от водной фракции вымораживанием при - 10°C и анализировали методом ГХ-МС.

В ходе работы в полученном экстракте из образцов коры пихты идентифицировано 40 веществ, содержание 15 из которых составляет свыше 1% (табл. 1).

Таблица 1. Компоненты терпеновой фракции смолистых веществ, содержание которых превышает 1% мас..

## УД-27

№	Ср. время выхода, мин	Идентифицируемое вещество	Площадь пика, исходная кора, отн. %	Площадь пика, короед, отн. %
1	9,49	$\alpha$ -Pinene	4,16	3,44
2	9,87	Camphene	2,11	1,42
3	10,63	$\beta$ -Pinene	0,72	1,37
4	14,75	Cis- Verbenol	2,48	1,51
5	15,28	Borneol	2,44	4,08
6	16,20	Cis- Verbenone	1,21	0,61
7	21,90	$\beta$ -Bisabolene	0,46	1,18
8	24,91	$\alpha$ -Bisabolol	1,12	3,86
9	28,92	Scarlal (sclareolide lactol)	1,29	0,94
10	29,51	Manoyl oxide	1,51	1,26
11	30,41	Epimanool	11,03	7,33
12	31,97	Sclareol	1,49	1,15
13	33,60	Retinol	0,26	2,20
14	38,15	1-Heptacosanol	4,36	4,76
15	39,43	Ethyl tetracosanoate	1,05	1,11
16	45,76	Campesterol	5,79	8,48
17	47,08	$\beta$ -Sitosterol	10,63	14,48
18	47,24	Cholest-5-en-3-ol, 24-propylidene-, (3 $\beta$ )-	1,01	0,72
19	49,18	Stigmast-4-en-3-one	7,83	3,61
20	49,38	Stigmasta-4,24(28)-dien-3-one, (24E)-	1,14	0,29

Отмечено, что для фрагментов хроматограмм терпеновой фракции смолистых веществ коры пихты, пораженной короедом характерен пик неидентифицируемых веществ, затрудняющих анализ, что может быть связано с изменением кислотности фракции в результате деятельности полиграфа уссурийского. Среди основных компонентов выделяются ряд веществ, обладающих высокой биологической активностью. Таким образом, пораженная кора пихты является перспективным источником веществ с высокой добавленной стоимостью, обладающих широким применением в фармацевтической, пищевой и косметологической промышленности.

**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] Koctesha, N.Y., P. Luk'yanenok, and A. Strelis, Extract of Siberian fir "Abisib" and its application in medicine. Tomsk (in Russian), 1997.
- [3] 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 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
- [4] Babu, S. and S. Jayaraman, An update on  $\beta$ -sitosterol: A potential herbal nutraceutical for diabetic management. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 2020. 131: p. 110702.

## Изучение этанолигнина берёзы методом 2D ЯМР

Левданский А.В.<sup>1</sup>, Кондрасенко А.А.<sup>1</sup>1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск  
E-mail alexsander.l@mail.ru

В последние годы вырос интерес к исследованию лигнинов, выделенных из биомассы органическими растворителями (т.е. органосольвентных лигнинов). Органосольвентные методы делигнификации имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными технологиями делигнификации [1–3]. Они обеспечивают утилизацию всех основных компонентов биомассы, исключают использование токсичных серу- и хлорсодержащих делигнифицирующих агентов, наносящих ущерб окружающей среде. Поскольку органосольвентные лигнины не содержат серы, это облегчает их каталитическую переработку в ценные химические продукты. В настоящей работе строение этанолигнина, выделенного из древесины берёзы изучено методом 2D HSQC ЯМР спектроскопии.

Спектр 2D  $^1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  HSQC этанолигнина берёзы состоит из двух областей: алифатической оксигенированной ( $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$  50–90/2.9–5.7 м.д.) (рис. 1) и ароматической ( $\delta_{\text{C}}/\delta_{\text{H}}$  100–150/5.5–8.0 м.д.) (рис. 2). Алифатическая оксигенированная область в основном содержит корреляционные сигналы атомов боковых цепей, а ароматическая область – сигналы ароматических колец.

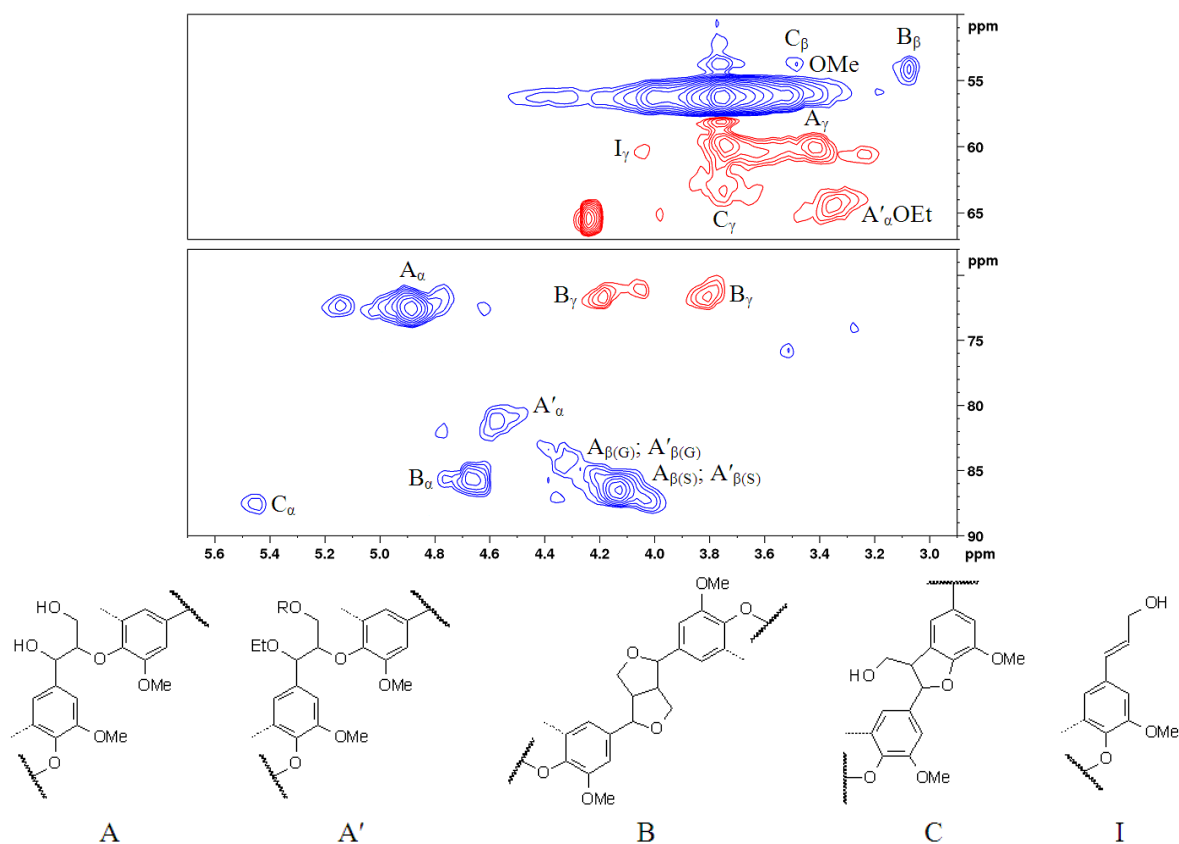


Рисунок 1. Алифатическая оксигенированная область HSQC спектра этанолигнина берёзы. А –  $\beta$ -арилловые эфиры, А' –  $\alpha$ -этоксигенированные ( $\alpha$ -COEt)  $\beta$ -арилловые эфиры, В – пинорезинолы, С – фенилкумараны, I – концевые группы циннамильного спирта.

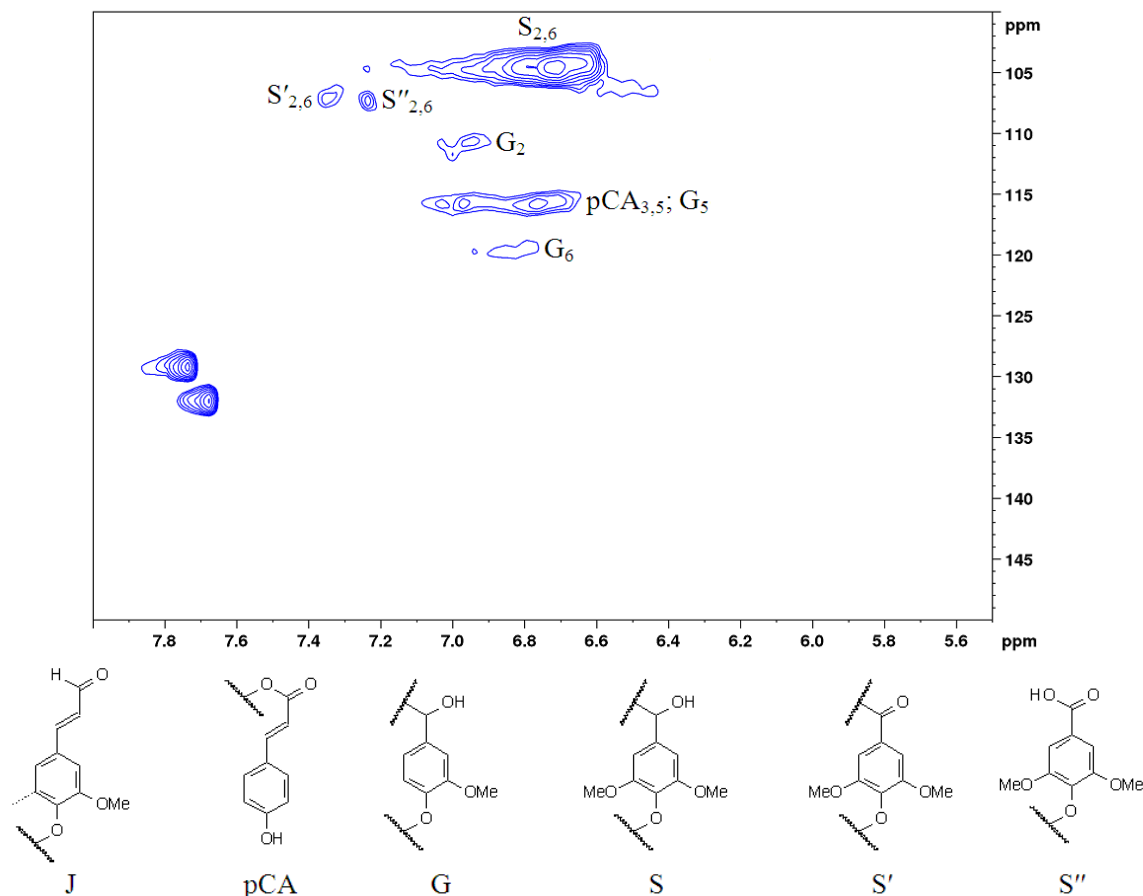


Рисунок 2. Ароматическая область HSQC спектра этанолигнина берёзы. J – концевые группы циннамильного альдегида, pCA – п-кумараты, G – гваяцильные единицы, S – сиригильные единицы, S' – окисленные ( $\alpha$ -C=O) сиригильные единицы, S'' – окисленные ( $\alpha$ -COOH) сиригильные единицы.

В области сигналов боковых цепей HSQC спектра имеются корреляционные пики  $\beta$ -арильных эфиров, пинорезинольных и фенилкумарановых фрагментов, концевых групп циннамильного спирта. Обнаружено, что  $\beta$ -арильные эфиры в этанолигнине берёзы частично ацилированы этоксильными группами в  $\alpha$ -положении.

Ароматическая область HSQC спектра содержит характерные корреляционные пики п-кумаратов, гваяцильных единиц и концевых групп циннамильного альдегида. Кроме того, в лигнине выявлено несколько различных типов сиригильных единиц, в частности обнаружены S единицы с заместителем в 4-положении, S единицы с  $\alpha$ -карбонильной группой и S единицы  $\alpha$ -карбоксильной группой.

#### Благодарности:

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ 21-13-00250)

#### Литература:

- [1] Gong C., Goundalkar M.J., Bujanovic B.M., Amidon T.E. // J. Wood Chem. Technol. 2012. V. 32. N. 2. P. 93–104.
- [2] Kangas H., Hakala T.K., Tamminen T., Määtänen M., Rovio S., Liitiä T., Poppius-Levlin K. // BioResources. 2015. V. 10. N. 2. P. 2699–2718.
- [3] Tekin K., Hao N., Karagoz S., Ragauskas A.J. // ChemSusChem. 2018. V. 11. N. 20. P. 3559–3575.

## Исследование свойств композита «УНТ-нефтяной кокс», полученного коксованием гудрона

Чичкань А.С.<sup>1,2</sup>, Олексик К.А.<sup>2</sup>, Чесноков В.В.<sup>1</sup>

1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

2 – *Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

*E-mail: AlexCsh@yandex.ru*

Гудрон представляет собой тяжелое нефтяное остаточное сырье, которое отличается повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, серы, тяжелых металлов. Наиболее экономичным процессом его переработки является коксование. Этот процесс характеризуется получением не только нефтяного кокса, но и дистиллятных фракций [1]. Нефтяной кокс используют для получения анодной массы в производстве алюминия, в сталеплавильной промышленности. Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают уникальными механическими свойствами, сочетая высокую прочность с высокой упругостью. Поэтому нефтяной кокс, армированный УНТ, способен улучшить как электрофизические, так и механические свойства углеродных материалов, получаемых из кокса. Углеродные нанотрубки выступают как зародыши новой фазы и могут оказывать влияние на последующие процессы карбонизации нефтяного кокса [2,3].

Целью настоящей работы стало исследование свойств композита «УНТ-нефтяной кокс». В работе выполнен сравнительный анализ свойств композита «УНТ-нефтяной кокс» со свойствами нефтяного кокса, полученного коксованием гудрона.

В работе использовали УНТ, синтезированные разложением пропан-бутановой смеси на катализаторе Fe-Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 700°C [4]. Внешний диаметр трубок находился в пределах 7–26 нм, предпочтительно 8–12 нм. Длина УНТ достигала 10<sup>4</sup> нм.

Процесс коксования проводили в автоклаве [2] при температурах 400–550°C и давлении 5–10 атм. В корзинку для образца загружали навеску гудрона массой около 16 г как без УНТ, так и с УНТ (0.4 г). Внутренний объем автоклава 300 мл. Автоклав помещали в печь и нагревали до требуемой температуры реакции и выдерживали в течение 2-3 часов.

Рентгеноструктурные исследования показали, что все образцы кокса, полученные при коксовании гудрона, содержат турбостратный графит. Графитизированная часть нефтяного кокса содержит кристаллиты, имеющие близкие размеры и представляющие собой пакеты из параллельных слоев полиареновых сеток (плоскостей).

Электронно-микроскопическое изучение показало, что при коксовании смеси «2.5%УНТ-гудрон» полученный нефтяной кокс оказывается армированным углеродными нанотрубками (рис.). Окристаллизованность композита «УНТ-нефтяной кокс» незначительно увеличивается по сравнению с нефтяным коксом.

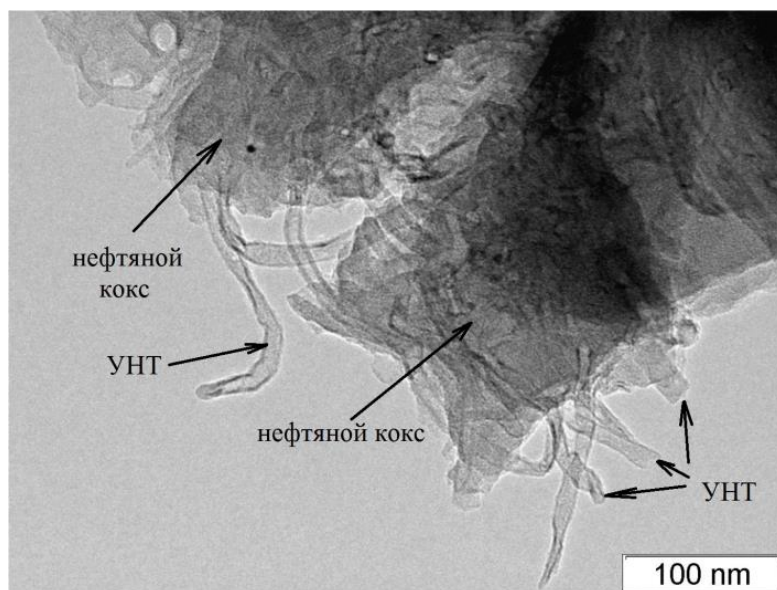


Рис. Электронно-микроскопический снимок композита «нефтяной кокс-УНТ», полученного при коксовании смеси «2.5%УНТ-гудрон» при температуре 550°C.

Однако наблюдается больше, чем на порядок уменьшение удельного электрического сопротивления (УЭС) композита «УНТ-нефтяной кокс» по сравнению с нефтяным коксом. Дальнейшее уменьшение УЭС композита «УНТ-нефтяной кокс» наблюдается и после высокотемпературных прокалок. Это уменьшение УЭС связано с формированием кристаллической структуры нефтяного кокса. До температуры 1000°C происходит в основном рост размеров двумерных плоскостей. При температурах выше 1000°C двумерные плоскости самоупорядочиваются в пачки параллельных слоев, размеры которых начинают увеличиваться. Наблюдается плавный рост электропроводности нефтяного кокса.

После высокотемпературных (1000-1100°C) прокалок уменьшается содержание серы в композите «УНТ-нефтяной кокс», которое превышает уменьшение для нефтяного кокса.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда — проект № 17-73-30032.

#### **Литература:**

- [1] Капустин В.М., Гуреев А.А. Технология переработки нефти. Часть вторая. Деструктивные процессы. – М.: КолосС, 2007. 334 с.
- [2] Чесноков В.В., Чичкань А.С., Паукштис Е.А. // Нефтехимия. 2019. Т.59. №2. С.178
- [3] Чесноков В.В., Чичкань А.С., Пармон В.Н. // Доклады Академии наук. 2019. Т.484. №4. С.451.
- [4] Чесноков В.В., Зайковский В.И., Чичкань А.С., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 2010. Т.51. № 2. С. 310.

## Изучение биметаллических Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов окисления метана методами *in situ* РФЭС и масс-спектрометрии

Четырин И.А.<sup>1</sup>, Бухтияров А.В.<sup>1</sup>, Просвирина И.П.<sup>1</sup>, Зубавичус Я.В.<sup>1</sup>, Бухтияров В.И.<sup>1</sup>

*1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

*E-mail chia@catalysis.ru*

В настоящее время двигатели, работающие на обедненной газовой смеси, становятся привлекательными из-за их способности использовать в качестве топлива различные газы, такие как природный газ, биогаз и синтетический метан [1]. Однако хорошо известной проблемой является наличие в выхлопах таких двигателей небольшого количества несгоревшего метана, парниковый эффект от которого на порядок выше, чем CO<sub>2</sub>. Для сжигания остаточного метана из выхлопных газов газовых двигателей обычно используются Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторы из-за их высокой каталитической активности при относительно низких температурах (<500 °C) [2-4]. Активность палладиевых катализаторов в полном окислении метана зависит от нескольких факторов, таких как размер частиц, фазовый состав и зарядовое состояние активного компонента [5-7]. В частности, с использованием методов *in situ* было обнаружено образование активной, но нестабильной смешанной фазы Pd<sup>0</sup>-PdO [8-9]. Тем не менее, одной из главных проблем Pd катализаторов является их низкая стабильность в условиях реакции окисления углеводородов. Большинство исследователей полагают, что причиной их низкой стабильности является дезактивация активных центров водяным паром, который является одновременно компонентом выхлопа и продуктом реакции дожигания углеводородов [2-4]. Вероятно, образование поверхностных гидроксидов на поверхности Pd или на носителе препятствует обмену кислорода между носителем и активными центрами и, следовательно, приводит к потере активности. Добавление же небольшого количества Pt существенно снижает процесс дезактивации катализаторов на основе палладия и приводит к улучшению их каталитических свойств и термической стабильности [1, 10-11]. Однако причины проявления синергетических эффектов в биметаллических Pt-Pd катализаторах до конца не ясны. Некоторые исследователи предполагают, что Pt действует как промотор, стабилизирующий смешанную фазу Pd<sup>0</sup>-PdO, которая является активным компонентом монометаллических палладиевых катализаторов [12-13]. Другие исследователи считают, что Pt действует как один из компонентов активных центров и участвует в процессе окисления углеводородов. Систематическое исследование полного окисления метана на биметаллических Pt-Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах с использованием метода *in situ* РФЭС могло бы помочь получить более надежные данные о структуре поверхности и химическом составе активных металлов в зависимости от различных условий реакции.

Цель данной работы - применение комбинации методов *in situ* РФЭС и МС для исследования электронных и каталитических свойств биметаллических наночастиц Pt-Pd, нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с различным соотношением Pd:Pt по сравнению с монометаллическими Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторами в реакции окисления метана.

Показано, что биметаллические катализаторы демонстрируют более высокую каталитическую активность по сравнению с монометаллическими катализаторами (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Более того, биметаллические катализаторы с более низким содержанием Pt были более активными в реакции окисления метана по сравнению с образцами с более высокой концентрацией Pt.



Химическое состояние палладия и платины в зависимости от условий реакции, а также от соотношения Pt:Pd было исследовано с помощью метода *in situ* РФЭС. Было показано, что как металлические, так и окисленные частицы Pd и Pt сосуществуют на поверхности катализатора во время реакции окисления метана. Образование активных центров происходит уже при комнатной температуре в реакционной смеси. Таким образом, использование методов *in situ* необходимо для исследования активных центров в биметаллических катализаторах Pd-Pt.

Наблюдается корреляция между каталитической активностью Pt-Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образцов в реакции окисления метана и отношением Pd<sup>2+</sup>/Pd<sup>0</sup> на поверхности биметаллических частиц, которое также зависит от содержания платины в образце.

**Благодарности:** работа выполнена в рамках проекта базового бюджетного финансирования ИК СО РАН

#### Литература:

- [1] A.T. Gremminger, H.W. P. de Carvalho, R. Popescu, J.-D. Grunwaldt, O. Deutschmann., *Cat. Tod.* 258 (2015) 470.
- [2] P. Briot, M. Primet, *Appl. Catal.* 68 (1991) 301.
- [3] T.R. Baldwin, R. Burch, *Appl. Catal.* 66 (1990) 337.
- [4] K. Persson, K. Jansson, S. Järas, *J. Catal.* 245 (2007) 401.
- [5] Y. Ozawa, Y. Tochihara, M. Nagai, S. Omi, *Chem. Eng. Sci.*, 58 (2003), 671.
- [6] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, A. Baylet, P. Marecot, D. Duprez, *Catal. Today*, 105 (2010), 18.
- [7] P. Castellazzi, G. Groppi, P. Forzatti, E. Finnochio, G. Busca, *J. Catal.*, 275 (2010), 218.
- [8] W. R. Schwartz, L. D. Pfefferle, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012), 8571.
- [9] M. A. Mashkovtsev, A. K. Khudorozhkov, I. E. Beck, A. V. Porsin, I. P. Prosvirin, V. N. Rychkov, V. I. Bukhtiyarov, *Catal. Ind.*, 3 (2011), 350.
- [10] T.R. Johns, R. S. Goeke, V. Ashbacher, P. C. Thüne, J.W. Niemantsverdriet, B. Kiefer, C. H. Kim, M. P. Balogh, A. K. Datye, *J. Catal.* 328 (2015) 151.
- [11] G. Lapisardi, P. Gelin, A. Kaddouri, E. Garbowski, S. Da Costa, *Top. Catal.* 42–43 (2007) 461.
- [12] N.M. Kinnunen, J.T. Hirvi, M. Suvanto, T.A. Pakkanen, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 356 (2012) 20.
- [13] E.D. Goodman, Sh. Dai, A-Ch. Yang, C.J. Wrasman, A. Gallo., S.R. Bare, A.S. Hoffman, T.F. Jaramillo, G.W. Graham, X. Pan, M. Cargnello. *ACS Catal.* 7 (2017), 4372.

## Влияние напряжения анодирования на морфологию и фотоэлектрокаталитическую активность нанотрубок диоксида титана.

Зосько Н.А.<sup>1</sup>, Кенова Т.А.<sup>1</sup>, Таран О.П.<sup>1,2</sup>

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

2 – *Сибирский Федеральный Университет, Красноярск*

Диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) находит широкое применение в различных областях науки и техники. В последние годы  $\text{TiO}_2$  широко исследуется и применяется, как полупроводник, благодаря его экологичности, низкой цене, не токсичности и высокой фотокаталитической активности [1].  $\text{TiO}_2$  нанотрубки можно отнести к числу наиболее исследованных наноматериалов. Благодаря коррозионной стойкости, химической стабильности и развитой площади поверхности, нанотрубки являются наиболее востребованным материалом в процессах фотокатализа, фотоэлектролиза воды, процессов очистки воды и воздуха от вредных компонентов, а также в качестве анодов солнечных фотоэлементов [2].

Целью данной работы является синтез и исследование фотоэлектрокаталитических свойств высокоэффективных наноструктурированных плёнок диоксида титана, полученных методом анодного окисления  $\text{Ti}$  фольги.

Методом электрохимического окисления в водно-органическом электролите при различных напряжениях анодирования (20-50В) были синтезированы наноструктурированные  $\text{TiO}_2$  пленки. Катодным осаждением  $\text{Cu}_2\text{O}$  на анодированный при 50В образец  $\text{TiO}_2$  получен фотоанод с гетеропереходом.

Установлено, что напряжение анодирования оказывает существенное влияние на морфологию поверхности пленок, их оптические и фотоэлектрокаталитические свойства.

Для анализа оптических свойств образцов и морфологии поверхности нанотрубок, были получены спектры диффузного отражения и SEM-изображения. Оценку фотоэлектрокаталитической активности проводили на основе полученных хроноамперо-и вольтамперометрических зависимостей при освещении УФ-светом и без него. Анализ SEM-изображений показал, что диаметр нанотрубок и их длина линейно увеличиваются с ростом напряжения анодирования. Средний диаметр нанотрубок и толщина фотоактивного слоя составили 26 нм и 0,98мкм и 60 нм и 5,97мкм для 20 и 50В, соответственно. Фотоанод с нанесенным  $\text{Cu}_2\text{O}$  - полупроводником  $p$ -типа, показал наименьшее значение  $E_{bg}$ , равное 2,95 еВ. Из спектров отражения с помощью модифицированной функции Кубелки-Мунка была определена ширина запрещённой зоны для непрямого межзонного перехода. Образец, анодированный при 20 В, показал меньшую ширину запрещенной зоны, чем образец анодированный при 30В, при дальнейшем увеличении напряжения ширина запрещённой зоны уменьшается. В ходе электрохимических исследований было установлено, что фотокаталитическая активность синтезированных образцов увеличивается с ростом напряжения анодирования. Плотность тока фотоанода увеличилась приблизительно в четыре раза при повышении напряжения от 0,38 до 1,16  $\text{mA}/\text{cm}^2$  для 20 до 50В, соответственно. Величина плотности тока для  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  составила 1,35 $\text{mA}/\text{cm}^2$ , что выше на ~15% по сравнению с исходным образцом, что связано, вероятно, с образованием гетероперехода, за счет электроосаждения  $\text{Cu}_2\text{O}$ . носителей заряда. Хроноамперометрические измерения свидетельствуют о высокой воспроизводимости

## УД-31

фотоотклика всех образцов при пульсирующем УФ излучении в течение нескольких циклов включения-выключения и достаточно устойчивой работе при постоянном потоке УФ в течение 600 с.

### **Литература:**

Koiki B., Orimolade B., Zwane B., Nkosi D., Mabuba N., Arotiba O., *Electrochimica Acta* 340 (2020) 135944

Wawrzyniaka J., Grochowska K., Karczewskib J., Kupracza P., Rylc J., Dołęgad A., Siuzdaka K., *Surface & Coatings Technology* 389 (2020) 125628

## Передовые подходы синтеза гетерогенных катализаторов, основанные на золь-гель и сверхкритических технологиях

Нестеров Н.С.<sup>1</sup>, Мартьянов О.Н.<sup>1</sup>

1 – *Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

*nesterov@catalysis.ru*

Разработка передовых методов синтеза активных катализаторов является актуальной задачей для химической промышленности. Требуемая структура и оптимальная морфология катализаторов позволяют ученым контролировать состав продукта и смягчать условия реакции, что может повысить эффективность и экологичность процесса. Однако традиционные методы синтеза самих катализаторов часто приводят к образованию большого количества отходов.

Одним из альтернативных методов преодоления вышеуказанных трудностей является разработка методов зеленой химии [1]. Хорошо известно, что сверхкритический CO<sub>2</sub> является экологически чистой средой для различных процессов благодаря своей доступности, нетоксичности, простоте переработки и низким критическим параметрам (T<sub>c</sub>=303,9 К, P<sub>c</sub>=7,38 МПа). Таким образом, осаждение в сверхкритическом CO<sub>2</sub> в качестве антирастворителя (SAS) является перспективным подходом к синтезу катализатора [2-4]. Быстрая диффузия сверхкритического CO<sub>2</sub> приводит к высокому пересыщению и, как следствие, к осаждению хорошо перемешанных металлических систем, которые могут демонстрировать высокую каталитическую активность [5].

В данной работе мы предлагаем методы синтеза гетерогенных катализаторов, основанные на совместном осаждении различных золь (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>) и предшественников активной фазы в сверхкритическом CO<sub>2</sub>. Этот метод позволяет синтезировать металлооксидные системы, содержащие высокодисперсные частицы металла. Оксидная матрица предотвращает спекание частиц металла, увеличивает дисперсность и удельную площадь поверхности, а также доступность активной фазы.

### **Благодарности:**

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

### **Литература:**

- [1] Hutchings G.J.// Top. Catal. 2009, №52 С. 982.
- [2] Nesterov N.S., Shalygin A.S., Pakharukova V.P., Glazneva T.S., Martyanov O.N.// J. Supercrit. Fluids. 2019, № 149, С. 110.
- [3] Nesterov N.S., Shalygin A.S., Glazneva T.S., Pakharukova V.P., Martyanov O.N.// Gold Bull. 2021, № 54, С. 69.
- [4] 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.
- [5] Nesterov N.S., Smirnov A.A., Pakharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N.// Catal. Today. 2020, Т. 379, №1, С. 262.

## Исследование влияния условий приготовления цеолита Y на физико-химические и каталитические свойства катализаторов гидрокрекинга

Неволина С.А., Дик П.П., Парфенов М.В.

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

*e-mail: s.nevolina@g.nsu.ru*

Одним из самых актуальных вопросов современности является экономия природных ресурсов. В рамках этой проблемы значительные успехи были достигнуты в области нефтепереработки. Разработаны процессы, позволяющие увеличить глубину переработки нефти. Гидрокрекинг – это один из возможных вариантов переработки тяжелых нефтяных фракций, таких как вакуумный газойль, в более полезные продукты (бензин, керосин и малосернистое дизельное топливо). Оптимизация работы катализатора гидрокрекинга и увеличение селективности к дизельной фракции возможна за счет варьирования кислотности цеолита Y, входящего в его состав [1].

На российском рынке отсутствуют цеолиты Y пригодные для приготовления катализаторов гидрокрекинга селективных к дизельной фракции. Исследования, проведенные в ИК СО РАН показали, что для приготовления катализаторов, селективных к дизельной фракции, подходят сильно деалюминированные цеолиты Y компании Zeolyst International, США [2,3]. Причем кислотность требуемых цеолитов находится между CBV-720 и CBV-780, которые существенно отличаются кислотностью, соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , параметром ячейки и другими параметрами. Поэтому представляет интерес разработать методику получения подобных цеолитов.

Изменение кислотности исходного образца цеолита CBV-500 достигалось деалюминированием его решетки термopаровой обработкой (ТПО) при 760°C в течение 1,5 часов. Цеолит после ТПО становится ультрастабильным, но с маленьким объемом мезопор. Удаление внерешеточных соединений алюминия обработкой минеральной кислотой приводит к повышению объема мезопор цеолита. Изменение концентрации минеральной кислоты влияет на кислотность образцов. При отмывке в условиях pH=0,3 и 1,0 в течение 3-х часов были получены образцы Y-0.3 и Y-1.0 соответственно, которые соответствуют по кислотности коммерческим цеолитам CBV-780 и CBV-720.

Полученные образцы и коммерческие цеолиты были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (рентгенофазовый анализ, физическая адсорбция азота, химический анализ, ТПД аммиака, ИКС адсорбированного пиридина). Характеристики полученных образцов и соответствующих коммерческих цеолитов близки (таблица 1).

Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости носителя раствором солей  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $m\text{-H}_{26}\text{N}_6\text{O}_{40}\text{W}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Носитель представляет собой экструдированные гранулы из смеси исследуемого цеолита и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Пропитанные гранулы сушили, прокаливали и сульфидировали.

Каталитические испытания проводили в условиях, имитирующих вторую стадию гидрокрекинга в реакторе с неподвижным слоем катализатора. Газообразные продукты анализировали на газовом хроматографе, жидкие – методом имитированной дистилляции. Конверсия рассчитывалась по непревращенному остатку (Ткип>360°C), селективность к дизельной фракции (180-360°C).

Таблица 1. Характеристики цеолитов

Цеолит	Концентрац., БКЦ* мкмоль/г	Кол-во Десорбиро- ванного NH <sub>3</sub> , мкмоль/г	Параметр ячейки, Å	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V(мезопор), см <sup>3</sup> /г	V(микропор), см <sup>3</sup> /г	Шифр катализатора
CBV-720	96	451	24,30	36,7	0,27	0,22	КГК1
Y-1.0	102	538	24,32	36,6	0,26	0,18	КГК2
CBV-780	38	157	24,24	81,0	0,23	0,24	КГК3
Y-0.3	46	183	24,27	74,8	0,26	0,17	КГК4

\*БКЦ – Бренстедовские кислотные центры по ИКС адсорбированного пиридина

Результаты каталитических испытаний свидетельствуют о том, что катализатор КГК-2 соответствует по активности и селективности к дизельной фракции своему аналогу КГК-1 (рисунок 1). Катализатор КГК-4 оказался значительно активнее, чем его аналог КГК-3. Это может быть связано с большей концентрацией кислотных центров цеолита Y-0.3 по сравнению с CBV-780, о чем также свидетельствует его больший параметр ячейки и меньшее соотношение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Также можно сделать вывод о том, что катализаторы на основе образцов цеолитов с большей кислотностью CBV-720, Y-1.0 показывают большую активность и несколько меньшую селективность к дизельной фракции в реакции гидрокрекинга реального сырья, чем катализаторы на основе цеолитов с меньшей кислотностью CBV-780, Y-0.3.

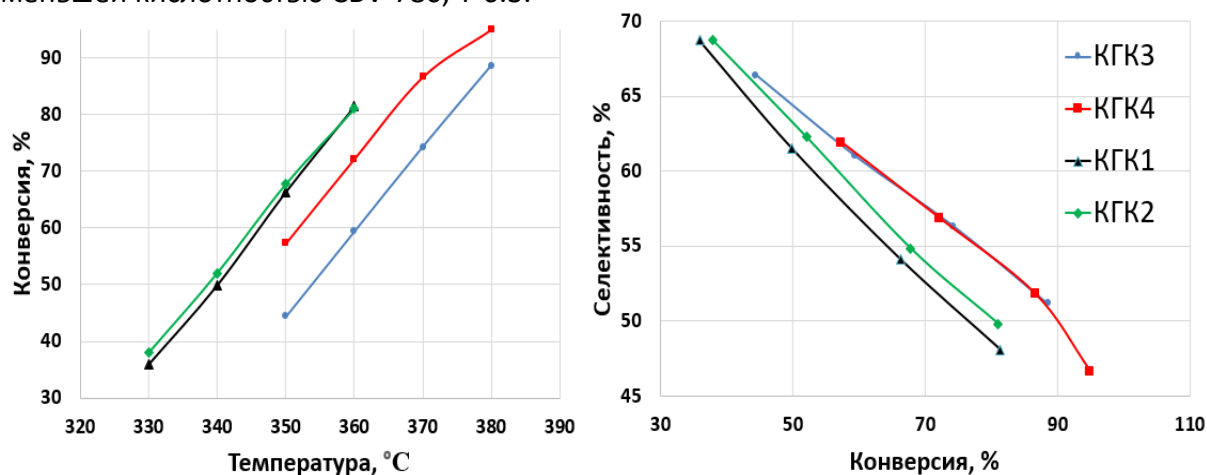


Рисунок 1 – Зависимости конверсии от температуры (А) и селективности к дизельной фракции от конверсии (В) для катализаторов

### Литература

Ward J.W. // Design and preparation of hydrocracking catalysts. Stud. Surf. Sci. Catal., 1983. – 16(587) – P. 618.

Golubev I.S., Dik P.P., Kazakov M.O., Pereyma V.Yu., Klimov O.V. // The effect of Si/Al ratio of zeolite Y in NiW catalyst for second stage hydrocracking / Catalysis today, 2021. – 378. – P. 65-74.

Kazakov M.O., Nadeina K.A., Danilova I.G., Dik P.P., Klimov O.V. // Hydrocracking of vacuum gas oil over NiMo/Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Effect of mesoporosity introduced by zeolite Y recrystallization / Catalysis today, 2018. – 305. – P. 117-125.

**Влияние NH<sub>2</sub>-модифицирования линкера на структуру и свойства UiO-66**

Тимофеев К.Л., Харламова Т.С., Водянкина О.В.  
Томский государственный университет, Томск  
kvintkl@gmail.com

В настоящее время подавляющая часть ценных химических соединений производится из невозобновляемых ископаемых источников сырья [1]. В этой связи использование биомассы как легко возобновляемого источника сырья становится все более привлекательным и перспективным способом получения широкого спектра важных соединений, например, 5-гидроксиметилфурфурол (ГМФ) [2].

Для реализации процессов конверсии биомассы необходимо использование катализаторов. Все многообразие разработанных для этой области каталитических систем можно разделить на две большие группы: катализаторы, в составе которых присутствует благородный металл, и системы без благородных металлов. Каждая группа обладает своими преимуществами и недостатками.

В случае нанесенных металлических катализаторов, весьма важным является выбор носителя, так как носитель обладает рядом отличительных химических (окислительно-восстановительных, кислотно-основных и т.д.) и физических (площадь удельной поверхности, пористость, температура разрушения и т.д.) свойств, оказывающих влияние на характеристики каталитической системы в целом. Сочетание свойств носителя и наносимого компонента, а так же возможное взаимодействие между ними, открывает возможность получать большое количество уникальных систем, обеспечивающих высокие конверсию исходного субстрата и селективности по целевым продуктам.

В последние годы металл-органические координационные полимеры (МОКП), благодаря их высокой пористости и разнообразию структур, привлекают все большее внимание в различных областях. Помимо распространенных среди высокопористых материалов свойств, таких как ситовый эффект, МОКП обладают рядом отличий. Входящие в их состав ион (или кластер) металла и органический линкер оказывают свое влияние на свойства синтезируемого материала и тем самым предоставляют возможность создания материалов с необходимыми характеристиками.

Данная работа посвящена изучению физико-химических свойств UiO-66 с NH<sub>2</sub>-модифицированными линкерами (UiO-66-NH<sub>2</sub>), использующегося как носитель для Pd-содержащих катализаторов окисления ГМФ. UiO-66-NH<sub>2</sub> различного состава были синтезированы сольвотермальным методом с применением ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·xH<sub>2</sub>O в качестве прекурсора Zr и терефталевой и/или аминотерефталевой кислоты в качестве линкера, HCl в качестве модулятора и ДМФА в качестве растворителя. Полученные образцы МОКП исследовали низкотемпературной адсорбцией азота, РФА, ИК-спектроскопией.

Согласно данным РФА, и модифицированный, и немодифицированный образцы характеризуются наличием кристаллической фазы со структурой UiO-66. По данным низкотемпературной адсорбции азота немодифицированный UiO-66 характеризуется бимодальным распределением пор с диаметрами около 0.6 нм и 0.9 нм и высокой площадью удельной поверхности 1100-1300 м<sup>2</sup>/г, что согласуется с литературными данными [4]. Полностью модифицированный UiO-66-NH<sub>2</sub> содержит главным образом узкие поры диаметром 0.5-0.6 нм, при этом площадь его удельной поверхности UiO-66-NH<sub>2</sub> составляет ~700 м<sup>2</sup>/г, что значительно ниже площади удельной поверхности

немодифицированного UiO-66. Полученные данные указывают на возможное формирование в порах модифицированного МОКП связей -NH-C(=O)- между линкерами. Варьирование соотношения терефталевая/аминотерефталевая кислота 0.75/0.25, 0.5/0.5, 0.25/0.75 в образцах позволяет целенаправленно изменять характеристики получаемых материалов.

Результаты РФА, нитотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии для полученных МОКП различного состава, а так же каталитические свойства Pd катализаторов, синтезированных на их основе, будут так же обсуждены.

**Благодарности:** работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 19-73-30026).

**Литература:**

- [1] Zareanshahraki F., Lu J., Yu S., Kiamanesh A., Shabani B., Mannari V. // Progress in Organic Coatings. 2020. № 147. P. 1057251–1057262.
- [2] Zhang L., Luo X., Li Y. // Journal of Energy Chemistry. 2018. № 27, P. 243–249.
- [3] Timofeev K.L., Vodyankina O. // React. Chem. Eng. 2021. № 6, P. 418–440.
- [4] Mao Q., Liu X., Li Y., Jiang Y., Sun J., Anorg Z. // Allg. Chem. 2021. № 7, P. 731–741.



## Исследование формирования структуры Fe-Ru катализаторов на основе сверхсшитых полимеров для синтеза Фишера-Тропша

Маркова М.Е., Сидоров А.И., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.  
*Тверской государственный технический университет, Тверь*  
*mashulikmarkova@gmail.com*

На сегодняшний день снабжение жидкими углеводородами основного химического синтеза и транспортного секторов экономики базируется на углеводородах, выделяемых из нефти. Прогноз международного энергетического агентства [1] на ближайшие 25 лет включает увеличение потребления углеводородов на 25-30%, при уменьшении объемов добычи на 10-15%. Следовательно, необходимо значительное изменение и пересмотр сырьевой базы, а также самих процессов получения углеводородов для возможной замены традиционных источников энергии. Биомасса и отходы являются перспективной возобновляемой альтернативой ископаемым источникам углеводородов. Производство жидких углеводородов из биомассы и отходов через синтез-газ рассматривается как перспективный процесс, который позволяет решить проблему истощения ископаемых источников.

Синтез Фишера-Тропша представляет собой гетерогенный процесс восстановительного гидрирования монооксида углерода с последующим ростом углеводородной цепи. Каталитический эффект в синтезе Фишера-Тропша зависит от электронной структуры используемого металла и характера адсорбции CO и H<sub>2</sub> на поверхности металла [2]. Наиболее активными в синтезе Фишера-Тропша являются металлы с 3d - и 4f-электронной конфигурацией, а также их бинарные соединения (оксиды, нитриды, карбиды). Ru, Ni, Fe и Co обладают наибольшей каталитической активностью при гидрировании CO [2-5]. Быстрая дезактивация, связанная с быстрой карбонизацией поверхности, является наиболее существенным недостатком традиционно используемых катализаторов синтеза [5].

Наночастицы металлов, нанесенные на полимерные матрицы, являются одними из наиболее перспективных материалов в катализе. Эти композиты характеризуются такими уникальными свойствами как высокая площадь поверхности, высокая поверхностная энергия, и высокая каталитическая активность. Среди многочисленных методов синтеза нанесенных наночастиц в последние годы большое внимание уделяется использованию сверх- и субкритических флюидов. Использование воды в суб- или сверхкритическом состоянии в синтезе катализаторов (так называемый гидротермальный синтез) позволяет получать высокодисперсные частицы или ультратонкие пленки оксидов металлов из неорганических солей.

В данной работе проведено изучение физико-химических особенностей формирования Fe- и Ru-содержащих частиц на поверхности и в порах полимерной матрицы сверхсшитого полистирола (СПС) при использовании гидротермального метода нанесения. Синтез композита осуществлялся путем со-осаждения гидроксидов металлов в среде субкритической воды с последующим переводом гидроксида в оксидную фазу. Синтезирован ряд образцов с различным содержанием железа: 1%-Ru-2%-Fe/СПС, 1%-Ru-5%-Fe/СПС, 1%-Ru-10%-Fe/СПС. Изучение каталитической активности образцов проводилось в процессе жидкофазного синтеза Фишера-Тропша с использованием н-додекана в качестве растворителя.

Было обнаружено, что осаждение металлосодержащей фазы на полимерный носитель гидротермальным методом приводит к образованию металлосодержащих частиц, равномерно распределенных по внешней и внутренней поверхности полимера. Использование субкритической воды при синтезе композитов приводит к изменению пористости исходного полимера и переходу его структуры с микропористой в мезопористую с бимодальным распределением пор по размерам (2-6 нм и 20-50 нм). При этом такая перестройка практически не оказывает влияния на значение удельной площади поверхности полимера и композита на его основе. Тестирование образцов в жидкофазном процессе синтеза Фишера-Тропша показало, что добавление 1% рутения к железу увеличивает конверсию СО минимум в 2 раза по сравнению с монометаллическим композитом. Было показано, что все синтезированные композиты сохраняют каталитическую активность в течение минимум 80 часов в потоке.

**Благодарности:** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 20-08-00433 и Фонда содействия инновациям (программа У.М.Н.И.К., договор 5539ГУ/2020 от 04.07.2020).

**Литература:**

- [1] Transport, Energy and CO<sub>2</sub>. Moving towards sustainability. // Paris: IEA PUBLICATIONS. 2009. 414 p.
- [2] Qi Z., Chen L., Zhang S., Sub J., Somorjai G.A. // Applied Catalysis A: General. 2020. Vol. 602. P. 117701.
- [3] Shi B., Liao Y., Callihan Z.J., Shoopman B.T., Luo M. // Applied Catalysis A: General. 2020. Vol. 602. P. 117607.
- [4] Karn F.S., Shultz J.F., Anderson R.B. // (1965) Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development. 1965. Vol. 4. P. 265.
- [5] Abrokwah R.Y., Rahman M.M., Deshmane V.G., Kuila D. // Molecular Catalysis. 2019. Vol. 478. P. 110566.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Пленарные лекции .....</b>	<b>5</b>
<u>Матвеева В.Г., Сульман М.Г.</u> Каталитическое гидрирование – эффективный процесс получения платформенных химикатов при переработке лигноцеллюлозной биомассы.....	6
Нифантьев И.Э. Одноцентровый катализ в олигомеризации и полимеризации олефинов .....	8
Кузнецов Б.Н. Глубокая переработка древесного сырья в России: от прошлого к настоящему и будущему .....	9
Тарханова И.Г. Гетерогенно-каталитические композиции для окислительной десульфуризации нефтяного сырья .....	11
Бояндин А.Н. Биоразлагаемые полимеры: разнообразие, свойства, применение .....	12
Чесноков В.В. Разработка методов получения и выделения сверхчистого водорода из углеводородного сырья .....	14
Шор Е.А. Моделирование активных центров гетерогенных катализаторов методами квантовой химии .....	16
Коваленко Г.А. Каталитические и биокаталитические процессы переработки возобновляемого сырья в биотопливо и востребованные продукты органического синтеза .....	17
Каичев В.В. <i>In situ/operando</i> исследования катализаторов и каталитических реакций.....	18
<u>Смоликов М.Д., Шкуренок В.А.</u> Производство экологически чистых топлив в России. Задачи и пути их решения.....	19

<b>Устные доклады</b> .....	20
<u>Абусук Д.А.</u> , Никошвили Л.Ж. Диоксид рутения, нанесенный на цеолиты, как катализатор гидрирования левулиновой кислоты.....	21
<u>Манаенков О.В.</u> , Кислица О.В., Раткевич Е.А., Косивцов Ю.Ю., Матвеева В.Г. Каталитическая конверсия целлобиозы в глюконовую и глюкаровую кислоты.....	22
<u>Дмитриева А.А.</u> , Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г. Облагораживание жидких продуктов пиролиза в присутствии катализаторов на полимерном носителе .....	24
<u>Григорьев М.Е.</u> , Манаенков О.В. Возможность применения ультразвука для повышения активности катализатора Ru/СПС MN 100, используемого в процессе гидрирования ксилозы и лактозы .....	26
<u>Корешкова Д.А.</u> , Симакова И.Л. Исследование каскадного превращения цитраля в ментол на никелевых катализаторах нанесенных на цеолиты.....	28
<u>Сычев В.В.</u> , Барышников С.В., Таран О.П. Гидрирование левулиновой кислоты до гамма-валеролактона в присутствии Ru-содержащих катализаторов в водной среде .....	30
<u>Потапенко К.О.</u> , Куренкова А.Ю., Козлова Е.А. Фотокатализаторы CuS/Cd <sub>0.6</sub> Mn <sub>0.4</sub> S для получения водорода из серосодержащих растворов .....	32
<u>Бессонова Н.В.</u> , Решетников С.И. Гидроочистка дизельного топлива (ДТ) с учетом дезактивации катализатора: подходы к математическому моделированию процесса .....	34
<u>Капишников А.В.</u> , Герасимов Е.Ю. Фазовые превращения и каталитическая активность перовскитоподобных оксидов La <sub>1-x</sub> Ca <sub>x</sub> Mn <sub>1-y</sub> Co <sub>y</sub> O <sub>3±δ</sub> в реакции полного окисления метана.....	35
<u>Санду М.П.</u> , Ковтунов М.А., Курзина И.А. Синтез и исследование стабильности катализатора Pd <sub>3</sub> :Bi <sub>1</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> в реакции селективного жидкофазного окисления глюкозы в глюконовую кислоту.....	37

<u>Мирошникова А.В., Казаченко А.С., Тарабанько В.Е., Скрипников А.М., Маляр Ю.Н., Боровкова В.С., Сычев В.В., Таран О.П</u>	
Терморазложение костры льна в среде до- и сверх-критического этанола в присутствии катализатора Ru/C .....	39
<u>Богданов И.А., Алтынов А.А., Киргина М.В.</u>	
Исследование влияния технологических параметров процесса переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе на протекание основных химических реакций.....	40
<u>Болтенков В.В., Таран О.П., Яшник С.А., Бабушкин Д.Э., Пармон В.Н.</u>	
Селективное пероксидное окисление метана в мягких условиях в присутствии Cu(Fe)-содержащих цеолитов типа ZSM-5 для получения муравьиной кислоты и других оксигенатов .....	42
<u>Капаева С.Н., Корниенко Г.В., Таран О.П</u>	
Электрокаталитическая модификация полисахаридов в присутствии различных окислителей в водных средах .....	43
<u>Рудь Д.В., Щипанская Е.О., Степачёва А.А., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.</u>	
Превращение ненасыщенных жирных кислот в алканы в присутствии палладийсодержащих катализаторов .....	44
<u>Засыпалов Г.О., Зейналов Т.М., Рубцова М.И., Боев С.С., Глотов А.П.</u>	
Наноструктурированные Ru-содержащие катализаторы для гидродеоксигенации компонентов лигнин-целлюлозной бионефти .....	46
<u>Степачёва А.А., Дмитриева А.А., Луговой Ю.В., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю.</u>	
Пиролиз древесных отходов в присутствии природных алюмосиликатов, модифицированных нитратами переходных металлов .....	49
<u>Монжаренко М.А., Якубенко К.В., Дроздова Д.И., Ходанкова А.С., Степачёва А.А., Гавриленко А.В., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.</u>	
Полимерные катализаторы, модифицированные оксидом кремния, для конверсии модельных соединений тяжелых нефтяных фракций .....	51
<u>Степачёва А.А., Емельянова С.Д., Маркова М.Е., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.</u>	
Каталитическая совместная конверсия соединений биотоплив и тяжелых нефтяных фракций .....	53

<u>Тимошкина В.В.</u> , Юдинцев С.В., Пимерзин Ал.А., Веревкин С.П. Исследование сульфидных катализаторов на основе V-содержащих гетерополисоединений молибдена в реакции гидродесульфуризации .....	55
<u>Швыдко А.В.</u> , Приходько С.А., Тимофеева М.Н. Синтез глицеринкарбоната из глицерина и диметилкарбоната в присутствии сильноосновных анионообменных смол Dowex.....	57
Громов Н.В., <u>Лукоянов И.А.</u> , Медведева Т.Б., Панченко В.Н., Пармон В.Н., Тимофеева М.Н. Влияние кислотности и количества ванадия на каталитические свойства $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ гетерополикислоты в одностадийном процессе гидролиза-окисления крахмала в муравьиную кислоту .....	59
<u>Аркадьева А.И.</u> , Токтарев А.В., Панченко В.Н., Тимофеева М.Н. Каталитическая конверсия глицерина в золькеталь в присутствии фожазита: Влияние кислотных и текстурных факторов .....	61
<u>Боровкова В.С.</u> , Маляр Ю.Н., Судакова И.Г., Чудина А.И. Выделение и исследование физико-химических свойств водорастворимых гемицеллюлоз осины .....	63
<u>Вигуль Д.О.</u> , Тарабанько В.Е., Кайгородов К.Л., Челбина Ю.В. Влияние массопереноса и кислотного предгидролиза на окислительную переработку костры льна ( <i>linum usitatissimum</i> ) в ванилин и целлюлозу .....	65
Тарабанько Н. В., <u>Голубков В. А.</u> , Таран О. П. Синергетический эффект общего и специфического кислотного катализа в реакции гидролиза целлобиозы с фталевой кислотой .....	67
<u>Ионин В.А.</u> , Чудина А.И., Скрипников А.М., Маляр Ю.Н. Терпеновая фракция смолистых экстрактивных веществ коры пихты Сибирской ( <i>Abies sibirica</i> ) и коры пихты, поврежденной полиграфом уссурийским ( <i>Polygraphus proximus</i> B.).....	69
<u>Левданский А.В.</u> , Кондрасенко А.А. Изучение этаноллигнина берёзы методом 2D ЯМР.....	71
Чичкань А.С., <u>Олексик К.А.</u> , Чесноков В.В. Исследование свойств композита «УНТ-нефтяной кокс», полученного коксованием гудрона .....	73

<u>Четырин И.А., Бухтияров А.В., Просвирин И.П., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И.</u> Изучение биметаллических Pt-Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> катализаторов окисления метана методами <i>in situ</i> РФЭС и масс-спектрометрии.....	75
<u>Зосько Н.А., Кенова Т.А., Таран О.П.</u> Влияние напряжения анодирования на морфологию и фотоэлектродокаталитическую активность нанотрубок диоксида титана. ....	77
<u>Нестеров Н.С., Мартьянов О.Н.</u> Передовые подходы синтеза гетерогенных катализаторов, основанные на золь-гель и сверхкритических технологиях.....	79
<u>Неволина С.А., Дик П.П., Парфенов М.В.</u> Исследование влияния условий приготовления цеолита Y на физико-химические и каталитические свойства катализаторов гидрокрекинга .....	80
<u>Тимофеев К.Л., Харламова Т.С., Водянкина О.В.</u> Влияние NH <sub>2</sub> -модифицирования линкера на структуру и свойства UiO-66.....	82
<u>Маркова М.Е., Сидоров А.И., Матвеева В.Г., Сульман М.Г.</u> Исследование формирования структуры Fe-Ru катализаторов на основе сверхсшитых полимеров для синтеза Фишера-Тропша .....	84

Научное издание

**V Школа молодых учёных  
НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И БИОМАССЫ**

Сборник тезисов

Под общей редакцией академика РАН 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.  
Громов Н.В.

Компьютерная обработка  
Спиридонов А.А.  
Суворова М.С.

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: 4 МБайт. Подписано к размещению: 28.09.2021.

Адрес размещения:

[http://conf.nsc.ru/school\\_2021/ru/school\\_2021\\_publication](http://conf.nsc.ru/school_2021/ru/school_2021_publication)

Системные требования: i486; Adobe® Reader® (чтение формата PDF)  
ISBN 978-5-906376-39-8