



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

2–6 октября 2023 / Красноярск, Россия



СБОРНИК ТЕЗИСОВ

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

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

Российский научный фонд

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

Седьмая школа молодых учёных

2 – 6 октября 2023 г.

Красноярск, Россия

Сборник тезисов

УДК 544.47
ББК Л54 + Л292
Н 766

Н 766 **Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы. Седьмая школа молодых учёных [Электронный ресурс]: сборник тезисов (2 – 6 октября, 2023 г., Красноярск, Россия)**
– Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2023.
– ISBN 978-5-906376-51-0
– URL: <http://conf.nsc.ru/sconf-2023/ru>

В надзаг.:

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

Сборник включает тезисы пленарных лекций, устных и школьных докладов.

Тематика школы-конференции охватывает различные аспекты глубокой переработки органического (нефтегазового, угольного, растительного) сырья, включая:

- получение и подготовку сырья;
- исследование состава растительного сырья;
- разработку и исследование катализаторов;
- разработку и изучение новых каталитических процессов переработки сырья;
- применение физических воздействий для переработки сырья;
- использование физических методов для изучения катализаторов и процессов переработки сырья;
- разработку технологических основ процессов глубокой переработки органического сырья и др.

УДК 544.47
ББК Л54 + Л292

Организаторы

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



ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА
им. Г.К. БОРЕСКОВА



Красноярский
научный центр СО РАН



СИБИРСКИЙ
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ



Российский
научный
фонд



Институт химии и
химической технологии
СО РАН

Научный руководитель школы молодых ученых:

Председатель СО РАН

Академик РАН **Пармон Валентин Николаевич**

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Научная программа школы включает в себя:

пленарные лекции (45 минут) и устные доклады (15 минут).

Язык конференции - русский.

Школа проводится под эгидой 300-летия Российской академии наук



Российская Академия Наук

Научный комитет:

Председатель: **Таран Оксана Павловна**

д.х.н., профессор РАН, ИХХТ СО РАН, Красноярск

Горбунова Юлия Германовна

д.х.н., профессор, академик РАН, ИОНХ РАН, Москва

Калмыков Степан Николаевич

д.х.н., профессор РАН, академик РАН, МГУ имени М. В. Ломоносова, Москва

Носков Александр Степанович

д.т.н., профессор, член-корр. РАН, ФИЦ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Белкова Наталия Викторовна

д.х.н., профессор РАН, ИНЭОС РАН, Москва

Ростовщикова Татьяна Николаевна

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

Степанов Александр Григорьевич

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

Тарабанько Валерий Евгеньевич

д.х.н., профессор, ИХХТ СО РАН, Красноярск

Баранов Владимир Николаевич

к.т.н., директор ИЦМ СФУ, Красноярск

Барышев Руслан Александрович

к.ф.н., проректор по научной работе СФУ, Красноярск

Бухтияров Андрей Валерьевич

к.х.н., ЦКП «СКИФ», Новосибирск

Организационный комитет

Председатель: **Таран Оксана Павловна**

д.х.н., профессор РАН, ИХХТ СО РАН, Красноярск

Маляр Юрий Николаевич

к.х.н., доцент, ИХХТ СО РАН, Красноярск

Громов Николай Владимирович

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

Зайцева Юлия Николаевна

к.х.н., ИХХТ СО РАН, Красноярск

Казаченко Александр Сергеевич

к.х.н., ИХХТ СО РАН, Красноярск

Левданский Александр Владимирович

к.х.н., ИХХТ СО РАН, Красноярск

Боровкова Валентина Сергеевна

ИХХТ СО РАН, Красноярск

Мирошникова Ангелина Викторовна

к.х.н., ИХХТ СО РАН, Красноярск

Ионин Владислав Александрович

ИХХТ СО РАН, Красноярск



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

ПЛ-1 ÷ ПЛ-10

Перспективы и задачи развития нефте(газо)химии в России

Носков А.С.

Федеральный исследовательский центр

«Институт катализа Сибирского отделения РАН», г. Новосибирск, Россия

E-mail: noskov@catalysis.ru

В лекции приводятся сведения о роли и объемах использования каталитических технологий в российской нефте(газо)химии. Структура лекции включает: характеристику сырьевой базы процессов нефте(газо)химии и прогноз производства ключевых продуктов. Особое внимание уделяется описанию перспектив и задач развития газохимии, а именно, процессам химической переработки природного газа в этан (этилен), в ароматические углеводороды, кормовые белки. Показано развитие технологий переработки синтез-газа в моноэтиленгликоль и возможности глубокой переработки этана в бутадиев.

В лекции приводятся сведения о сырьевом и технологическом развитии производства катализаторов для важнейших процессов нефте(газо)химии. Особое внимание уделяется катализаторам полимеризации олефинов и газофазному процессу полимеризации.

В развитии каталитических процессов нефте(газо)химии все большую роль играют методы математического моделирования. В лекции приводятся примеры применения методов математического моделирования как на молекулярном уровне (молекулярная динамика), так и процессов превращения сложных многокомпонентных (углеводородных) реакционных смесей. В лекции показаны результаты моделирования новых типов каталитических реакторов (микрореакторов), а также продемонстрированы возможности современной вычислительной гидродинамики для разработки новых и оптимизации действующих реакторов.

В заключение лекции приводится прогноз наиболее перспективных задач развития нефте(газо)химии: новые процессы переработки синтез-газа, моделирование процессов полимеризации, разработка процессов на основе полифункциональных катализаторов, разработка методов управления физико-химическими свойствами носителей катализаторов (оксид алюминия, силикагель, цеолиты) на атомно-молекулярном уровне.

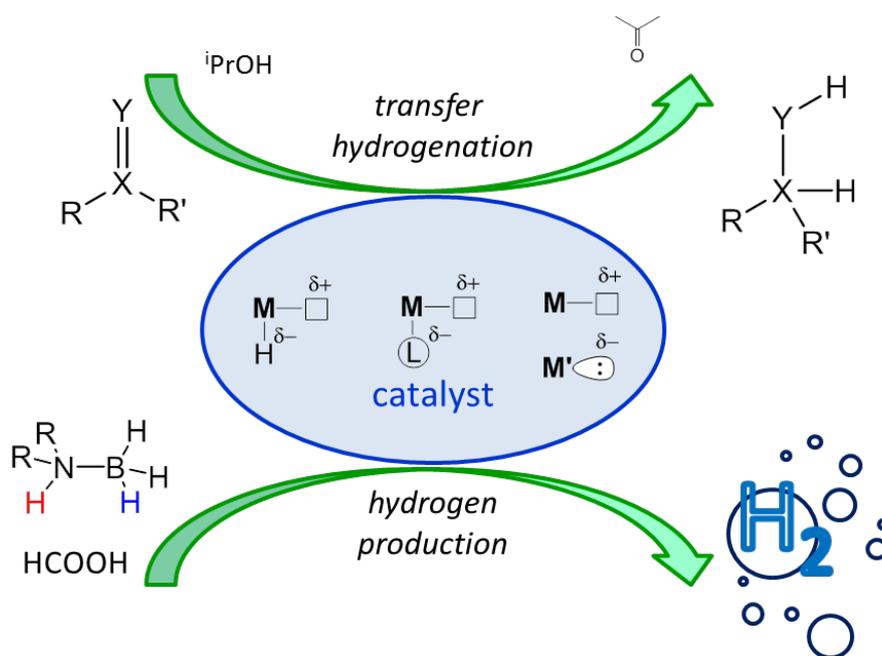
Автор выражает благодарность Российскому научному фонду (грант РНФ № 23-19-00214), в рамках которого подготовлена настоящая лекция.

Разнообразие механизмов реакций (де)гидрирования, катализируемых бифункциональными системами на основе переходных металлов

Белкова Н.В.

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
nataliabelk@ineos.ac.ru

Гидриды переходных металлов и элементов главных групп интенсивно изучаются в последнее время как важные элементы систем для химического хранения водорода и интермедиаты каталитических реакций (де)гидрирования, дегидросочетания, изомеризации алкенов и т. д. В качестве потенциальных катализаторов таких процессов в настоящее время активно исследуются бифункциональные комплексы переходных металлов, в которых атом металла ядра и фрагмент лиганда обладают свойствами кислоты и основания Льюиса и способны к кооперативному взаимодействию с субстратом. Во многих из этих реакций в координации и активации субстрата, активации или выделении водорода важную роль играют нековалентные взаимодействия. В этом докладе мы обсудим механистические особенности реакций, включающих активацию или выделение водорода, перенос протона или гидрид-иона, и роль нековалентных взаимодействий на примере дегидрирования жидких органических носителей водорода, катализируемого моно- или биметаллическими системами [1-4], и трансферного гидрирования кетонов, катализируемого иминофосфонамидными комплексами рутения и родия [5-6], изомеризации или гидроформилирования алкенов, катализируемого комплексами иридия с пинцетными $PC(sp^3)P$ лигандами [7-8]. При этом мы не просто проиллюстрируем наличие нековалентных взаимодействий на разных стадиях реакции, но и покажем их влияние на характеристики катализаторов и механизмы реакции, что позволяет рассматривать нековалентные взаимодействия в качестве фактора мягкого управления активностью и селективностью системы.



Литература:

- [1] Osipova E. S., Filippov O. A., Shubina E. S., Belkova N. V. // *Mendeleev Commun.* 2019, V. 29, P. 121-127.
- [2] Luconi L., Osipova E. S., Giambastiani G., Peruzzini M., Rossin A., Belkova N. V., Filippov O. A., Titova E. M., Pavlov A. A., Shubina E. S. // *Organometallics* 2018, V. 37, P. 3142-3153.
- [3] Osipova E. S., Gulyaeva E. S., Gutsul E. I., Kirkina V. A., Pavlov A. A., Nelyubina Y. V., Rossin A., Peruzzini M., Epstein L. M., Belkova N. V., Filippov O. A., Shubina E. S. // *Chem Sci* 2021, V. 12, P. 3682-3692.
- [4] Osipova E., Sedlova D., Gutsul E., Nelyubina Y., Dorovatovskii P., Epstein L., Filippov O., Shubina E., Belkova N. // *Organometallics* 2023, DOI: 10.1021/acs.organomet.3c00125
- [5] Kalsin A. M., Peganova T. A., Sinopalnikova I. S., Fedyanin I. V., Belkova N. V., Deydier E., Poli R. // *Dalton Trans.* 2020, V. 49, P. 1473-1484.
- [6] Nekrasov R. I., Peganova T. A., Fedyanin I. V., Gutsul E. I., Filippov O. A., Belkova N. V., Kalsin A. M. // *Inorg. Chem.* 2022, V. 61, P. 16081-16092.
- [7] Gelman D., De-Botton S., Filippov O. A., Shubina E. S., Belkova N. V. // *ChemCatChem* 2020, V. 12, P. 5959-5965.
- [8] Kirkina V. A., Silantsev G. A., De-Botton S., Filippov O. A., Titova E. M., Pavlov A.A., Belkova N. V., Epstein L. M., Gelman D., Shubina E. S. // *Inorg. Chem.* 2020, V. 59, P. 11962–11975.

Организация наночастиц на поверхности носителя как фактор управления каталитическими свойствами

Ростовщикова Т.Н.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

rtn@kinert.chem.msu.ru

Дизайн высокоэффективных катализаторов с улучшенными характеристиками является основным направлением современных фундаментальных и прикладных исследований в области катализа. Катализаторы многих окислительно-восстановительных процессов включают благородные металлы, поиск путей сокращения их использования или замены остается актуальной задачей. Разработка новых каталитических систем с пониженным содержанием металлов требует знания и учета факторов, контролирующих их свойства. С целью снижения расхода благородного металла, в первую очередь, увеличивают дисперсность активной фазы. Наиболее эффективное использование металла достигается при переходе к моноатомным катализаторам. Помимо размера частиц, важными факторами являются распределение и окружение частиц на поверхности носителя. Перспективным направлением является создание одноцентровых катализаторов, в которых компоненты активной фазы связаны в единые, но изолированные друг от друга ансамбли. Взаимодействие между активными компонентами и носителем определяет электронное и зарядовое состояние металла на поверхности и, соответственно, эффективность катализа. На примерах ряда реакций, включающих изомеризацию, гидрирование, гидродегидрохлорирование, окисление углеводородов и CO, протекающих на нанесенных металлических и оксидных катализаторах, будет продемонстрировано влияние таких факторов, как метод и условия синтеза, выбор предшественника, носителя и промотора, дисперсность, степень заполнения и характер распределения наночастиц металлов на поверхности носителя. Строение и свойства катализаторов чрезвычайно сильно зависят от условий многостадийного химического синтеза, предполагающего использование реагентов и растворителей. В качестве экологически безопасной альтернативы успешно развиваются физические методы контролируемого нанесения наночастиц металлов, в частности, с использованием лазерной абляции. Так одностадийный метод лазерного электродиспергирования позволяет формировать «корочковые» катализаторы с регулируемой степенью заполнения внешней поверхности носителя единичными наночастицами строго определенного размера или их ансамблями [1]. Эффекты организации наночастиц на поверхности носителя позволяют многократно повысить эффективность катализа и сократить содержание металлов до сверхнизких (10^{-2} - 10^{-3} вес. %) значений.

Благодарности: В работе приведены результаты структурных исследований, выполненных с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития МГУ

Литература:

[1] Т. Н. Ростовщикова, Е. С. Локтева, М. И. Шилина и др. // Жур. Физ. Хим. 2021. Т. 95. С. 348-373.

Адсорбционно-индуцированная сегрегация как способ управления составом поверхности и свойствами биметаллических катализаторов

Бухтияров А.В.¹, Стахеев А.Ю.², Бухтияров В.И.³

1 – ЦКП «СКИФ» ИК СО РАН, Научоград Кольцово, Россия

2 – Институт органической химии РАН, Москва, Россия

3 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

avb@catalysis.ru

Биметаллические наносистемы привлекают широкое внимание исследователей, в первую очередь, в области гетерогенного катализа. Это обусловлено тем, что такие системы во многих случаях проявляют более высокую каталитическую активность, селективность и стабильность по сравнению с монометаллическими аналогами в целом ряде важных промышленных химических процессов, таких, например, как синтез винилацетата, низкотемпературное окисление СО, каталитическое восстановление NO, прямой синтез пероксида водорода, селективное гидрирование ацетилен (фенилацетилен) в этилен (стирол) и многие другие. Таким образом, введение в состав катализатора второго металлического компонента, наравне с размерным эффектом (подразумевающим варьирование размера нанесённых частиц металла в интервале 1-50 нм) и эффектами, связанными с взаимодействием активного компонента с носителем, является одним из основных и наиболее эффективных методов управления каталитическими характеристиками таких нанесённых систем. Несмотря на большое число исследований, посвященных изучению синергетических эффектов, возникающих при использовании биметаллических катализаторов, характер взаимного влияния компонентов, может существенно отличаться для различных каталитических систем и, как следствие, с трудом поддаётся обобщению. Тем не менее, большинство исследователей сходятся во мнении, что именно изучение состава поверхности образца является ключом к пониманию роли второго компонента в биметаллических катализаторах, так как соотношение компонентов на поверхности сплава может существенно отличаться от объемного состава наночастиц. Это связано с тем, что химический состав и структура активных центров биметаллических систем определяются не только соотношением металлов, задаваемым на стадии синтеза катализатора. Структура поверхности может существенно изменяться как под воздействием реакционной среды, т.е. непосредственно в ходе протекания каталитической реакции, так и при проведении определенных предварительных обработок катализаторов в различных газовых средах. Необходимо отметить, что сегрегационные эффекты, связанные с обогащением поверхности наночастиц при адсорбции и в условиях проведения каталитического процесса, привлекают все большее внимание исследователей, работающих в этой области. Так, например, в работе Норскова (Norskov) и соавторов [1] и обзоре Зафеиратоса (Zafeiratos) и соавторов [2] детально проанализированы факторы, определяющие состав поверхности биметаллических катализаторов в процессе адсорбции различных газов. Было также продемонстрировано [3], что адсорбционно-индуцированная сегрегация может существенным образом изменять состав поверхности наночастиц, обладающих структурой «ядро-оболочка». Несмотря на то, что в литературе имеется значительное количество работ посвященных исследованию сегрегационных эффектов, тем не менее, целенаправленному их использованию для

ПЛ-4

“тонкой настройки” состава и морфологии поверхности и, соответственно, формированию различных типов активных центров в биметаллических катализаторах уделяется недостаточно внимания. Тем не менее, данный метод имеет большой потенциал для практического применения. В частности, явление адсорбционно-индуцированной сегрегации может быть использовано для управления составом внешней поверхности биметаллических частиц на основе Pd для оптимизации каталитических свойств катализаторов селективного гидрирования. Такая возможность была продемонстрирована, например, в работах британских исследователей, которые экспериментально установили, что селективность и активность катализаторов селективного гидрирования тройной $C\equiv C$ связи в двойную может «настраиваться» в результате направленной адсорбции [4, 5].

Таким образом, для выяснения причин проявления синергетических эффектов в биметаллических катализаторах, очевидна необходимость проведения детального систематического исследования каталитических свойств (активность и/или селективность) при добавлении второго компонента в монометаллические катализаторы в зависимости от структуры и химического состава поверхности. Кроме того, детальное исследование эффектов, связанных с сегрегацией одного из компонентов сплава под воздействием газовых или реакционных сред, современными физико-химическими методами, что в конечном итоге позволит разработать и развить методологию управления структурой активных центров биметаллического катализатора на атомарном уровне.

В результате выполнения работы были установлены корреляций между каталитическими свойствами и химическим состоянием/структурой активного компонента на поверхности биметаллических катализаторов. Кроме того исследование сегрегационных эффектов под воздействием газовых или реакционных сред и разработки рекомендаций к «тонкой настройке» поверхности в «реальных» биметаллических катализаторах для достижения максимальной активности, стабильности, селективности в реакциях селективного гидрирования $C\equiv C$ связи. Исходя из полученных результатов, предложен подход, позволяющий сформулировать рекомендации для улучшения каталитических характеристик (активность/селективность/стабильность) биметаллических катализаторов за счёт «тонкой» настройки структуры поверхности и целенаправленного создания центров нужного типа, в результате использования эффектов адсорбционно индуцированной сегрегации.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 19-13-00285П.

Литература:

- [1] Christoffersen E., Stoltze P., Norskov J.K. // Surf. Sci. 2002. V. 505. P. 200.
- [2] Zafeiratos S., Piccinin S., Teschner D. // Catal. Sci. Technol. 2012. V. 2. P. 1787.
- [3] Mayrhofer K.J.J., Juhart V., Hartl K., Hanzlik M., Arenz M. // Angew. Chem. Int. Ed. 2009. V. 48. P. 3529.
- [4] McCue A.J., Anderson J.A. // J. Catal. 2015. V. 329. P. 538.
- [5] McCue A.J., Gibson A., Anderson J.A. // Chem. Eng. J. 2016. V. 285. P. 384.

Путь от науки к инновационному производствуЛазарев М.А.^{1,2}*1 – Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия**2 – Управляющая компания Биохимического холдинга «Оргхим», АО, Нижний Новгород, Россия**E-mail m.lazarev@orgkhim.com*

В современном динамично-меняющемся мире учёные сталкиваются не только с новыми научными вызовами, но и с организационными сложностями. За последние 30 лет в нашей стране была сформирована и исправно функционирует система финансирования академических научных исследований. С другой стороны, в эти же годы отраслевая наука, мягко говоря, существенно страдала от недостаточного финансирования, что привело к оптимизации (сокращению) или полному закрытию отраслевых институтов. Связь отраслевой науки и производства пресеклась. Когда промышленными компаниями советский задел был исчерпан, производственники были вынуждены искать возможности реализации научно-исследовательских, опытно-конструкторских, технологических задач в новых не классических партнерствах: обращаться к академическим учёным, в частные, в том числе, зарубежные инжиниринговые компании или воссоздавать отраслевые научные центры на своей базе. В результате, это создало новые условия взаимодействия науки и производства, к которым нужно адаптироваться и производственникам, и учёным.

«Управляющая компания Биохимического холдинга «Оргхим», АО длительное время (уже более 15 лет) успешно и плодотворно сотрудничает с Нижегородским государственным университетом им. Н.И. Лобачевского (ННГУ). В частности, совместно «Оргхим» при непосредственной научной поддержке Университета были выполнены два проекта, реализуемые в рамках Постановления Правительства РФ № 218: в 2013-2015гг комплексный проект «Создание высокотехнологического производства на основе инновационной технологии глубокой переработки жидкофазных отходов лесной промышленности» (шифр темы № 02G25.31.0073) и в 2016-2018гг комплексный проект «Создание высокотехнологического производства неканцерогенных масел-пластификаторов для шин, каучуков и пластиков на основе инновационной технологии переработки отходов нефтяной промышленности» (шифр темы № 02G.25.31.0165). Реализация указанного проекта позволила «Оргхим» в 2019г успешно и в кратчайшие сроки запустить промышленное производство канцерогенно-безопасных масел пластификаторов в регионе Юго-Восточной Азии, в Малайзии. После завершения указанных проектов сотрудничество «Оргхим» и ННГУ не закончилось. Для научно-технической и технологической поддержки созданного производства на стадии промышленной эксплуатации на период 2019-2023гг был заключен новый договор по сопровождению темы.

Представленный доклад будет посвящён аспектам взаимодействия науки и бизнеса на примере устойчивого тандема «Оргхим»-ННГУ на конкретных успешных примерах реализованных проектов.

Глубокая переработка растительного сырья

Марченко Р.А.

*Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск*

Красноярский край, расположенный в центре России, обладает крупнейшими запасами лесных ресурсов (14,2 % общероссийского запаса леса, 3% мирового) и является одним из лидеров деревообрабатывающего комплекса России, занимая ведущее место по объему производства лесопромышленной продукции. В то же время, вклад лесного комплекса в экономику края не превышает 3% и это существенно ниже оцениваемого потенциала. Это результат ориентирования региональных производителей на реализацию необработанной древесины. В соответствии со «Стратегией развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года» к 2030 году планируется существенно изменить эту ситуацию. Для этого необходимо развивать основные направления – рост выпуска целлюлозы и тарного картона, развитие производства пиломатериалов, плитных производств, мебели и деревянного домостроения, ориентированных в равной степени на внутренний рынок и на экспорт.

Несмотря на значительные запасы лесных ресурсов в Красноярском крае, его доля в производстве лесопромышленной продукции России, невелика и составляет 2,48 %. Это связано с недостаточной развитостью предприятий глубокой переработки древесины и целлюлозно-бумажной промышленности.

В настоящее время проблеме ресурсосбережения и повышения качественных показателей готовой продукции уделяется особое внимание. Это подтверждается многочисленными исследованиями по поиску альтернативных решений и условий широкого вовлечения в различные производства разнотипных древесных отходов и низкокачественной продукции различных отраслей лесной промышленности. Обладая уникальным химическим составом и возобновляемостью, биомасса дерева широко используется в качестве сырья для получения широкой гаммы продуктов. В то же время используемые в настоящее время промышленные технологии химической переработки растительного сырья энергоемки и неблагоприятны в экологическом отношении.

Сложившаяся ситуация в области образования, использования, транспортирования, хранения и захоронения отходов растительного происхождения ведет к опасному загрязнению окружающей среды, нерациональному использованию природных ресурсов, значительному экономическому ущербу и представляет реальную угрозу здоровью ныне живущих и будущих поколений. Рециклинг отходов растительного происхождения тесно связан с возможностью их эффективного повторного использования в основных производствах, снижением нагрузки на эко биосферу в процессе их утилизации. Это обусловлено постоянным ростом стоимости первичного сырья, что неизменно требует научного подхода к вопросам его комплексного использования. Наиболее актуальным решением данного вопроса является глубокая переработка отходов растительного происхождения (отходы лесозаготовок, лесопиления, лесохимии, бумажного плитного и картонного производства, сельского хозяйства, отработанных шпал и отделочных материалов, лесонасаждения при очистке железнодорожного полотна и ЛЭП, топляковая аварийная древесина, биобрак и т.д.) с получением древесноволокнистых полуфабрикатов различного вида и гранулометрического состава и возможностью их использования при получении различной продукции (древесные плиты, картон, целлюлоза, клееные и отделочные материалы, наполнитель в малоэтажном домостроении, сорбент, блочные материалы, древопластик и т.д.) Отсутствие научного подхода к данной проблеме тормозит решение обозначенных вопросов. Глубокое изучение этой проблемы позволит обеспечить разработку теоретических положений и технических решений ресурсосберегающей комплексной переработки древесного сырья, позволяющей в едином технологическом

ПЛ-6

процессе перерабатывать различные виды растительного сырья, включая отходы с получением готовой продукции высокого качества.

Также основными вызовами, стоящими на сегодняшний день перед лесохимической и деревообрабатывающей промышленностью, являются:

- сокращение сырьевой базы, по причине ухудшения экологической и энтомологической обстановки лесной экосистемы, снижения запасов деловой древесины;
- повышенная энергоемкость тепломассообменных процессов данных производств;
- снижение качества и экологичности выпускаемой продукции.

В связи с этим, актуальными становятся исследования, направленные на решение данных проблем, в том числе:

- расширение сырьевой базы за счет использования биомассы однолетних растений, биоповрежденной древесины, древесных отходов и отходов с/х производств
- разработка конструкции и создание экспериментальных образцов новых концептов тепломассообменного оборудования лесохимических производств;
- разработка технологий, обеспечивающих производство высококачественных и экологичных видов продукции лесохимических и деревообрабатывающих производств за счет внедрения ресурсосберегающих процессов глубокой переработки растительного сырья, совершенствования безопасных для экосистемы способов его делигнификации.

Для решения этих проблем на базе ФГБОУ ВО «Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева» была создана научная лаборатория «Глубокой переработки растительного сырья».

На основании проведенных коллективом исследований планируется дальнейшее изучение механизма ножевого и безножевого процесса размола биомассы однолетних растений, биоповрежденной древесины, древесных отходов и отходов с/х для производства востребованных товаров народного потребления. Актуальность проблемы заключается в разработке теоретических основ процессов глубокой переработки растительного сырья, позволяющих повысить производительность, качественные показатели готового продукта, экологическую безопасность производств.

Энергоэффективные технологии по получению экологически чистого топлива из возобновляемого растительного сырья, позволяющие снизить экологическую нагрузку используемых на практике углеводов, востребованы в условиях нарастающих энергетических рисков жизнедеятельности.

В настоящее время прослеживается тенденция увеличения доли соломы сельскохозяйственных растений в производстве целлюлозно-бумажной продукции. Причина этого: с одной стороны, дефицит древесного сырья и необходимость сохранения лесов как части глобальной экологической системы планеты; с другой – значительные размеры выращивания зерновых культур и необходимость квалифицированного использования соломы – побочного продукта сельскохозяйственного производства.

Результаты лабораторных исследований процессов переработки древесины, поврежденной насекомыми-вредителями, позволят перерабатывать эту древесину по оптимальной технологии в целлюлозно-бумажную продукцию, очистить территории, занятые пораженным лесом, расширить сырьевую базу действующих и строящихся лесохимических предприятий Красноярского края и Иркутской области. Изучение процессов варки древесины позволит скорректировать технологические процессы производства целлюлозно-бумажной продукции на строящихся предприятиях с учетом особенностей сырьевой базы этих предприятий.

Полученные научные результаты имеют высокую актуальность для Красноярского края и Сибирского региона, так как они могут служить основой при создании безотходной технологии переработки биомассы дерева с получением высококачественного продукта с заданными свойствами.

Массоперенос в процессах парциального окисления лигнинов в ценные химические продукты

Тарабанько В.Е.

Институт химии и химической технологии СО РАН

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»,

Красноярск, Россия

Возможности переработки возобновляемого растительного сырья в настоящее время активно исследуются и ориентированы на замещение нефтяных и других ископаемых ресурсов. Отходы сельскохозяйственных производств - огромный возобновляемый ресурс лигноцеллюлозных материалов, малоиспользуемый для химической переработки. В настоящей работе изучено влияние скорости перемешивания и объема реакционной массы на кинетику окисления костры льна в ванилин и целлюлозу в цилиндрическом реакторе объемом 1 литр при 160 °С и парциальном давлении кислорода 0,2 МПа.

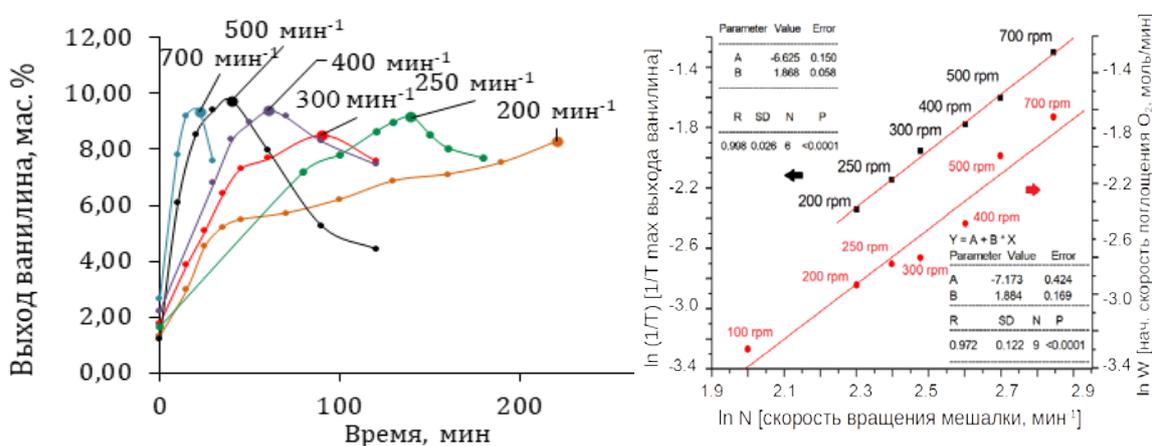


Рис. 1. Влияние скорости перемешивания на динамику накопления ванилина (слева); логарифмическая зависимость скоростей поглощения кислорода и накопления ванилина от скорости вращения мешалки (справа).

Показано, что в изученных условиях процесс окисления протекает в диффузионной области. Зависимости скоростей поглощения кислорода и накопления ванилина от скорости вращения мешалки в логарифмических координатах линейны (Рис. 1), тангенсы угла наклона этих прямых практически совпадают и имеют значение 1,9. Впервые количественно интерпретировано влияние интенсивности массопереноса на скорость окисления лигнинов молекулярным кислородом в рамках простой модели, связывающей интенсивность массопереноса с плотностью мощности перемешивания в объеме жидкой фазы.

Сопоставление полученных результатов с выходами ванилина при окислении нитробензолом, а также с лучшими результатами окисления кислородом в аналогичных условиях показывает, что в диффузионном режиме удается получать максимальные выходы ванилина, совпадающие в пределах точности эксперимента с теоретическим пределом выхода, т.е. с максимальным выходом в кинетическом режиме [1-3].

ПЛ-7

Изучено влияние объема реакционной массы постоянного состава на эффективность ее окисления. Интегральные показатели процесса (скорость поглощения и объем поглощенного кислорода в ммоль/мин и ммоль, выход ванилина и лигнокислот, побочного продукта, в граммах) в определенном интервале объемов ($V_{\max}/V_{\min} = 2-3$) не зависят от объема реакционной массы. Эти результаты полностью соответствуют модели массопереноса, интенсивность которого и, следовательно, скорость окисления определяются плотностью мощности перемешивания.

Экспериментально установлено, что гомогенизация водной фазы протекает на два-три порядка быстрее стадий внутренней диффузии реагентов и продуктов в пористой структуре костры льна и процесса окисления в целом и, очевидно и следовательно, не лимитирует изученный процесс. Показано, что из двух медленных стадий процесса окисления (внутридиффузионный перенос реагентов и продуктов в пористой структуре и массоперенос кислорода через границу раздела фаз газ-жидкость) последняя является лимитирующей, т.е. самой медленной стадией при плотностях мощности перемешивания, характерных для емкостных промышленных реакторов (10-20 кВт/м³).

Список литературы

- [1] Tarabanko V.E., Tarabanko N. *Int. J. Molecular Sciences*. - 2017. - V. 18. - P. 2421.
- [2] Tarabanko V.E., Kaygorodov K.L., Vigul D.O., Tarabanko N. *J. Wood Chem. Techn.* - 2020. - V. 40. - Iss. 6. - P. 421.
- [3] Tarabanko V.E., Vigul D.O., Kaygorodov K.L. *Biomass Conv. Bioref.* - 2022. <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02366-8>

Благодарность

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, грант № 20-63-47109.

Современный уровень промышленных и перспективных катализаторов гидрирования фурфурола

Степанова Л.Н., Лавренев А.В.

*Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
Омск, Россия
Lchem@yandex.ru*

Переработка растительной биомассы, которой богата территория Российской Федерации, в ценные химические продукты становится все более актуальной в свете современных подходов к решению задач защиты окружающей среды на основе принципов «зеленой» химии. Особый интерес представляет получение фурфурола путем гидролиза пентозансодержащего сырья (овсяная и рисовая шелуха, кукурузные початки, хвойная и лиственная древесина и т.п.) с его последующим каталитическим гидрированием до фурфурилового спирта, который востребован в синтезе уникальных полимеров и фармацевтических препаратов.

В рамках данного сообщения будет представлен сравнительный анализ эффективности катализаторов гидрирования фурфурола, как уже применяющихся в промышленности, так и еще ожидающих своего практического использования. Сегодня известны три основных типа катализаторов гидрирования фурфурола. К первому типу относятся медно-хромовые катализаторы, применяемые в промышленности. Низкая селективность образования целевого продукта - фурфурилового спирта, а также высокая токсичность соединений хрома, входящих в состав катализаторов, ограничивает их использование. Второй тип включает катализаторы на основе благородных металлов (Pd, Pt). Эти катализаторы быстро дезактивируются и, конечно, обладают высокой стоимостью.

Перспективными считаются катализаторы третьего типа, активными компонентами которых выступают такие переходные металлы как Ni, Co, Fe. Варьируя природу оксидного носителя, способы введения предшественников и различные сочетания металлических компонентов, можно обеспечить достижение высокой активности и селективности каталитического действия при продолжительности стабильной работы, достаточной для промышленного применения.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-23-20040, <https://rscf.ru/en/project/22-23-20040/>, и гранта в форме субсидии, предоставленного из бюджета Омской области.

Древесные гемицеллюлозы — перспективные биоактивные полимеры и матрицы

Маляр Ю.Н.^{1,2}

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

2 - Сибирский федеральный университет, Красноярск

malyar@icct.ru

В последние годы возрастает актуальность использования возобновляемых источников сырья для производства различных классов химических продуктов. Наиболее востребованным направлением является переработка древесной биомассы, а в особенности отходов целлюлозно-бумажной промышленности. Этот интерес обусловлен огромным количеством отходов, представляющих собой лигнины и гемицеллюлозы, которые практически не используются в промышленности. При этом гемицеллюлозы являются вторым наиболее распространенным возобновляемым полимером в лигноцеллюлозной биомассе. В отличие от целлюлозы, в которой мономерные звенья химически однородны, гемицеллюлозы представляют собой семейство гетерогенных полисахаридов с различными структурными единицами. Кроме того, эти полисахариды отличаются друг от друга с точки зрения структуры, физических и физико-химических свойств. Следовательно, использование гемицеллюлоз для разработки функциональных материалов является весьма перспективной, но сложной задачей. Большинство работ по утилизации гемицеллюлоз посвящено деполимеризации с получением химических веществ с добавленной стоимостью, таких как этанол, фурфурол, леволиновая кислота, 5- гидроксиметилфурфурол (НМФ) и ксилит. Альтернативным подходом к переработке гемицеллюлоз является их химическая модификация с сохранением полимерной структуры. Благодаря добавлению функциональных групп, частичной деполимеризации с укорочением основной цепи полимера становится возможным получение новых материалов с широким спектром востребованных свойств. Частичная карбонизация гемицеллюлоз с целью получения углерода также является перспективным способом утилизации гемицеллюлоз.

Будут отмечены результаты исследований по выделению гемицеллюлоз в процессах окислительной делигнификации древесины различных пород в среде «пероксид водорода – уксусная кислота – вода» в присутствии гомогенных и гетерогенных катализаторов. Преимуществами данного метода являются хороший выход гемицеллюлоз, их высокая чистота, водорастворимость и узкое молекулярно-массовое распределение, что свидетельствует обо однородности полисахаридов.

Разработаны процессы модификации гемицеллюлоз с получением функциональных анионных производных. Определены оптимальные условия процесса сульфатирования гемицеллюлозы комплексом сульфаминовая кислота-мочевина в отсутствие растворителя, при которых достигнута максимальная степень замещения. Исследован процесс

ПЛ-9

образования внутри- и межмолекулярных связей при взаимодействии гемицеллюлоз в многоосновными карбоновыми кислотами. Полученные таким образом модифицированные гемицеллюлозы предлагается использовать в качестве перспективного стабилизатора коллоидных систем, а также биосовместимой матрицы для солюбилизации биологически активных соединений.

Проведено *in vitro* исследование гемицеллюлоз и их производных как самостоятельных биологически активных соединений. Установлены антиоксидантные свойства гемицеллюлоз. Проведено исследование полученных производных в экспериментах на агрегацию тромбоцитов человека и гемолиз эритроцитов человека на базе ФГБУ «НМИЦ гематологии» Минздрава России.

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

ЯМР спектроскопия твердого тела в исследованиях активации и превращения малых алканов на металл-модифицированных цеолитах

Степанов А.Г.

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

E-mail: stepanov@catalysis.ru

Огромные запасы малых алканов состава C_1 - C_4 в составе природного газа, газового конденсата и нефтей требуют их рациональной переработки в более полезные продукты для промышленности и быта. Переработка алканов в полезные продукты, например, ароматические углеводороды или оксигенаты, возможна с использованием металл-модифицированных цеолитных катализаторов, т.е. цеолитов (структурного типа MFI, BEA, MOR, Y), с введенными в их поры металлов (Pt, Zn, Ga, In, Cu, Ag, Mo) в виде катионов или металл-оксидных частиц. Для понимания влияния введенного в цеолит металла на направление протекание реакции необходимо знание механизмов активации и превращения алкана на металл-модифицированном цеолите. Знание механизма открывает пути для регулировки направлений превращения алкана и разработки катализаторов, способных проводить реакции по пути определенным исследователем и получать требуемые продукты.

ЯМР спектроскопия высокого разрешения в твердом теле (ЯМР ВМУ) является высокоэффективным методом исследования механизмов реакций на гетерогенных катализаторах, который позволяет получать уникальную информацию о механизмах активации и превращения легких углеводородов, недоступную для получения другими методами.

В докладе: определены общие подходы использования ЯМР ВМУ для установления механизмов реакций на поверхности цеолитов; представлены результаты ЯМР спектроскопического исследования механизмов активации и превращения C_1 - C_4 алканов на цеолитах типа MFI (ZSM-5) и BEA, модифицированных Zn или In.

Активация метана на цеолитах Zn/H-ZSM-5, Zn^{2+} /H-BEA, ZnO/H-BEA. Установлено наличие синергетического действия введенного в цеолит цинка и бренстедовского кислотного центра (БКЦ) на активацию C-H связей метана [1]. Обнаружено значительное ускорение H/D обмена метана с БКЦ при модификации цеолита цинком [2]. Идентифицированы интермедиаты, образующиеся при активации метана [3]. Установлены конкурентные пути активации: H/D водородный обмен и образование цинк метильного интермедиата ($Zn-CH_3$) [4]. Обнаружено образования метокси-интермедиата ($O-CH_3$) [3] и установлена роль примесного молекулярного кислорода в его образовании [5]. Выявлены направления превращения метана в присутствии в цеолите примесного молекулярного кислорода [5]. Установлен механизм совместной ароматизации метана и пропана [6] и

ПЛ-10

выяснена роль кислорода в возможности ее протекания [7]. Установлена роль разных частиц цинка, катионов Zn^{2+} и малых кластеров ZnO в образовании Zn-CH₃ интермедиата [8].

Активация метана на цеолите InO^+ /H-ZSM-5, InO^+ /H-BEA. Анализ кинетики H/D водородного обмена метана и БКЦ цеолита показал наличие двух параллельных процессов при активации: водородного обмена и образование метил-индий оксидного интермедиата, что обусловлено синергизмом действия БКЦ и частиц InO^+ в активации молекулы метана [9]. Обнаружено превращение метана в оксигенаты, включая метанол и уксусный альдегид, а также протекание реакции совместной ароматизации метана и этилена [10].

Активация и превращение пропана на цеолитах Zn/H-ZSM-5, Zn^{2+} /H-BEA, ZnO/H-BEA. Обнаружены ускорение H/D обмена и его региоселективность в метильную группу алкана при введении цинка в цеолит, что свидетельствует о влиянии цинка на активацию C–H связей алкана БКЦ и преимущественной активации метильной группы пропана. Выявлены различия в механизмах H/D обмена на цеолитах, Zn^{2+} /H-BEA и ZnO/H-BEA [11]. Установлен механизм превращения пропана в ароматические углеводороды. На основании анализа кинетики ароматизации, полученной методом ¹H ЯМР ВМУ in situ, сделан вывод о различной эффективности катионов Zn^{2+} и частиц ZnO в ароматизации алкана [12].

Активация и превращение пропана на цеолите InO^+ /H-ZSM-5, InO^+ /H-BEA. Обнаружены ускорение H/D обмена и его региоселективность в метильную группу алкана в присутствии в цеолите катионов InO^+ . Кинетика H/D обмена обусловлена вкладом двух механизмов, обеспечивающих активацию алкана и его вовлечение в реакцию H/D обмена [13]. Превращение алкана протекает по двум направлениям: ароматизации и окислению в C₂–C₃ карбоновые кислоты [14].

Литература:

- [1] A. G. Stepanov, S. S. Arzumanov, A. A. Gabrienko, V. N. Parmon, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 2559.
- [2] A. G. Stepanov, S. S. Arzumanov, A. A. Gabrienko, A. V. Toktarev, D. Freude, *J. Catal.* **2008**, 253, 11.
- [3] M. V. Luzgin, V. A. Rogov, S. S. Arzumanov, V.N. Parmon, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 4559.
- [4] S. S. Arzumanov, A. A. Gabrienko, A. G. Stepanov, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, 6, 6381.
- [5] A. A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, M. V. Luzgin, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 24910.
- [6] M. V. Luzgin, S. S. Arzumanov, A. G. Stepanov, V. N. Parmon, *Catal. Today* **2009**, 144, 265.
- [7] A. G. Stepanov, S. S. Arzumanov, A. A. Gabrienko, *Chem.: Methods* **2021**, 1, 224–230.
- [8] A. A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, I.G. Danilova, D. Freude, J. Haase, A. G. Stepanov, *ACS Catal.* **2017**, 7, 1818.
- [9] S. S. Arzumanov, D. Freude, J. Haase, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 14427.
- [10] A. A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* **2014**, 118, 8034.
- [11] S. S. Arzumanov, A. A. Gabrienko, A. V. Toktarev, A. G. Stepanov, *J. Catal.* **2019**, 378, 341–352.
- [12] S. S. Arzumanov, A. A. Gabrienko, Z. N. Lashchinskay, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 30473.
- [13] S. S. Arzumanov, A. A. Gabrienko, A. V. Toktarev, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 19766.
- [14] A. A. Gabrienko, S. S. Arzumanov, A. V. Toktarev, I. P. Prosvirin, D. Freude, J. Haase, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* **2022**, 126, 16204.



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

УД-1 ÷ УД-46

Получение активированных углей из скорлупы кедрового ореха для электродов суперконденсаторов на неводных электролитах

Бородина О.А.^{1,2}, Елецкий П.М.^{1,2}, Лебедева М.В.^{1,2}, Мозылева М.А.^{1,2}

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

2 – *Новосибирский государственный университет, Россия*

o.borodina@q.nsu.ru

В настоящее время во всем мире проявляется высокий интерес к синтезу активированных углей (АУ) с высокоразвитой пористой структурой, которые находят самые разнообразные применения, включая адсорбенты, носители катализаторов и материалы электродов для суперконденсаторов [1, 2, 5]. Суперконденсаторы – высокоэффективные устройства для запасаения и транспортировки энергии, обладающие повышенной стабильностью и возможностью отдачи заряда с большой плотностью мощности, по сравнению с электрохимическими батареями.

Наиболее доступным и экологически чистым сырьем для получения АУ является растительная биомасса. Среди различных типов биомассы можно отметить косточки плодов и скорлупу орехов, обладающих повышенной плотностью и твёрдостью, которые могут наследоваться получаемыми АУ. Среди данного сырья отдельно следует выделить скорлупу кедрового ореха – промышленный отход заготовки данного ореха, образующийся в значительных количествах на территории Сибири и Дальнего Востока.

Для применения АУ в качестве материалов суперконденсаторов на неводных электролитах необходимы АУ, обладающие удельной поверхностью по БЭТ более 1500 м²/г, а также микро-мезопористой структурой с высокой долей поверхности доступной для электролита. Синтез таких АУ целесообразно проводить методом активации ортофосфорной кислотой. При этом, данный подход позволяет достичь большего выхода, по сравнению с другими подходами по активации [3, 4].

В ходе данной работы путем активации Н₃РО₄ были получены несколько серий АУ при варьировании различных условий синтеза (температура, время активации, соотношение кислоты к сырью). В результате удалось получить АУ с удельной поверхностью по БЭТ до 2400 м²/г при выходе АУ 20 – 47 масс. %.

Полученные активированные угли были протестированы в качестве электродных материалов для суперконденсаторов в электролите 1М ВМІМВF₄/ацетонитрил. Удельная ёмкость АУ при плотности тока разряда 0.2 А/г образцов достигла 118 Ф/г.

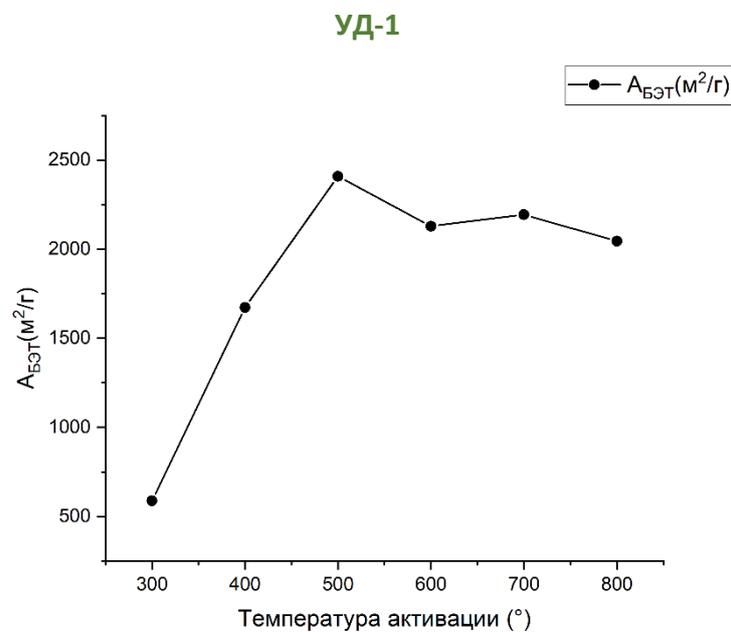


Рис. 1. График зависимости удельной поверхности от температуры активации

Благодарности: работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Науки и Высшего образования РФ в рамках государственного задания для Новосибирского Государственного Университета (проект № FSUS-2022-0022), а также для ФИЦ Института катализа СО РАН (проект № АААА-А21-121011390007-7).

Литература:

- [1] Elmouwahidi A. [и др.]. // Wood Science and Technology. 2020. № 2 (54). С. 401–420.
- [2] Huang C. [и др.]. // Electrochimica Acta. 2014. (137). С. 219–227.
- [3] Ma W. [и др.]. I // Electrochimica Acta. 2018. (266). С. 420–430.
- [4] Qin L. [и др.]. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2020. (866). С. 1–9.
- [5] Yeletsky P. M., Lebedeva M. V, Yakovlev V. A. // Journal of Energy Storage. 2022. (50). С. 1–28.

Получение муравьиной кислоты из Мискантуса Сибирского методом одностадийного гидролиза-окисления в присутствии растворимых бифункциональных Mo-V-P катализаторов

Черенков И.А., Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Панченко В.Н.,
Тимофеева М.Н., Громов Н.В., Пармон В.Н.
Институт катализа СОРАН, Новосибирск, Россия
gromov@catalysis.ru

Растительная биомасса представляется перспективным источником получения химически ценных веществ и энергии. Она состоит преимущественно из целлюлозы (до 50%), гемицеллюлоз (до 35%) и лигнина (до 20%) [1]. Мискантус Сибирский представляет собой техническую культуру с высокой скоростью накопления биомассы, возможностью произрастания в неблагоприятных условиях и на землях, не предназначенных для сельскохозяйственной деятельности.

Муравьиная кислота (МК) широко применяется в текстильной, кожевенной, сельскохозяйственной и химической промышленности. Сообщается также, что МК может стать эффективным веществом-донором водорода [2], что в будущем облегчит его транспортировку и хранение. Получение МК в настоящее время это технологически сложные процессы, которые также сопровождаются загрязнением окружающей среды [3].

Альтернативным методом получения МК является превращение лигноцеллюлозной биомассы и/или её компонентов путём гидролиза-окисления в присутствии бифункциональных Mo-V-P гетерополикислот (ГПК) (OxFA процесс). Такой процесс представляется перспективной и экологически чистой технологией, так как используемые реагенты и продукты реакции экологически безопасны [3]. В литературе наиболее часто подвергают превращению химически чистые моносахариды (глюкоза, фруктоза и др.) и полисахариды (целлюлоза, арабиногалактан и др.). Реже можно встретить исследования, посвященные преобразованию непосредственно растительной и микробиальной биомассы [4].

Наиболее популярными и эффективными каталитическими системами для OxFA процесса являются Mo-V-P гетерополикислоты. Такого типа катализаторы обладают высоким окислительным потенциалом и высокой кислотностью. ГПК катализаторы являются хорошо регенерируемыми, а также их состав может изменяться в широких пределах. В реакциях с превращением глюкозы выход МК достигает >80%, а при проведении реакции с целлюлозой выходы МК достигают 68% [5]. Сравнение с другими растворимыми системами (минеральные кислоты и др.) показывает, что ГПК более перспективны в OxFA процессе.

Целью работы является исследование процесса гидролиза-окисления мискантуса Сибирского в муравьиную кислоту в присутствии гомогенных бифункциональных Mo-V-РГПК катализаторов.

УД-2

Все эксперименты проводились в автоклаве высокого давления (Autoclave Engineers, USA) в диапазоне температур 130-180°C, давлении воздушной среды 5-50 атм, и при постоянном перемешивании (1000 об/мин). Полученные реакционные растворы анализировали методом ВЭЖХ (хроматограф Shimadzu Prominence LC-20, оснащенный колонкой Rezex ROA-Organic Acid H+ (Phenomenex, 300 мм×5.0 мм)).

ГПК катализаторы состава $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ (где $x=1,2,3,4,5,8$) были приготовлены путем кипячения H_3PO_4 и предварительно механоактивированной смеси оксидов MoO_3 и V_2O_5 . Полученные каталитические системы были исследованы методом ИК-спектроскопии. На спектрах ГПК катализаторов наблюдались полосы ($\nu_s(P-O)$), ($\nu_s(Mo=O_d)$), ($\nu_s(Mo-O_b-Mo)$) и ($\nu_s(Mo-O_c-Mo)$). Смещение и расщепление полосы $\nu_s(P-O)$ указывает на включение V в каркас гетерополианиона. Положение полос $\nu_s(Mo-O_b-Mo)$ и $\nu_s(Mo-O_c-Mo)$ зависят от содержания атома V в структуре гетерополианиона.

Оптимизация условий процесса проводилась в присутствии катализатора ГПК-1. Оптимальными условиями реакции были выбраны 180°C, давление воздушной смеси 20 атм, [субстрат] = 10 г/л, [V] = 40 ммоль/л, 1000 об/мин, 7 часов реакции. В оптимальных условиях выход МК составил 59 мас.%. Исследование влияния количества V в структуре гетерополианиона показало, что увеличение количества V приводит к увеличению селективности к образованию МК. Показано, что кислотные свойства раствора катализатора оказывают значительное влияние на выход МК. С увеличением значения pH происходит снижение выхода МК.

Таким образом, была показана возможность получения МК из мискантуса Сибирского в присутствии Mo-V-P гетерополикислот. Были подобраны оптимальные условия реакции, проведено исследование влияния кислотных свойств катализатора на процесс прямого превращения мискантуса, а также показана зависимость между количеством V в составе гетерополианиона и селективностью к образованию МК. Максимальный выход МК составил 68 мас.% в присутствии катализатора ГПК-3.

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

Литература:

1. Baruah J., Nath B. K., Sharma R., Kumar S., Deka R. C., Baruah D. C., Kalita E. // *Frontiers in Energy Research*. – 2018. – Т. 6.
2. Zhang S., Metin Ö., Su D., Sun S. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2013. – Т. 52, № 13. – С. 3681-3684.
3. Huang S.-C., Cheng C.-C., Lai Y.-H., Lin C.-Y. // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Т. 395. – С. 125176.
4. Sorokina K. N., Samoylova Y. V., Gromov N. V., Ogorodnikova O. L., Parmon V. N. // *Bioresource Technology*. – 2020. – Т. 317. – С. 124026.
5. Maerten S., Kumpidet C., Voß D., Bukowski A., Wasserscheid P., Albert J. // *Green Chemistry*. – 2020. – Т. 22, № 13. – С. 4311-4320.

Получение 5-гидроксиметилфурфурола из целлюлозы, выделенной из Мискантуса Сорановского, в присутствии серосодержащих циркониевых катализаторов

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

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

gromov@catalysis.ru

Вопросы экологии потребления ископаемых углеводородов, а также оценка ограниченности их запасов делают актуальными разработку технологий получения продуктов на основе альтернативного сырья. Растительная биомасса – наиболее перспективный источник углеводородов, благодаря значительному ежегодному приросту, экологической безопасности. Химические соединения, полученные предложенным путем, имеют высокую ценность для широкого ряда отраслей промышленности. Среди молекул-платформ, которые могут быть получены на основе растительного сырья (от англ. Platform molecules), можно выделить фурановые производные, которым найдено применение в топливной, полимерной, фармацевтической, химической отраслях производства. В качестве перспективного сырья для получения базовой молекулы фурановых производных 5-гидроксиметилфурфурола (5-ГМФ) предлагается использовать растительную непищевую биомассу с высоким содержанием целлюлозы, например, сельскохозяйственные отходы (шелуха и солома злаковых, жом сахарных культур) [1, 2], энергетические культуры (мискантус) [3] и др.

Данная работа посвящена исследованию способа получения 5-ГМФ из целлюлозы, выделенной из биомассы мискантуса Сорановского, в присутствии серосодержащих циркониевых катализаторов.

Рассмотренные в работе каталитические системы на основе диоксида циркония были приготовлены путем СВЧ-обработки предшественника – нитрата цирконила (Acros Organics), пропитанного серной кислотой. При приготовлении катализаторов варьировались параметры: содержания серы (1/4,5/8 %), температура (250/285/320 °С) и времени СВЧ-обработки после нагрева (0/5/10 минут). Мощность обработки образцов составила 1000 Вт.

Серия (15) катализаторов ZrO_2 -S-XX исследована при помощи комплекса физико-химических методов (низкотемпературной адсорбцией N_2 , РФА, адсорбция пиридина). Удельная площадь поверхности образцов находилась в диапазоне 77-125 м²/г. Согласно данным РФА, все катализаторы линейки имеют рентгеноаморфную структуру. Результаты поверхностной кислотности по адсорбции по пиридину будут представлены в докладе.

В ходе работы был получен целлюлозосодержащий продукт из биомассы мискантуса Сорановского ДОМи-10 с низким содержанием остаточного лигнина. Трехэтапная обработка мискантуса включала в себя окислительную делигнификацию, пероксидно-щелочную обработку, а также механическую активацию в планетарной мельнице ($m_{\text{суб}} - 6 \text{ г}$, $\sum t_{\text{акт}} - 50 \text{ мин}$, $N - 400 \text{ об/мин}$). Окислительная делигнификация проводилась по методике [4], ранее

УД-3

адаптированной под особенности недревесного сырья [1]. Условия окислительной делигнификации были следующими: температура процесса – 100 °С, гидромодуль – 26, загрузка катализатора $MnSO_4$ – 1 мас.%, концентрация H_2O_2 и CH_3COOH – 6 и 25 мас.%, соответственно. После первого этапа содержание лигнина уменьшилось с 20 до 9 мас.%. Для дальнейшего уменьшения содержания лигнина образец ДМи-10 был подвергнут щелочной обработке с добавлением в систему пероксида водорода по методике [5] с последующей механической активацией в планетарной мельнице. Полученный образец целлюлозы был обозначен как ДОМи-10, остаточное содержание лигнина в котором составило 1 мас.%. Все образцы целлюлозы и мискантуса исследованы методами РФА и ИК-спектроскопии, а варочные растворы после делигнификации методом ВЭЖХ с предварительной дериватизацией 2,4-динитрофенилгидрозином. Согласно данным РФА, индекс кристалличности образцов мискантуса различного времени помола до делигнификации (Ми-(0-30)) находился в диапазоне 73-76 %. Окислительная обработка (образцы ДМи-(0-30)) приводит к увеличению данного показателя до 82 %. Показано, время механической активации субстрата слабо влияет на показатель индекса кристалличности. ИК-спектры целлюлозных образцов включают полосы при 3600-3200, 2900, 1430, 1370 и 890 cm^{-1} , характерные для целлюлозы. В образцах ДМи-(10-30) и ДОМи-10 интенсивность полосы в области 1502 cm^{-1} , характеризующей валентные колебания $C=C$ ароматических колец и внеплоскостное колебание $C-O$ арильной группы в остаточном лигнине, существенно снижается. Определен выход моносахаридов в варочном растворе, который составил 20 мас.%. Преимущественно гемицеллюлозы в варочном растворе представлены ксилозой.

Линейка приготовленных катализаторов испытана в одностадийном процессе гидролиза-дегидратации целлюлозы ДОМи-10. Наибольшей эффективностью обладал катализатор ZrO_2-S-12 , в присутствии которого выход 5-ГМФ составил 15 мас.% за 7 ч реакции.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-23-01012.

Литература:

- [1] Cherepanova K.S., Gromov N.V., Medvedeva T.B. // Catalysis: from science to industry : Proceedings of VII International scientific school-conference for young scientists. 2022. С. 97.
- [2] Громов Н.В., Денисова М.Н., Медведева Т.Б., Яценко Д.А., Таран О.П. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2019. Т. 12(3). С. 435-445.
- [3] Капустянчик С.Ю., Поцелуев О.М., Галицын Г.Ю., Лихенко И.Е., Будаева В.В., Гисматулина Ю.А. Шумный В.К. // ДОСТИЖЕНИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ АПК. 2020. Т. 34, С. 42-46.
- [4] Sudakova I.G., Garyntseva N.V., Chudina A.I., Kuznetsov B.N. // Catalysis in Industry. 2020. Т. 12, С. 265-272.
- [5] Способ ферментации растительного материала и культивирования бактерий, экстракт ферментированного растительного материала, порошок экстракта ферментированного растительного материала и их применение [Текст]: пат. 2370532 Рос. Федерация: МПК С 12 N 1/20 / Г-И. Сомы [и др.] – № 2006114032/13; заявлено 22.09.2004; опублик. 20.10.2009, Бюл. № 29. – 32. С. 25-30.

Изомеризация ксилолов в присутствии цеолитсодержащих катализаторов, синтезированных с использованием различных типов связующих

Киреев Г.А.

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

chemist.kireev@gmail.com

Изомеризацию ксилолов обычно проводят с использованием цеолитсодержащих катализаторов, структурные особенности и кислотные характеристики которых определяют маршрут процесса [1]. Наличие в структуре катализатора одновременно микро- и мезопор наряду с умеренной кислотностью обеспечивает протекание процесса параллельно по обоим маршрутам, позволяя увеличивать конверсию сырья и получать дополнительное количество ценных продуктов. Одновременная реализация моно- и бимолекулярной изомеризации возможна не только за счет использования в составе носителя иерархического функционального материала, но и путем добавления мезопористого связующего.

Связующие, такие как оксид алюминия и природные глины, традиционно используются в составе промышленных цеолитсодержащих катализаторов для обеспечения необходимых прочностных характеристик, увеличения массопереноса [2]. Оксид алюминия способен значительно повышать кислотность носителей на его основе за счет взаимодействия между цеолитом и связующим при термической обработке. В свою очередь, природные глины способствуют снижению кислотности катализатора и используются в катализаторах тех процессов, где необходима умеренная кислотность для уменьшения вклада побочных реакций.

В данной работе были синтезированы носители на основе цеолита ZSM-5 с применением бемита и природных алюмосиликатных нанотрубок галлуазита в качестве связующих веществ (ZSM-5/Al₂O₃ и ZSM-5/ГНТ соответственно). Нанесение платины осуществляли в одну стадию методом пропитки по влагоемкости H₂PtCl₆·6H₂O (расчетное содержание Pt – 0,5%). На всех этапах синтеза образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа (просвечивающая электронная микроскопия, низкотемпературная адсорбция-десорбция N₂, термопрограммируемая десорбция NH₃, энергодисперсионная рентгенофлуоресцентная спектрометрия).

Катализаторы исследовали в гидроизомеризации ароматической фракции С-8 риформинга на лабораторной установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора в интервале температур 360–420 °С, объемной скорости подачи сырья (ОСПС) = 4–6 ч⁻¹, давлении H₂ 1,0 МПа и соотношении H₂/сырье = 900 нл/л.

Установлено, что носитель ZSM-5/ГНТ характеризуется значительным содержанием мезопор и умеренной кислотностью по сравнению с ZSM-5/Al₂O₃. Катализаторы обладают высокой селективностью по целевому продукту процесса – *п*-ксилолу (соотношение *п*-ксилол/*о*-ксилол находится в пределах 1,0). Однако при схожих значениях степени

УД-4

превращения этилбензола (65–80%) катализатор, синтезированный с использованием галлуазита в качестве связующего, характеризуется меньшими потерями ксилолов (минимальное значение потерь для Pt/ZSM-5/Al₂O₃ равно 7,2%, для Pt/ZSM-5/ГНТ – 1,3%).

Благодарности: Работа выполнена в рамках Государственного задания РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина FSZE-2022-0002 «Катализаторы на основе наноструктурированных материалов для процессов переработки углеродсодержащего сырья в компоненты моторных топлив и нефтехимические полупродукты».

Литература:

- [1] Demikhova N. R. et al. Isomerization of xylenes (a review) //Petroleum Chemistry. – 2021. – С. 1-20.
- [2] Mitchell S., Michels N. L., Pérez-Ramírez J. From powder to technical body: the undervalued science of catalyst scale up //Chemical Society Reviews. – 2013. – Т. 42. – №. 14. – С. 6094-6112.

Катализаторы $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ для неокислительного дегидрирования пропана: влияние различных методов синтеза и природы прекурсора циркония

Каплин И.Ю., Городнова А.В., Ужуев И.К., Локтева Е.С., Маслаков К.И., Голубина Е.В.
*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия*
kaplinigormsu@gmail.ru

Перспективным способом переработки легких углеводородов, в частности пропана, является каталитическое неокислительное дегидрирование (ДГП) с целью получения олефинов, – полезных продуктов, служащих сырьем для полимерной промышленности. Сегодня на функционирующих промышленных объектах широко используют катализаторы с высоким содержанием хрома (до 15-20 масс.%, Oleflex). Однако из-за высокой токсичности соединений этого металла стоит задача уменьшения содержания хрома в катализаторах без существенной потери активности. Возможной альтернативой могут быть структурно-модифицированные системы на основе ZrO_2 и SiO_2 , содержащие небольшие количества CrO_x в качестве активного компонента. Оксид кремния играет роль текстурного стабилизатора, а диоксид циркония обеспечивает формирование дополнительных Zr-ненасыщенные центры, по мнению ряда исследователей, проявляющих собственную каталитическую активность. Важным шагом для направленной оптимизации свойств катализаторов является варьирование способа введения хрома в оксидные системы, а также использование различных прекурсоров циркония в их синтезе.

В рамках настоящей работы были приготовлены несколько серий катализаторов. Первую серию образцов CrZrSi синтезировали одностадийным методом «one-pot» с одновременным осаждением всех компонентов. Для этой цели гомогенную смесь $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ и темплата СТАВ (бромид цетилтриметиламмония) смешивали с раствором тетраэтоксисилана (TEOS) в 25% водном ТМАОН (гидроксид тетраметиламмония). Полученную суспензию тщательно перемешивали и затем очень медленно выпаривали растворитель. Образовавшийся серо-зеленый осадок прокаливали на воздухе при 600°C в течение 5 ч. Двойной оксид ZrSi ($\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$), использованный далее для пропитки солью хрома, готовили по этой же методике. Вторую серию образцов CrZrSi_imp готовили методом пропитки ранее синтезированного носителя ZrSiO_x . Содержание в образцах составляло 4, 7 и 9 масс.% в расчете на Cr_2O_3 . После выпаривания растворителя и сушки, образцы прокаливали на воздухе при 600°C в течение 5 ч. Оптимальный метод нанесения хрома был использован при приготовлении аналогичной по составу системы с использованием в качестве прекурсора циркония металл-органической структуры UiO-66. Каталитические эксперименты всех образцов в реакции ДГП проводили на установке УЛКат-1 (УНИСИТ, Россия), оснащенной кварцевым реактором с неподвижным слоем катализатора (100 мг) при температурах 500–600 $^\circ\text{C}$. Состав реакционной смеси: 40 об.% C_3H_8 , 60 об.% N_2 , скорость потока составляла 30 мл/мин. Анализ продуктов проводили методом газовой, используя колонку HP-PLOT “ Al_2O_3 ”-S (Agilent, США).

УД-5

Показано, что величины удельной площади поверхности всех систем лежат в интервале от 200–500 м²/г. Для образцов, приготовленных методом «one-pot», количество Cr практически не сказывается на величинах $S_{\text{ВЕТ}}$ и диаметра пор. Нанесение оксида хрома методом пропитки приводит к значительному снижению $S_{\text{ВЕТ}}$ и, по-видимому, за счет блокировки устьев пор носителя. По данным СЭМ-ЭДА для серии образцов CrZrSi доля хрома на поверхности возрастает примерно в два раза при увеличении номинального содержания Cr₂O₃. Для CrZrSi-imp, напротив, доля Cr₂O₃ закономерно растет с повышением содержания металла в образце. Различия двух серий проявились в степени однородности распределения Cr по поверхности: для образцов, приготовленных методом «one-pot», участков повышенной концентрации металла не обнаружено, а при нанесении хрома методом пропитки привело к неравномерному его распределению. По данным КР-спектроскопии в образце 4CrZrSi весь хром присутствует в виде Cr⁶⁺, но в образце 9CrZrSi он в основном находится в виде оксида хрома (III). Такие системы характеризуются сильным взаимодействием оксидов кремния и хрома, на что указывает высокая интенсивность линии колебаний Si–O–Cr при 700 см⁻¹. При введении хрома методом пропитки разницы в состоянии металла в зависимости от содержания не наблюдается. Интенсивные сигналы поглощения водорода на ТПВ профилях образцов имеют похожую форму и относятся к восстановлению Cr⁶⁺ до Cr³⁺. В профиле 9CrZrSi максимум восстановления смещен в сторону более низких температур по сравнению с образцами с меньшим содержанием Cr. Для серии катализаторов, приготовленных методом пропитки, температуры максимумов пиков совпадают, что свидетельствует об одинаковой природе поверхности.

Согласно результатам каталитических тестов селективность образования пропилена выше в присутствии образцов, полученных совместным осаждением тройных систем. В случае образцов CrZrSi конверсия пропана повышается с увеличением содержания хрома, тогда как для серии CrZrSi_imp величина конверсии практически не зависит от содержания хрома. Полученный результат указывает на важность состояния хрома на поверхности для повышения эффективности катализатора.

В рамках последующей работы «one-pot» методом были синтезированы образцы с использованием Zr-содержащего UiO-66 в качестве источника циркония. Материалы, полученные пиролизом или выжиганием металл-каркасных структур, привлекают всё больше внимания за счет формирования высокодефектной структуры и равномерного распределения элементов в объеме и на поверхности.

В докладе будут отражены результаты физико-химических методов (в том числе in-situ ИК адсорбированного пропана) и каталитических испытаний образцов на основе UiO-66, а также будут представлены данные по регенерационной обработке всех приготовленных систем после длительного контакта с реакционной смесью.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-23-00445 с использованием оборудования, приобретенного в рамках Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

Гидрокрекинг гудрона в присутствии муравьиной кислоты и углеродных нановолокон

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

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – Новосибирский государственный технический университет

E-mail AlexCsh@yandex.ru

В настоящее время использование тяжелых нефтей и нефтяных остатков требует разработки новых физических и каталитических технологий глубокой переработки тяжелого углеводородного сырья. При этом существует острая необходимость в утилизации нетрадиционных тяжелых нефтепродуктов, таких как гудрон, тяжелые каталитические газойли и т.д. [1].

Однако получение лёгких фракций нефти из гудрона затруднено, в первую очередь из-за низкого содержания в нём водорода. Следует отметить, что в процессах некаталитического «извлечения углерода», например, с помощью термического крекинга или замедленного коксования, выход образующихся более легких продуктов низок. Альтернативой являются различные процессы гидрокрекинга, основным достоинством которых является возможность переработки как дистиллятного, так и остаточного сырья с получением высококачественных продуктов (сжиженных газов, высокооктановых бензинов, низкозастывающего дизельного и реактивного топлива). Большинство процессов гидрокрекинга рассчитано на переработку тяжелых атмосферных и вакуумных газойлей, газойлей крекинга и коксования. Молекулярный водород для процессов гидрокрекинга можно получать из различных источников сырья и применяя при этом разнообразные технологии [2]. В качестве альтернативы водороду могут быть использованы различные вещества – доноры водорода, например, водяной пар, тетрагидронафталин или муравьиная кислота [3,4].

Целью настоящей работы стало исследование процесса гидрокрекинга гудрона в присутствии муравьиной кислоты, а также изучение влияния углеродных нановолокон на этот процесс.

Процесс гидрокрекинга гудрона в присутствии муравьиной кислоты (МК) проводили в реакторе, работающем под давлением 10 атм. и при температурах 250-550 °С. Для того чтобы определить влияние углеродных нановолокон (УНВ+) на реакцию гидрокрекинга гудрона, их загружали в реактор вместе с гудроном и муравьиной кислотой.

Результаты по выходу газообразных, жидких и твердых продуктов реакции представлены в таблице. Видно, что с увеличением температуры реакции гидрокрекинга в присутствии МК и УНВ+ конверсия гудрона увеличивается. Даже при температуре 250 °С образуется 15% жидких продуктов, что связано с высокой активностью УНВ+ в разложении МК. Выход жидких продуктов проходит через максимум. Максимальный выход жидкого продукта зафиксирован при 300 °С и составляет 34 мас. %.

Таблица. Продукты реакции гидрокрекинга vacuum residue в присутствии FA и CNF (alkali)

УД-6

Температура, °С	Селективность, %		
	Газ*	Жидкие углеводороды	Остатки гудрона и кокс
250	8	15	77
300	15	34	51
350	32	29	39
400	46	24	30
450	57	19	24
500	65	13	22

При температурах выше 400 °С происходит крекинг жидких продуктов. В случае проведения процесса в присутствии МК и УНВ+ скорость крекинга жидких продуктов увеличивается по сравнению с термическим процессом. Данные по фракционному составу представлены на рисунке.

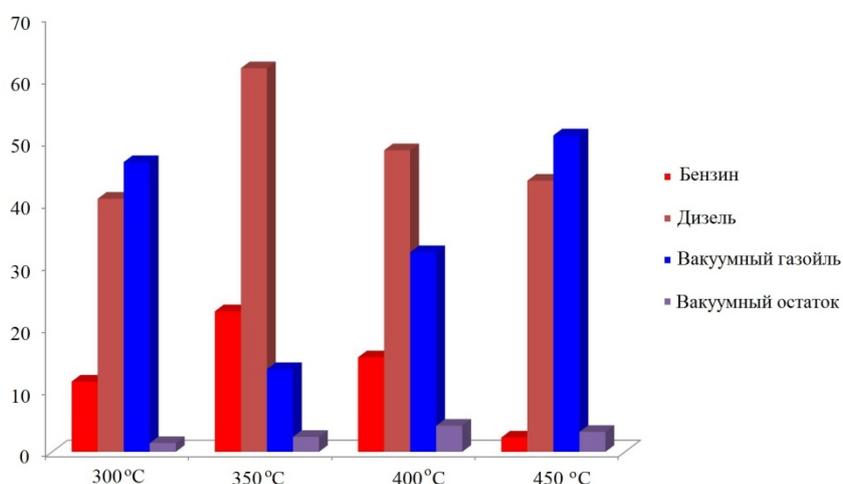


Рис. Фракционный анализ жидких продуктов реакции гидрокрекинга гудрона в присутствии МК и УНВ+ в температурном диапазоне 300-450 °С

Из диаграммы видно, что максимальный выход бензина и дизеля наблюдается при температуре 350 °С и составляет 84,3%. При увеличении температуры гидрокрекинга гудрона в присутствии МК и УНВ+ выше 350 °С выход бензина и дизеля уменьшается, это объясняется тем, что жидкие продукты гидрокрекинга при температурах 350-450°С претерпевают дальнейшие преобразования.

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

Литература:

- [1] Hosseinpour M., Fatemi S., Ahmadi S.J., Morimoto M., Akizuki M., Oshima Y., Fumoto E. // Applied Catalysis B: Environmental. 2018, 230, 91–101.
- [2] Макарян И. А., Седов И. В., Никитин А. В., Арутюнов В. С. // Переработка нефти и газа. 2020, 1(24), 50-68.
- [3] Chesnokov V.V., Dik P.P., Chichkan A.S. // Energies. 2020, 13(17), 4515:1-12.
- [4] Chesnokov V.V., Dik P.P., Nikityonok A.V., Chichkan A.S., Parmon V.N. // Chemical Engineering Journal. 2022, 449, 137839:1-9.

Изучение эффекта СО-индуцированной сегрегации как инструмента контроля состава поверхности и каталитических свойств Pd-Ag/Al₂O₃ катализаторов.

Четырин И.А.^{1,2}, Бухтияров А.В.^{1,2}, Панафидин М.А.^{1,2}, Просвирин И.П.¹, Смирнова Н.С.³,
Машковский И.С.³, Стахеев А.Ю.³, Зубавичус Я.В.^{1,2}, Бухтияров В.И.¹

1 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

2 – ЦКП СКИФ ИК СО РАН, Новосибирск, Россия

3 – Институт органической химии РАН, Москва, Россия

E-mail chia@catalysis.ru

В настоящее время биметаллические катализаторы привлекают широкое внимание научного сообщества, поскольку в ряде случаев они проявляют лучшие каталитические свойства, такие как активность, селективность и стабильность, по сравнению с их монометаллическими аналогами. Катализаторы на основе Pd-Ag являются перспективными для использования в ряде промышленно-важных реакциях, таких как селективное гидрирование алкинов [1], окисление метанола [2], селективное разложение муравьиной кислоты на CO₂ и H₂ [3] и другие. Добавление второго компонента в состав монометаллических катализаторов приводит к формированию на поверхности наночастиц новых активных центров со специфической геометрией и/или изменению их электронных свойств, что в свою очередь приводит к изменению каталитических свойств образцов. Таким образом, систематическое изучение состава, морфологии и структуры поверхности наночастиц является ключом к пониманию роли второго компонента в составе катализатора.

Хорошо известно, что во многих случаях формирование активных центров катализатора может происходить непосредственно под воздействием реакционной среды или отдельных газов (CO, O₂, NO и др.), например изменение химического состояния элементов на поверхности, их перераспределение в частице/активном компоненте в биметаллических/многокомпонентных системах, изменение электронных и структурных свойств и т.д. Одним из примеров перераспределения металлов на поверхности наночастиц является адсорбционно-индуцированная сегрегация [4, 5].

Целью настоящей работы является изучение влияния эффекта СО-индуцированной сегрегации на Pd-Ag/Al₂O₃ катализаторах с различным содержанием Pd и Ag на состав поверхности и каталитические свойства в реакции селективного гидрирования ацетиленов в этилен. Было изучено влияние температуры адсорбционно-индуцированной сегрегации на каталитические и структурные свойства Pd₁Ag₁₀/Al₂O₃ ([Pd] = 0.5%, Pd:Ag = 1:10). Изменения в составе и структуре поверхности Pd-Ag наночастиц, вызванные сегрегационной обработкой при различных температурах, исследовались также методами РФЭС и ИК-спектроскопии адсорбированного СО.

Как показали каталитические и спектральные измерения, увеличение температуры обработки от 50 до 250°C приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения линейно адсорбированного СО и соотношения Pd/Ag, что указывает на увеличение количества Pd центров на поверхности Pd₁Ag₁₀ наночастиц. Одновременно наблюдается

УД-7

увеличение каталитической активности в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилене (рост конверсии от 26% до 60% при $T_{\text{реакт}} = 70^{\circ}\text{C}$). Однако дальнейшее повышение температуры сегрегационной обработки до $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ приводит как к уменьшению интенсивности полосы поглощения линейно адсорбированного СО и соотношения Pd/Ag на поверхности наночастиц, так и к снижению каталитической активности.

Также с помощью ИК-спектроскопии адсорбции СО и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии была изучена динамика сегрегации палладия под воздействием СО в зависимости от времени обработки для образца с низким содержанием серебра Pd₃Ag. Результаты ИК-СО спектроскопии для Pd₃Ag/Al₂O₃ при его длительной обработке в 0.5%СО/Не показывают значительное увеличение интенсивности пика мостиковой формы СО, что свидетельствует об увеличении количества палладия на поверхности сплавных наночастиц. Данный результат также коррелирует с РФЭС данными, согласно которым при увеличении времени экспозиции происходит увеличение соотношения Pd/Ag, что указывает на обогащение поверхности наночастиц палладием.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 19-13-00285-П).

Литература:

- [1] Glyzdova D. V., Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Tsyruľnikov P.G. // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. P. 1120–1140.
- [2] Panafidin M.A., Bukhtiyarov A. V., Klyushin A.Yu., Prosvirin I.P., Chetyrin I.A., Bukhtiyarov V.I. // Kinet. Catal. 2018. V.60. P. 832–841.
- [3] Snekа-Płatek O., Kaźmierczak K., Jędrzejczyk M., Sautet P., Keller N., Michel C., Ruppert A.M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V.45. P.17339–17353.
- [4] Yao Y., Goodman D. W. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2014. V. 16. P. 3823.
- [5] Smirnova N.S., Markov P.V., Baeva G.N., Rassolov A.V., Mashkovsky I.S., Bukhtiyarov A.V., Prosvirin I.P., Panafidin M.A., Zubavichus Y.V., Bukhtiyarov V.I., Stakheev A.Yu. // Mend. Comm. 2019. V. 29. P. 547-549.

Изучение этанолигнина коры кедр сибирского методом 2D ЯМР

Левданский А.В.¹, Казаченко А.С.^{1,2}, Кондрасенко А.А.¹¹ – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия² – Сибирский Федеральный университет, Красноярск, Россия
alexander.l@mail.ru

В последние годы вырос интерес к переработке коры деревьев, являющейся отходом лесной промышленности, в востребованные химические продукты. Химический состав и структура коры, а также потенциальное применение её отдельных компонентов активно изучается [1, 2]. Тем не менее, строение основного компонента – лигнина, остается наименее исследованным. В настоящей работе строение этанолигнина, выделенного из коры кедр сибирского (*Pinus sibirica*) изучено методом 2D HSQC ЯМР спектроскопии.

Спектр 2D ¹H–¹³C HSQC этанолигнина коры кедр состоит из двух областей: алифатической оксигенированной (δ_C/δ_H 50–90/2.9–5.7 м.д.) (рис. 1) и ароматической (δ_C/δ_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.

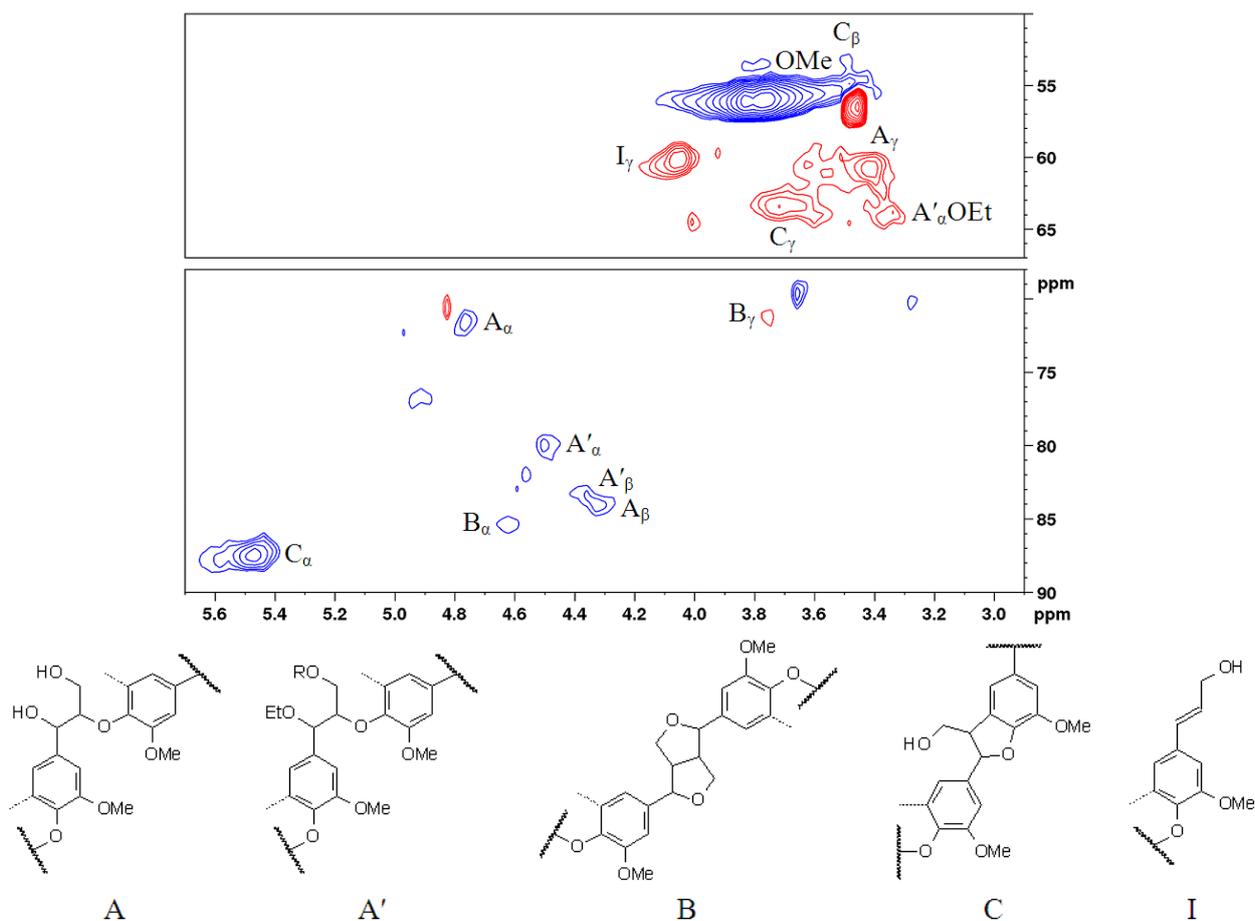


Рис. 1. Алифатическая оксигенированная область HSQC спектра этанолигнина коры кедр. А – β -арильные эфиры, А' – α -этоксильрованные (α -COEt) β -арильные эфиры, В – пинорезинолы, С – фенолкупараны, I – концевые группы циннамильного спирта.

УД-8

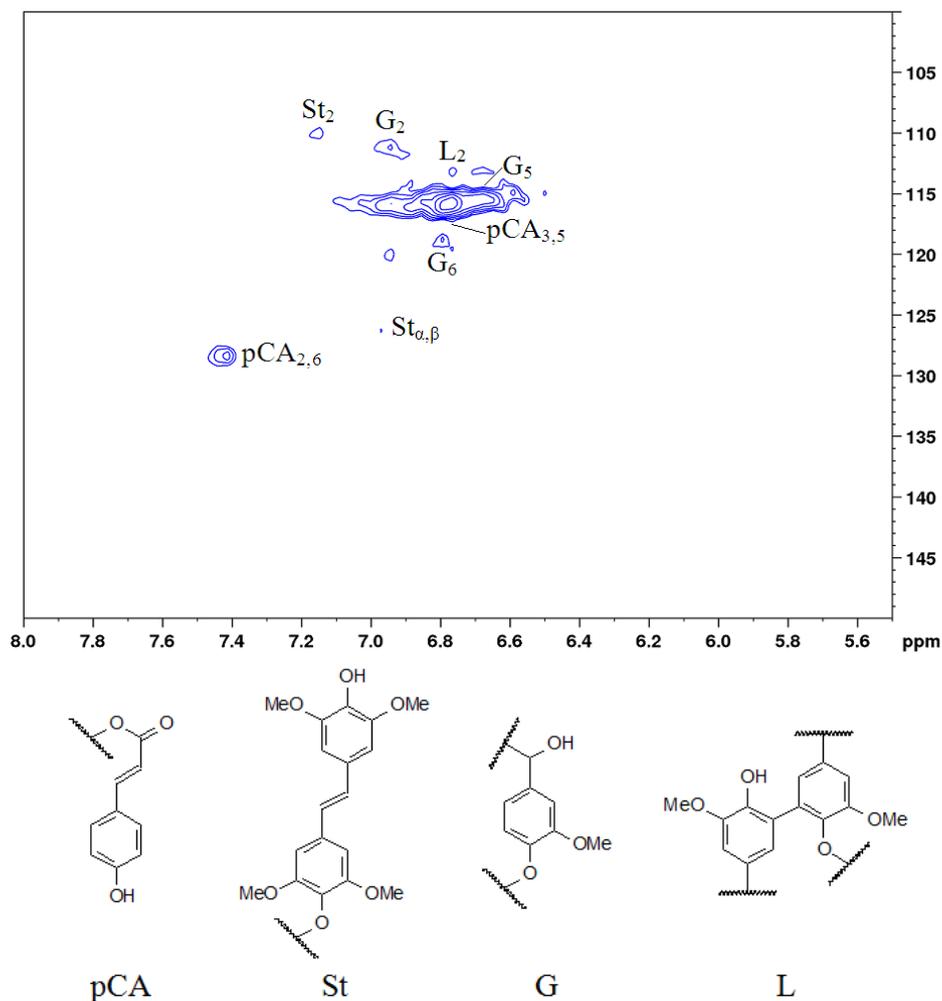


Рис. 2. Ароматическая область HSQC спектра этанолигнина коры кедр. *pCA* – *p*-кумараты, *St* – стильбены, *G* – гваяцильные единицы, *L* – 5–5' конденсированные субъединицы.

В области сигналов боковых цепей HSQC спектра имеются корреляционные пики β -ариловых эфиров, пинорезинольных и фенолкупумарановых фрагментов, концевых групп циннамильного спирта. Обнаружено, что β -ариловые эфиры в этанолигнине берёзы частично ацилированы этоксильными группами в α -положении.

Ароматическая область HSQC спектра содержит характерные корреляционные пики *p*-кумаратов, стильбенов и гваяцильных единиц. Кроме того, в лигнине обнаружены сигналы слабой интенсивности, типичные для 5–5' конденсированных структур.

Благодарности: Работа выполнена в рамках гос. задания ИХХТ СО РАН, проект FWES-2021-0017.

Литература:

- [1] Rietzler B., Karlsson M., Kwan I., Lawoko M., Ek M. // *Biomacromolecules*. 2022. V.23. P. 3349-3358.
- [2] Liu L.-Y., Patankar S.C., Chandra R.P., Sathitsuksanoh N., Saddler J.N., Renneckar S. // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V.8. P. 4745-4754.

Исследование влияния условий приготовления связующего на физико-химические и каталитические свойства NiW цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга

Ревякин М.Е., Казаков М.О., Пахарукова В.П., Климов О.В., Носков А.С.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

revyakin@catalysis.ru

На сегодняшний день гидрокрекинг является одним из ключевых углубляющих каталитических процессов нефтепереработки. Известно, что большинство исследований в области катализаторов гидрокрекинга связано с подбором состава катализатора, либо с модифицированием цеолитного компонента. Однако, промышленные катализаторы гидрокрекинга в своем составе обязательно содержат связующее в качестве которого выступает оксид алюминия и/или аморфный алюмосиликат. Характеристики связующего, а также сам процесс формования, оказывают непосредственное влияние на свойства катализаторов [1]. Стоит отметить, что несмотря на значимость, данному вопросу уделяется достаточно мало внимания в открытой научной литературе.

Цель данной работы – исследование влияние характеристик связующего (оксида алюминия) на физико-химические и каталитические свойства цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга. Для этого было использовано четыре образца псевдобемита, приготовленных методом гидротермальной обработки продукта термохимической активации гиббсита. Варьирование характеристик псевдобемитов обеспечивалось за счет изменения условий гидротермальной обработки. Показано, что увеличение температуры и продолжительности обработки приводило к увеличению размера первичных частиц псевдобемита, что видно по увеличению размера области когерентного рассеяния по данным РФА (таблица 1).

Таблица 1. Условия приготовления и характеристики образцов псевдобемитов

Образец	B1	B2	B3	B4
Температура, °С	150	160	160	160
Время, ч	8	8	12	24
D _{ОКР} , нм	6,5	10,5	11,0	14,0

Носители для катализаторов гидрокрекинга (20 мас.% цеолита) готовили смешением цеолита USY и AlOОН с последующей пептизацией, экструзией, сушкой при 120°С и прокаливанием при 550°С. Катализаторы NiW/USY-Al₂O₃ (19.0 мас.% W и 3.0 мас.% Ni) получали пропиткой носителя по влагеёмкости водными растворами, содержащими предшественники Ni и W, с дальнейшей сушкой при 120°С и прокаливанием при 500°С. Полученные образцы носителей и катализаторов были исследованы рядом физико-химических методов (ИСП-АЭС, РФА, низкотемпературная адсорбция азота, ИКС адсорбированного пиридина, ПЭМВР, РФЭС). Для оценки каталитических свойств образцы

УД-9

тестировали в модельной реакции гидрокрекинга гексадекана (310°C; 4 МПа; 4-16 ч⁻¹; H₂/сырье 300 об./об.).

Текстурные характеристики носителей и соответствующих катализаторов представлены в таблице 2. Согласно полученным результатам, образцы носителей и катализаторов имеют различные текстурные характеристики. Увеличение температуры и времени гидротермальной обработки псевдобемитов, приводило к увеличению объема и диаметра пор соответствующих носителей и катализаторов, однако снижало удельную поверхность полученных образцов.

Таблица 2. Текстурные характеристики носителей и катализаторов

Носители	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г	Катализаторы	S _{БЭТ} , м ² /г	V _{пор} , см ³ /г
USY-Al ₂ O ₃ -B1	324	0,53	NiW/USY-Al ₂ O ₃ -B1	251	0,37
USY-Al ₂ O ₃ -B2	344	0,54	NiW/USY-Al ₂ O ₃ -B2	258	0,36
USY-Al ₂ O ₃ -B3	304	0,72	NiW/USY-Al ₂ O ₃ -B3	217	0,45
USY-Al ₂ O ₃ -B4	258	0,84	NiW/USY-Al ₂ O ₃ -B4	195	0,47

По данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина образцы носителей имеют близкие значения концентраций брэнстедовских кислотных центров. По данным ПЭМБР и РФА во всех NiW катализаторах после сульфидирования формируются кристаллиты WS₂ со средней длиной слоя 3-4 нм и количеством слоев в пакете 2-3. Согласно РФЭС доля W⁴⁺ и NiWS фазы в катализаторах составляет 55-60 и около 50% соответственно.

Изменение текстурных характеристик катализаторов приводит к изменению их каталитических свойств. В результате каталитических испытаний было показано, что самую высокую активность в превращении гексадекана имеет катализатор NiW/USY-Al₂O₃-B4, который характеризуется наибольшим диаметром и объемом пор среди исследуемых образцов. Катализатор NiW/USY-Al₂O₃-B1 с наименьшим диаметром и объемом пор имеет наименьшую активность из исследуемых образцов. Повышенная активность катализаторов NiW/USY-Al₂O₃-B3 и NiW/USY-Al₂O₃-B4 вероятнее всего связана с уменьшением диффузионных ограничений и, как следствие, более легким доступом молекул сырья к кислотным центрам цеолита за счет более широких пор связующего.

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

Литература:

[1] L. Lakiss, J. P. Gilson, V. Valtchev, S. Mintova, A. Vicente, A. Vimont, J. Bricker, Microporous and Mesoporous Materials 2020, **299**, 110114.

Каталитические свойства систем на основе катионных η^5 -циклопентадиенильных комплексов палладия(II) с фосфорорганическими лигандами в аддитивной полимеризации норборнена

Орлов Т.С.^{1,2}, Суслов Д.С.¹, Быков М.В.¹, Пахомова М.В.¹, Абрамов З.Д.¹

1 – ФГБОУ ВО «ИГУ», г. Иркутск, Россия

2 – ФГБОУ ВО «ИРНИТУ», г. Иркутск, Россия

tim53145314@gmail.com

Аддитивные полимеры норборнена (НБ) и его производных проявляют комбинацию уникальных свойств, что делает их привлекательными для применения в медицине, электронной промышленности и оптике, а также для мембранного газоразделения [1,2]. Наиболее перспективными предшественниками катализаторов для аддитивной полимеризации НБ и его производных являются катионные металлорганические комплексные соединения палладия. Известные примеры включают катионные метильные [3], бензильные [4] и η^3 -аллильные комплексы палладия [5,6], модифицированные мезитиленом, объемными фосфорорганическими лигандами или ННС-карбенами.

Металлоценовые и полусэндвичевые комплексы различных переходных металлов нашли широкое применение в катализе. Известным примером являются металлоценовые катализаторы на основе металлов подгруппы титана, которые нашли применение в промышленном производстве полимеров α -олефинов. Хотя сообщалось о ряде η^5 -циклопентадиенильных комплексов палладия, их относительно немного по сравнению с комплексами других металлов платиновой группы. Катионные же комплексы палладия, содержащие η^5 -циклопентадиенильный лиганд, встречаются редко. Недавно нами был предложен новый маршрут синтеза таких соединений путем взаимодействия ацетилацетонатных комплексов палладия с циклопентадиеном в присутствии эфирата трифторида бора [7]. В свою очередь в научной литературе нет сообщений об исследовании каталитических свойств катионных циклопентадиенильных комплексов палладия в аддитивной полимеризации норборнена.

В данном докладе представлены данные по исследованию каталитических свойств катионных циклопентадиенильных комплексов палладия с фосфорорганическими лигандами (рисунок 1) в реакции полимеризации НБ.

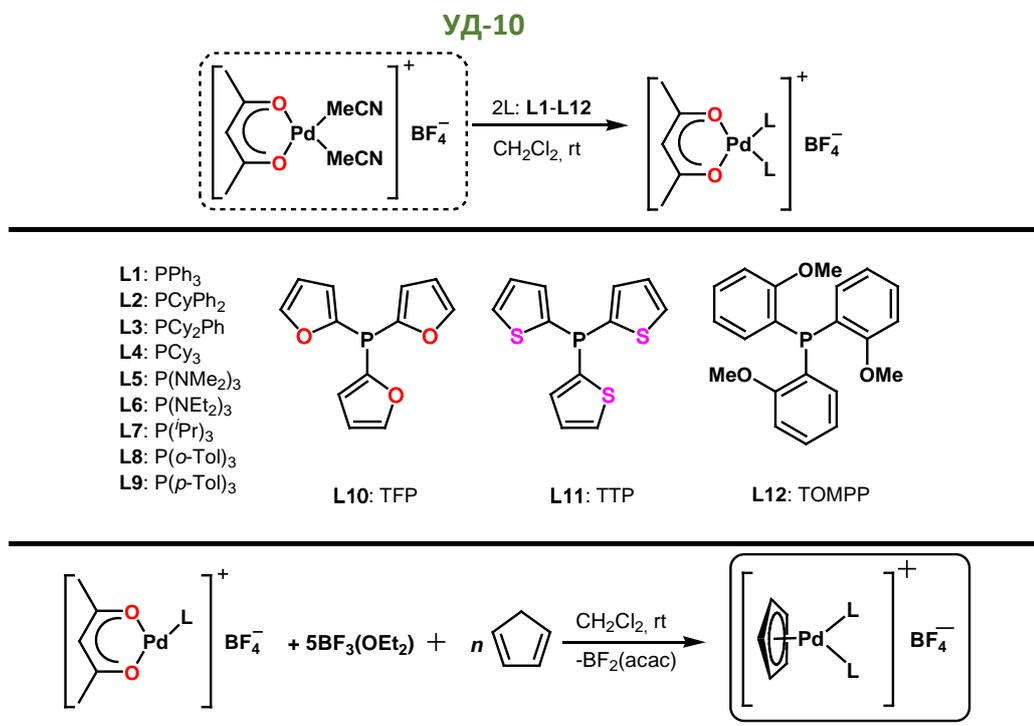


Рис. 1 Схема синтеза циклопентадиенильных комплексов Pd (II) с фосфорорганическими лигандами

Показано, что катионные циклопентадиенильные комплексы палладия проявляют высокую каталитическую активность при добавлении эфирата трифторида бора в качестве сокатализатора. Получены новые данные о каталитических свойствах комплекса состава в реакции полимеризации норборнена. На примере комплекса [Pd(Cp)(PPh₃)₂]BF₄ изучено влияние температуры, соотношения [норборнен]₀/[Pd]₀ и [BF₃·OEt₂]₀/[Pd]₀, а также природы сокатализатора на активность и производительность каталитических систем, а также молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров. Результаты исследований полимеров методом ИК-спектроскопии подтверждают образование полимеров норборнена по аддитивному механизму

Благодарности: Орлов Т.С. выражает благодарность ИГУ за финансовую поддержку (Грант ИГУ для молодых ученых № 091-23-312 «Исследование каталитических свойств катионных комплексов палладия в реакции полимеризации норборнена»).

Литература

- [1] Suslov D.S., Bykov M. V., Kravchenko O. V. // Polym. Sci. Ser. C. 2019. Vol. 61, № 1. P. 145–173.
- [2] Bermeshev M.V., Chapala P.P. // Prog. Polym. Sci. 2018. Vol. 84. P. 1–46.
- [3] Kim D.-G., Bell A., Register R.A. // ACS Macro Lett. 2015. Vol. 4, № 3. P. 327–330.
- [4] Pérez-Ortega I., Albéniz A.C. // Polym. Chem. 2022. Vol. 13, № 28. P. 4154–4161.
- [5] Walter M.D. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131, № 25. P. 9055–9069.
- [6] Bermesheva E. V. et al. // ACS Catal. 2022. Vol. 12, № 24. P. 15076–15090.
- [7] Suslov D.S. et al. // Molecules. 2023. Vol. 28, № 10. P. 4141.

Изучение локального окружения палладий-висмутовых катализаторов, используемых для процесса окисления глюкозы

Щербакова-Санду М.П.¹, Батулин В.С.²

1 – Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия;

2 – Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия;
mpsandu94@gmail.com

Палладий-висмутовые нанесенные катализаторы продемонстрировали широкое применение в различных окислительных процессах, в частности, в получении глюконовой кислоты посредством окисления глюкозы [1, 2]. Глюконовая кислота представляет собой промышленно значимый продукт, который используется, главным образом, в фармацевтической, пищевой, химической и строительной отраслях. Природа активных центров и поверхностное локальное окружение могут оказывать значительное влияние на активность катализаторов, выход и селективность по целевому продукту [3].

Pd-Bi катализаторы состава Pd3:Bi1, Pd1:Bi1, Pd1:Bi2 были получены методом совместного нанесения предшественников ацетилацетоната палладия (II) и ацетата висмута (III) на γ -Al₂O₃ в избытке растворителя, который в дальнейшем упаривали; катализатор просушивали и подвергали температурным обработкам в атмосферах аргона, кислорода и водорода. Согласно данным результатов рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА), содержание Pd+Bi в образцах катализаторов составило ~ 5 масс. %. Каталитические тесты показали, что в зависимости от состава катализатора наблюдается различная конверсия глюкозы: по мере увеличения количества вводимого висмута конверсия глюкозы и выход глюконовой кислоты в виде глюконата натрия снижаются, несмотря на то, что селективность остается равной более 93% (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты каталитических испытаний в зависимости состава катализатора

Образец	Конверсия Glu, %	Селективность GluNa, %
Pd3:Bi1	57	> 99
Pd1:Bi1	42	> 99
Pd1:Bi2	28	> 99
Реакционные условия: T = 60 °C, pH 9; [Glu]:[Pd] = 5000:1, C _{Glu} = 0,6 моль/л		

Для детального изучения локального окружения поверхностного слоя использовали метод РФЭС. Отмечено, что соотношение Pd:Bi на поверхности ниже, чем теоретически заложенное и установленное методом РФА (таблица 2), что свидетельствует о том, что висмут локализуется преимущественно на поверхности палладия. Положения энергий связи свидетельствуют о том, что увеличение доли висмута приводит к его окислению. Было проведено теоретическое моделирование Pd-Bi нанокластеров с использованием

УД-11

эволюционного алгоритма “USPEX”, базирующегося на поиске стабильных структур с глобальным минимумом. Теоретическая модель подтвердила, что висмут находится на поверхности палладиевых частиц (рисунок 1).

Таблица 2 – Соотношение Pd:Bi, определенное методом РФЛА и РФЭС

Образец	Соотношение Pd:Bi (РФЛА)	Соотношение Pd:Bi (РФЭС)	Положение Pd 3d _{5/2} , эВ	Положение Bi 4f _{7/2} , эВ
Pd3:Bi1	2,9	2,1	Pd ⁰ 334,6 Pd(II) _{ads} 336,0	Bi ⁰ 156,5 Bi(III) _{ads} 158,2
Pd1:Bi1	1,0	0,5	Pd ⁰ 334,4 Pd(II) _{ads} 336,2	Bi ⁰ 157,1 Bi(III) _{ads} 158,3
Pd1:Bi2	0,6	0,2	Pd ⁰ 334,4 Pd(II) _{ads} 336,2	Bi(III) _{ads} 157,6 Bi(III) 158,7

Вероятно, увеличение количества вводимого висмута приводит к концентрированию висмута на поверхности биметаллических частиц, который находится в окисленном состоянии. Такая структура биметаллических частиц является неэффективной, поскольку палладиевые активные в центры становятся недоступными для адсорбции глюкозы и, следовательно, приводит к снижению конверсии глюкозы и выхода глюконата натрия.

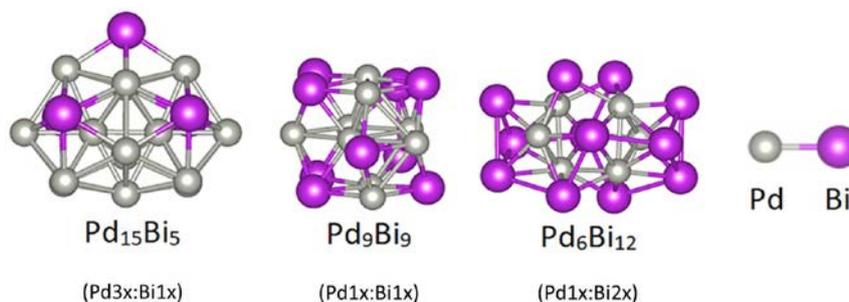


Рис. 1. Стабильные структуры Pd:Bi, соответствующими составам 3:1, 1:1, 1:2

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы «Научно-технологическое развитие Российской Федерации» на 2019-2030 годы (грант № 13.2251.21.0200)

Литература:

- [1] Nan B. et al. // Appl. Catal., B. 2023. V. 334. P. 122818;
 - [2] Sandu M. P. et al. // New J. Chem. 2021. V. 45. P. 22289-22298;
 - [3] Zhang Y. et al. // Coord. Chem. Rev. 2022. V. 461. P. 214493;
- Заголовок (жирный, Pt 14, Calibri)

Исследование структурных особенностей, спектральных и каталитических свойств комплексов никеля с оксадитиоэфирными лигандами

Сучкова А.В.¹, Суслов Д.С.¹, М.В. Быков¹, Э.Д. Абрамов¹, К.Н. Ершукова¹, Т.Н. Бородина²

1 – ФГБОУ ВО «ИГУ», г. Иркутск, Россия

2 – ИРИХ СО РАН, г. Иркутск, Россия

nasyaya27@gmail.com

В последние десятилетия среди различных переходных металлов, применяемых в катализе, соединения никеля (II) привлекают значительное внимание в качестве катализаторов (со)полимеризации олефинов. Получаемые при этом продукты находят широкое применение в производстве компонентов моторного топлива, смазочных масел, синтетических моющих средств и полупродуктов для промышленного органического синтеза [1, 2]. Для разработки новых, более эффективных гомогенных катализаторов, методов регулирования их активности, селективности и стабильности необходим подбор лигандного окружения у переходного металла. В этом ключе особый интерес представляют различные пниктоген- и халькогенсодержащие органические соединения как перспективные полидентатные лигандные системы. В литературе опубликованы сведения о применении в качестве катализаторов в процессах олигомеризации олефинов комплексов хрома с полидентатными органическими лигандами SNS- и SOS-типов [3]. В свою очередь число сообщений в научной литературе о комплексах никеля с оксадитиоэфирными лигандами и об их применении в катализе весьма ограничено.

В данном докладе представлены результаты по синтезу ряда комплексов никеля с оксадитиоэфирными лигандами, имеющих состав: $[\text{NiLBr}_2]$ и $[(\kappa\text{-O,O}'\text{-асас})\text{Ni}(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$, где $\text{L} = \text{R-S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S-R}$, $\text{R} = \text{Me, Et, } n\text{Pr, } i\text{Pr, } n\text{Bu, } i\text{Bu, } n\text{Hex, Bn}$. Синтез был осуществлён по схеме, представленной на рисунке 1.

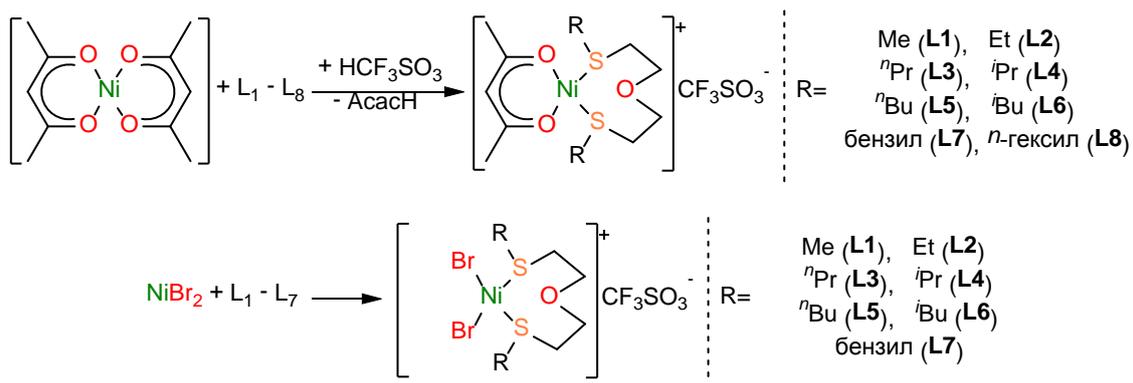


Рис. 2 Схема синтеза комплексов Ni (II) с оксадитиоэфирными лигандами

Структурные особенности полученных соединений были подтверждены следующими методами: элементный анализ, ЯМР-, ИК-спектроскопия, ЭСИ-МС, РСА. Спектроскопические исследования ЯМР показали координацию оксадитиоэфирных лигандов, характеризующуюся, например, для $[\text{Ni}(\kappa\text{-O,O}'\text{-асас})(\text{L})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (где $\text{L} = \text{R-S}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{S-R}$, $\text{R} = \text{Me}$) следующими особенностями ЯМР спектроскопии: ^1H ЯМР (60 МГц, DMSO-d₆, 40°C): δ

УД-12

4.92 (с, ушир., 6H, CH₃асас), 3.05 (т, J = 6.1 Гц, 4H, CH₂O), 2.16 (т, перекрывается с DMSO, J = 6.1 Гц, 4H, CH₂S), 1.67 (с, 6H, CH₃S), -12.57 (с, ушир., 1H, CHасас); ¹³C{¹H} ЯМР (15 МГц, DMSO-d₆, 40°C): δ 70.40 (с, CH₂O), 32.88 (с, CH₂S), 15.30 (с, CH₃S). Исследования особенностей строения комплексов Ni методами PCA, ЭСИ-МС и ИК-спектроскопии, а также квантово-химических расчетов методом DFT/BP86 с базисным набором def2-TZVP позволили установить образование моноядерных хелатных структур с тридентатно координированными к атому Ni (II) оксадитиоэфирными лигандами через атомы S и O. Было показано, что в присутствии сокатализатора AlⁱBu₂Cl обсуждаемые комплексы проявляют высокую активность, сравнимую с лучшими аналогами, представленными в научной литературе в низкомолекулярной олигомеризации пропилена, с образованием преимущественно продуктов димеризации.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (код темы: FZZE-2023-0006; соглашение № 075-03-2023-036). Сучкова А. В. выражает благодарность ИГУ за финансовую поддержку (Грант ИГУ для молодых ученых №091-23-314 «Исследование структурных особенностей и спектральных свойств катионных ацетилацетонатных комплексов никеля с оксадитиоэфирными лигандами»).

Литература:

- [1] Фельдблюм, В.Ш. Димеризация олефинов / В.Ш. Фельдблюм, Н.В. Обещалова // Успехи химии. — 1968. — Т. 37, № 10. — С. 1835–1851.
- [2] Breuil, P.-A.R. Role of Homogeneous Catalysis in Oligomerization of Olefins : Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes / P.-A.R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou // Catal. Letters. — 2015. — Vol. 145, N. 1. — P. 173–192.
- [3] Bezborodov V. [и др.]. Synthesis, single crystal X-ray diffraction studies and application of novel chromium(III) complexes with 2,2'-bis(sulfanylethyl)- and 2,2'-bis(selanylethyl)ethers // Polyhedron. 2018. (151). С. 287–291.

Особенности приготовления Ni-Mo/ZSM-23 катализаторов для процесса гидропереработки смеси жирных кислот с получением изо-алканов

Ковалевская К.С.¹, Кукушкин Р.Г.¹, Заикина О.О.¹, Яковлев В.А.¹

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

shinkevich@catalysis.ru

Широкое использование ископаемого топлива является основной причиной энергетического и экологического кризиса [1]. Потенциальным решением может быть замена их на топлива, получаемые из биомассы, в частности, из растительных масел. Одним из подходов получения биотоплив является гидродеоксигенация (ГДО) растительных липидов, которая позволяет удалять кислород из жирных кислот с получением линейных углеводородов. Для улучшения низкотемпературных характеристик получаемых топлив, а также повышения октанового числа, целесообразно проведение процесса гидроизомеризации линейных алканов [2].

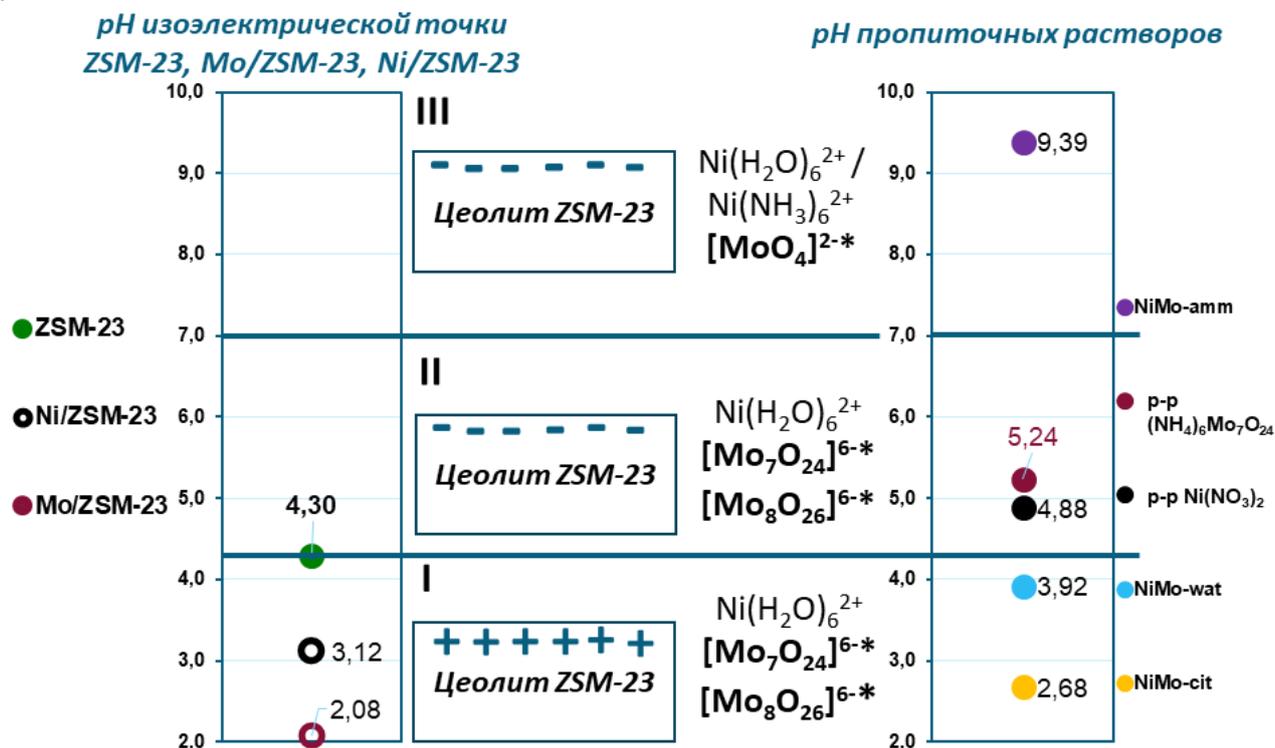
Типичными каталитическими системами для стадии ГДО являются катализаторы на основе благородных металлов, а также сульфидированные на основе молибдена и никеля. Однако они имеют свои недостатки. Для стадии гидроизомеризации необходимо наличие кислотных центров на поверхности катализатора. Такими центрами обладают различные оксиды, цеолиты, силикалюмофосфаты и мезопористые материалы. Поэтому для стадии гидроизомеризации используются металлические катализаторы на кислотных носителях. Поскольку каталитические системы для этих стадий схожи, то актуальным является объединение этих этапов в одностадийный процесс. На настоящий момент актуально исследование никельсодержащих катализаторов на цеолитах для процесса гидрооблагораживания растительных липидов [2]. Одним из подходов к приготовлению данных катализаторов является пропитка по влагеёмкости, однако исследований влияния методики приготовления на активность катализаторов в литературе еще описано не было.

Было приготовлено 5 образцов, для которых варьировался метод нанесения – порядок нанесения металлов при последовательном нанесении, нанесение из совместных водного, цитратного и аммиачного растворов. Образцы исследовались в процессе гидропереработки смеси жирных кислот в проточном реакторе при 300 °С при давлении 2,5 МПа в течение 10 часов. Катализаторы были исследованы методами ТПВ, UV-Vis спектроскопии, ТПД-NH₃ и низкотемпературной адсорбцией азота.

Было показано, что катализатор, приготовленный из аммиачного совместного раствора, является самым активным и стабильным из всех образцов. По данным UV-Vis спектроскопии, данный катализатор отличается наименьшим размером как никелевых, так и молибденовых частиц. Такое поведение катализатора связано с тем, что аммиачный пропиточный раствор, в отличии от всех остальных, имел pH больше 7 (Рис.1). Это способствовало образованию мономолибдата [MoO₄]²⁻, который более прочно связывается с поверхностью носителя, восстанавливается при больших температурах и образует более мелкие частицы, по

УД-13

сравнению с полимолибдатами, которые образуются в пропиточных растворах при кислых рН.



* - K. Al-Dalama, A. Stanislaus, *Thermochim Acta* 520 (2011) 67–74.

Рис. 1. Диаграмма состояния ионов металлов в растворе и поверхности цеолита ZSM-23

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390007-7).

Литература:

- [1] G. Petropoulos, J. Zafeiropoulos, E. Kordouli, A. Lycourghiotis, C. Kordulis, K. Bourikas // *Energies*, 2023, V.16, P. 4333.
- [2] P.M. Yeletsky, R.G. Kukushkin, V.A. Yakovlev, B.H. Chen // *Fuel*, 2020, V.278

Исследование влияния добавки связующего бентонита на свойства Ni катализатора в каскадном синтезе ментола

Корешкова Д.А.^{1,2}, Симакова И.Л.²

1 – Новосибирский Государственный Технический университет, Новосибирск

2 - Институт катализа СО РАН, Новосибирск

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

Пищевая промышленность каждый год образует около 30 млн. тонн цитрусовой пульпы, в которой содержится большое количество цитраля. Извлечение этого терпенового альдегида из отходов для его дальнейшей переработки в коммерческие соединения способствует снижению неблагоприятного экологического воздействия на окружающую среду. Например, из цитраля может быть получено ценное душистое вещество – ментол, спрос на который постоянно растет и не покрывается натуральным ментолом, получаемым непосредственно из растительного сырья.

Наиболее перспективным методом получения синтетического ментола является его каскадный синтез из цитраля в присутствии бифункционального никелевого катализатора, кислотные центры которого необходимы для циклизации, а металлические центры - для гидрирования С=С связей [1,2]. Ранее проведенные эксперименты в стационарных условиях показали, что наибольшая конверсия цитраля и селективность по ментолу достигаются при использовании в качестве предшественника металла нитрата никеля в следующих условиях: 70 °С, 10 атм Н₂, 150 мг катализатора, 0,086 М раствор цитраля в циклогексане, носитель – цеолит H-Beta-38.

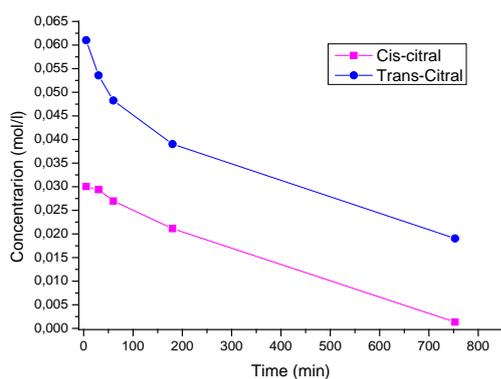
Для проточных процессов необходимы формованные катализаторы, например, экструдаты, получаемые с добавкой связующего. С целью изучения влияния бентонита, были синтезированы и исследованы в гидрировании цитраля в ментол Ni катализаторы на чистом бентоните (i) и цеолите H-Beta-38 (ii), а также их смеси (бентонит - 30%) (iii).

По данным газо-жидкостного хроматографического (ГЖХ) анализа и метода газовой хроматографии-масс-спектрологии (ГХ-МС) на катализаторе Ni/бентонит изопулегола и ментола не было обнаружено; основными продуктами являются цитронеллаль, цитронеллол, фарнезен, гераниол и нерол (рисунок 1), при этом катализатор быстро дезактивируется. Исследование кислотных свойств бентонита (таблица 1) показывает более низкое количество кислотных центров, чем у цеолита H-Beta-38, что, по-видимому, привело к смене маршрута превращения цитраля [3]. Важно заметить, что бентонит обладает более высокой мезопористостью и его добавление до 30 вес. % позволило сформировать развитую поверхность и мезопористость и существенно не повлияло на кислотность катализатора, что обеспечивает проведение «one-pot» реакции по целевому маршруту из цитраля в ментол.

Табл. 1 Текстуры и кислотные свойства бентонита и цеолита

Образец	Удельная площадь поверхности, м ² /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г	V _{пор} , см ³ /г	Кислотные центры	
					Льюиса	Бренстеда
Бентонит	172	0,05	0,2	0,25	19	36
H-Beta-38	375	0,23	0,08	0,3	31	279

а)



б)

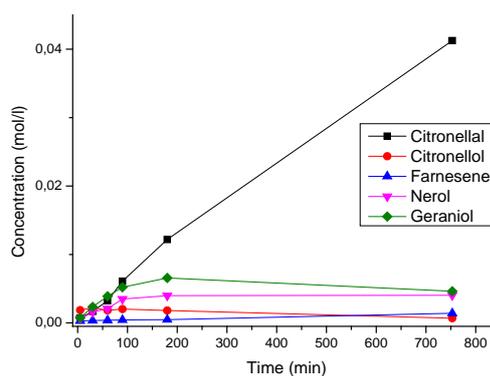


Рис. 1 Кинетические кривые превращения на Ni/бентонит: а) цис-/транс-цитраль; б) побочных соединений (цитронеллаль, цитронеллол, фарнезен, гераниол и нерол)

Таким образом, введение бентонита до 30 вес.% обеспечивает формирование катализатора Ni/(H-Beta-38+бентонит) оптимальной пористой структуры и кислотности для проведения селективного «one-pot» превращения цитрала в ментол.

Литература:

- [1] Trasarti A.F., Marchi A.J., Apesteguía C.R.// J. Catal. 2007. V. 247. P. 155-165.
 [2] 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.
 [3] Simakova I.L., Vajglová Z, Martínez-Klimov M, Eränen K, Peurla M, Mäki-Arvela P, Murzin D.Yu.// Organic Process Research and Development: General. 2023. V. 27. P. 295-310.

Получение цеолита микроволновым способом для реакции циклоконденсации 1,2-фенилендиамина с ацетоном

Макова А.С.^{1,2}, Зубкова Е.Ю.³, Тимофеева М.Н.^{1,3}, Кустов Л.М.^{1,2}, Тер-Акопян М.Н.², Пестряк И.В.²

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

2 – Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Москва, Россия

3 – Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия
amakova1997@gmail.com

Цеолиты широко используются в различных областях, таких как катализ, адсорбция, биомедицина и др. Уникальные каталитические свойства цеолита во многом обусловлены его структурными и композиционными характеристиками. Поэтому эффективный синтез цеолитных материалов в соответствии с каталитическими требованиями имеет большое научное и промышленное значение. Кроме того, растущий спрос на цеолиты в катализе стал движущей силой для разработки передовых цеолитных материалов с высокой каталитической активностью и селективностью [1].

Традиционно, цеолиты получают гидротермальным методом, однако данный метод имеет ряд недостатков, главным из которых является длительное время синтеза [2]. Перспективным способом получения цеолитов является метод микроволнового воздействия, позволяющий получать материалы с однородным фазовым составом и высокой кристаллическостью за короткий промежуток времени [3].

Целью текущей работы являлось получение цеолита со структурой ferrierite (FER) микроволновым способом и исследование каталитических характеристик полученных материалов в реакции синтеза 1,5-бензодиазепина из 1,2-фенилендиамина и ацетона. Схема реакции приведена на рисунке 1.

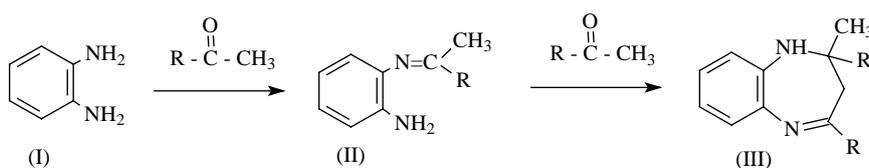


Рис. 2. Реакция циклоконденсации 1,2-фенилендиамина с кетонами

Цеолит FER был получен микроволново-гидротермальным методом при 190 °С в течение 6, 8, 12 ч. В качестве образца сравнения цеолит FER был получен гидротермальным методом в течение 72 ч. Полученные продукты центрифугировали, сушили при 110 °С в течение ночи и прокаливали на воздухе при 550 °С в течение 5 ч.

Синтезированные материалы были исследованы набором современных физико-химических методов анализа: рентгенофазовым анализом (РФА), низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота, сканирующей электронной микроскопией (СЭМ), инфракрасной спектроскопией диффузного отражения. Обозначения образцов, время синтеза и их текстурные свойства приведены в таблице 1.

УД-15

Таблица 1. Обозначения образцов, условия их синтеза и текстурные свойства

Обозначение	Метод синтеза	$S_{\text{ВЕТ}}$ (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{Σ} (cm^3/g)	V_{μ} (cm^3/g)	V_{μ}/V_{Σ} (%)
FER-6	СВЧ, 6 ч	297	24,1	0,166	0,105	63,3
FER-8	СВЧ, 8 ч	348	20,6	0,175	0,125	71,4
FER-12	СВЧ, 12 ч	300	16,5	0,144	0,109	75,7
FER-72	Гидротермальный, 72 ч	212	13,1	0,113	0,077	68,1

Реакцию синтеза 1,5-бензодиазепина из ацетона и 1,2-фенилендиамин проводили в стеклянном термостатированном реакторе, снабженном мешалкой и обратным холодильником. Для удаления адсорбированной воды перед каждым экспериментом катализаторы прокаливали при 450 °С в течение 3 ч. В реактор загружали 0,93 ммоль 1,2-фенилендиамин, 4,65 ммоль ацетона, 4 мл метанола (использовался в качестве растворителя) и 0,030 г катализатора. Реакцию проводили при 55 °С. Через определенные интервалы отбирали пробы и анализировали методом ГЖХ.

Таким образом, было установлено, что время синтеза цеолита влияет на выход 1,5-бензодиазепина: с увеличением времени синтеза выход 1,5-бензодиазепина растет. Данные результаты можно объяснить влиянием внешней поверхности и микропористости (V_{μ}/V_{Σ}) образцов: максимальный выход целевого продукта наблюдался в присутствии образца FER-12, обладающего максимальной микропористостью и наименьшей внешней поверхностью. Также было показано, что применение цеолитов FER, полученных гидротермально-микроволновым методом, позволяет получать 1,5-бензодиазепин с более высоким выходом по сравнению с FER-72, полученного традиционным гидротермальным методом.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-30007) и финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (грант 075-15-2021-591).

Литература:

- [1] Zhang K., Ostraat M.L. // Catalysis Today. 2016. V. 264, P. 3–15.
- [2] Bonilla A., Baudouin D., Pérez-Ramírez J. // Journal of Catalysis. 2009. V. 265. P. 170-180.
- [3] Zeng X., Hu X., Song H., Xia G., Yu R., Moskovits M. // Microporous and Mesoporous Materials. 2021. V. 323. P. 111262.

Катализаторы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ в неокислительном дегидрировании пропана: влияние введения CeO_2 на каталитические свойства

Городнова А.В., Каплин И.Ю., Локтева Е.С., Исайкина О.Я., Маслаков К.И., Голубина Е.В.

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Россия

agorodnova6@gmail.com

Каталитическое дегидрирование пропана – перспективный метод синтеза пропилена, который является важным сырьем для полимерной промышленности, и возможный путь получения водорода – экологически безопасного энергоносителя. На сегодняшний день в промышленности широко используются системы на основе частиц Pt или CrO_x , нанесенных на Al_2O_3 . Платиновые катализаторы дорогие и недолговечные, а высокое содержание хрома в системах может представлять угрозу для здоровья человека из-за наличия токсичных соединений Cr^{+6} . Перспективными катализаторами в процессе дегидрирования пропана (ДГП) являются структурно-модифицированные системы на основе ZrO_2 и SiO_2 , содержащие небольшие количества CrO_x в качестве активного компонента [1]. Можно предположить, что, из-за легкости протекания окислительно-восстановительных реакций на поверхности CeO_2 , введение его в состав катализаторов ДГП позволит добиться лучшей стабильности [2].

В настоящей работе исследованы каталитические свойства в ДГП смешанных оксидных систем $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (γCrZrSi , где γ – массовое содержание Cr_2O_3), $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ (CeZrSi_x , где x – мольное соотношение ($\text{Ce}+\text{Zr}$) и кремния), и $\text{CeO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$, синтезированных с использованием темплата СТАВ. В образцах γCrZrSi $\gamma = 4, 7$ или 9 масс.%, а мольное соотношение активных металлов ($\text{Cr}+\text{Zr}$) и кремния составляло 0.8 . Содержание Cr в модифицированных диоксидом церия образцах было одинаковым и составило около 6 масс.%. В CeZrSi_x и CrCeZrSi_x значения $x = 1, 2$ или 4 , в то время как соотношение $\text{Ce}:\text{Zr}$ оставалось постоянным и составляло $1:3$. Каталитическую активность образцов исследовали в реакции ДГП на установке УЛКат-1 (УНИСИТ, Россия), работающей в проточном режиме, при температуре 550°C . Состав реакционной смеси: 40 об.% C_3H_8 , 60 об.% N_2 , скорость потока – 30 и 20 мл/мин. Анализ продуктов проводили методом газовой хроматографии (Кристалл-5000.2, Хроматэк, Россия), применяли колонку HP-PLOT “ Al_2O_3 ”-S (Agilent, США). В процессе ДГП образец 9CrZrSi с наибольшим содержанием хрома продемонстрировал лучшие каталитические свойства, поэтому синтез модифицированных CeO_2 систем был проведен с расчетным содержанием Cr_2O_3 , соответствовавшим его содержанию в наиболее активном образце (9 масс.%).

В ходе каталитических испытаний установлено, что церий оказывает промотирующее действие на активность в начальный период работы катализаторов. Наибольшие значения конверсии достигаются в присутствии образца CrCeZrSi_2 (93%). Системы CrCeZrSi_x демонстрируют высокую селективность по пропилену, максимальные значения которой достигаются в присутствии CrCeZrSi_4 . На начальных этапах скорости образования пропилена в присутствии CrCeZrSi_x выше, по сравнению с немодифицированным образцом 9CrZrSi . По мере нахождения в потоке реакционной смеси все системы постепенно дезактивируются и

УД-16

скорости образования C_3H_6 стремятся к предельным значениям. В наименьшей степени дезактивация наблюдается для образцов CrCeZrSi_1 и 9CrZrSi (Рис. 1, а).

На ТПВ профилях систем CeZrSi наблюдается пик при 500–650°C связанный с восстановлением SeO_2 . Добавление Cr приводит к смещению данного сигнала в область более низких температур (480°C), что свидетельствует о сильном взаимодействии диоксида церия с оксидами хрома. Модифицирование системы CrZrSi диоксидом церия приводит к уменьшению удельной площади поверхности примерно вдвое с сохранением мезопористой структуры образцов. По данным РФА, содержащие церий системы имеют более высокую степень кристалличности, по сравнению с γ CrZrSi. В спектрах комбинационного рассеяния модифицированных SeO_2 образцов наблюдается интенсивная F_{2g} линия кубического SeO_2 . В образцах CrCeZrSi_x до проведения каталитических испытаний также присутствуют гораздо менее интенсивные полосы, относящиеся к оксидам Cr^{3+} и Cr^{6+} . В КР спектрах образцов после 200 минут нахождения в потоке реакционной смеси (ac_CrCeZrSi_x и ac_9CrZrSi) появляются линии, относящиеся к различным формам углерода, а полосы в области 500-800 cm^{-1} , относящиеся к соединениям Cr^{3+} , становятся менее интенсивными. В образцах ac_CrCeZrSi_1 и ac_9CrZrSi отсутствуют линии, характерные для соединений Cr^{6+} (Рис. 1, б). Вероятно, в этих образцах происходит более полное восстановление хрома до активной формы Cr^{3+} , в результате чего данные системы дезактивируются в меньшей степени.

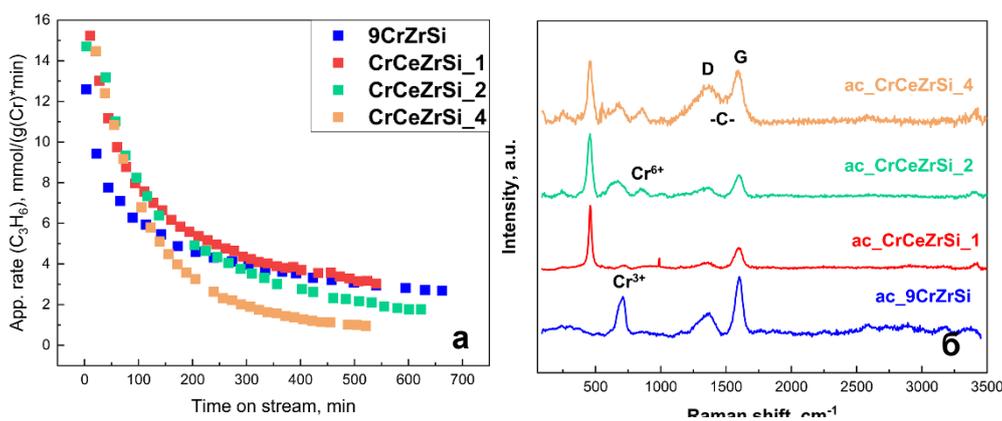


Рис. 1. Сравнение скоростей образования C_3H_6 в присутствии CrCeZrSi_x и 9CrZrSi (а);

Спектры комбинационного рассеяния образцов после катализа (б).

Системы CrCeZrSi_x являются активными в неокислительной дегидрировании пропана и демонстрируют высокую селективность по пропилену. SeO_2 оказывает промотирующее действие на катализаторы $Cr_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ в начальный период реакции ДГП, однако не влияет существенно на их стабильность.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 22-23-00445 с использованием оборудования, приобретенного по Программе развития Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Литература:

- [1] E.V. Golubina, I.Yu. Kaplin, A.V. Gorodnova, E. S. Lokteva, O.Ya. Isaikina, K.I. Maslakov // *Molecules*. 2022. V. 27. P. 6095.
- [2] T.T. Miki, M. Ogawa, N. Haneda, A. Kakuta, S. Ueno, S. Tateishi, M. Matsuura // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 94. P. 6464.

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ на оксидных катализаторах Ni/CeO₂-SnO₂: влияние природы темплата и способа введения никеля

Зорина А.А., Каплин И.Ю., Маслаков К.И., Камаев А.О., Локтева Е.С.
 Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
 Химический факультет, Москва, Россия
 annazaria47@mail.ru

Среди существующих способов переработки метана особо интересен процесс углекислотной конверсии (УКМ). Продуктом УКМ служит синтез-газ (H₂/CO ~ 1), который можно далее использовать в процессе Фишера-Тропша и некоторых других синтетических реакциях. УКМ эффективно протекает в присутствии бинарных оксидных катализаторов, содержащих металлический никель в качестве активного компонента. Такие системы недороги, однако, в высокотемпературных условиях УКМ (T > 800°C) подвержены дезактивации вследствие спекания и закоксовывания [1]. Перспективным способом направленного влияния на активность и стабильность катализаторов через модификацию их структуры выступает синтез в присутствии темплатов [2].

Целью настоящей работы являлся синтез оксидных катализаторов состава 3 масс.%Ni/CeO₂-SnO₂ (мол.отн. Ce/Sn = 9/1) в присутствии различных темплатов, изучение влияния природы темплата (и далее способа введения никеля на примере наиболее активной системы) на их активность и стабильность в реакции УКМ, выявление взаимосвязи между физико-химическими и каталитическими характеристиками.

Синтез смешанных оксидов проводили в присутствии различных темплатов – органических (P123 и СТАВ) и биологического (сосновые опилки, SD). Оксидную матрицу прокаливали при 800°C, никель (3 масс.%) вводили методом влажной пропитки. Восстановление катализаторов (0.01 г) проводили в токе 10 об.% H₂/N₂ в течение 1 ч. при 750°C перед каталитическими испытаниями. Эксперименты проводили при 800°C с использованием реакционной смеси: CH₄/CO₂/N₂ = 1/1/2 (F₀ = 35 мл/мин). Анализ продуктов осуществляли с помощью газового хроматографа.

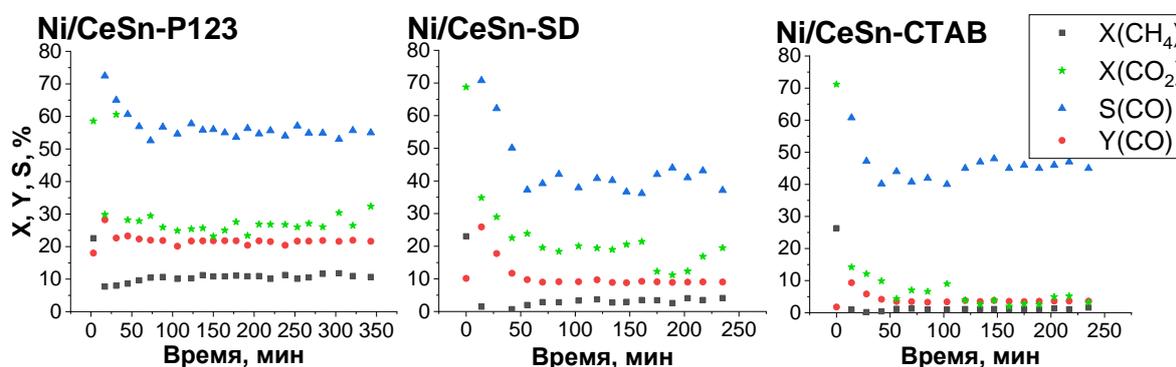


Рис. 3. Результаты каталитических испытаний в УКМ. X – конверсия CH₄, CO₂, Y – выход CO, S – селективность по CO

Наиболее высокие значения стационарных конверсии по метану (11%) и диоксиду углерода (29%), селективности по монооксиду углерода (57%) (рис. 1), а также наблюдаемой скорости расходования метана (5.7 ммоль/(г_{кат.}·с)) показал катализатор Ni/CeSn-P123. По

УД-17

результатам ТПВ можно предполагать, что синтез в присутствии биотемплата способствует получению образца с сильным взаимодействием между компонентами, преимущественному образованию фазы смешанного оксида никеля-церия-олова. Для Ni/CeSn-CTAB характерна локализация отдельной фазы SnO_x , что дополнительно подтверждено данными СЭМ-ЭДА. Образец Ni/CeSn-P123 отличается промежуточной степенью взаимодействия компонентов. Согласно РФЭС для Ni/CeSn-P123 характерно наиболее низкое содержание никеля в приповерхностном слое в составе сложного оксида и наиболее высокое содержание оксида никеля на поверхности. Магнитометрические исследования восстановленных образцов позволили выявить парамагнитные свойства биоморфного образца и суперпарамагнитные у Ni/CeSn-CTAB и Ni/CeSn-P123. Дополнительный диамагнитный эффект, наблюдаемый только в системе Ni/CeSn-P123, может быть следствием выравнивания нескомпенсированных магнитных моментов в зонах контакта металл-носитель. Диаметр частиц для суперпарамагнитных образцов составил 10 нм для Ni/CeSn-CTAB и 3 нм для Ni/CeSn-P123.

Полученные системы также были исследованы методами ААС, РФА, СЭМ-ЭДА, КР, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Природа темплата заметно влияет на структурные свойства оксидного носителя $\text{Ce}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$. Из результатов ТПВ-Н₂, РФЭС, магнитометрии и других перечисленных физико-химических исследований мы предположили упрощенные схемы строения исследуемых систем (рис. 2). Лучшие кинетические характеристики катализатора Ni/CeSn-P123 можно объяснить оптимальными относительно других систем размером и дисперсностью частиц активного компонента и степенью его взаимодействия с носителем.

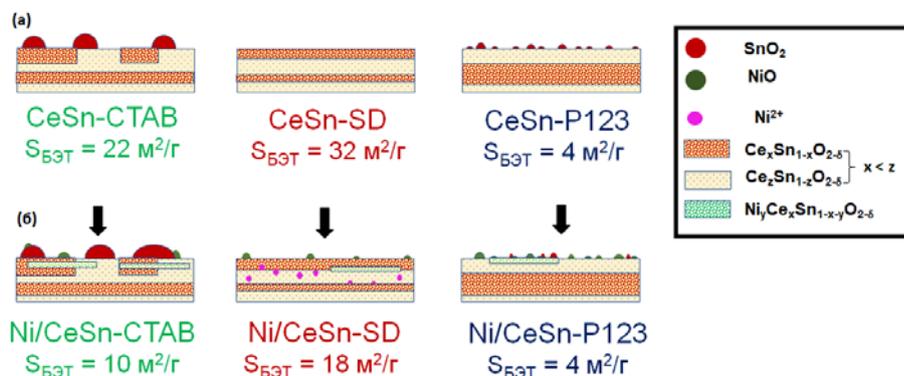


Рис. 4. Упрощенные схемы строения (а) оксидных носителей CeSn-CTAB, CeSn-SD, CeSn-P123 и (б) катализаторов Ni/CeSn-CTAB, Ni/CeSn-SD, Ni/CeSn-P123

Запланированы испытания серии систем аналогичного состава Ni/CeSn-P123, отличающихся способом введения активного металла (соосаждение, влажная пропитка, нанесение-осаждение). Подробно результаты исследований будут отражены в докладе.

Благодарности: Работа выполнена в рамках госзадания “Физикохимия поверхности, адсорбция и катализ” АААА-А21-121011990019-4 с использованием оборудования, приобретенного за счёт средств Программы развития Московского университета.

Литература:

- [1] Usman M. et al. // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2015. V. 45. P. 710–744.
- [2] Chen J. et al. // Fuel. 2008. V. 87. P. 2901-2907.

Микроволновый синтез оксидных катализаторов очистки сточных вод от фенола

Землянский П.В.

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

petrzemlianski@gmail.com

Очистка сточных вод от экотоксикантов – актуальная задача для решения проблем защиты окружающей среды. К опасным экотоксикантам можно отнести ряд органических соединений, таких как фенол, хлор- и нитробензолы, и их производные, красители. Фенол находит широкое применение в производстве поликарбонатов, смол, а также синтетических волокон. Вместе с тем это соединение является высокоопасным (2 класс опасности). Поэтому актуальным является разработка эффективных процессов очистки сточных вод от фенола.

Одна из перспективных технологий удаления фенола из воды – глубокое жидкофазное окисление пероксидом водорода в присутствии твердых каталитических систем [1]. В результате удается превратить экотоксикант в безвредные для человека углекислый газ и воду. Эффективными катализаторами для данного процесса являются окислительные системы фентоновского типа. Активная фаза – акваионы переходных металлов, создающие гидроксильные радикалы, которые окисляют органический загрязнитель [2].

Целью настоящей работы был синтез оксидных катализаторов жидкофазного окисления фенола на основе перовскитов и шпинелей, в том числе с использованием микроволновой обработки.

В этом исследовании синтезированы перовскиты LaMO_3 (где М – Fe, Co, Ni или Cu) и шпинели MFe_2O_4 (где М – Zn, Co или Cu). Перовскиты получали путем сушки и прокаливания при 600 °С водного раствора глицинового комплекса соответствующих металлов. Шпинели получали методом соосаждения катионов соответствующих металлов гидроксидом натрия с последующей микроволновой обработкой в автоклавах системы Anton Paar при 180 °С 3 ч и мощности 300 Вт. Полученные материалы охарактеризованы рядом физико-химических методов: РФА, ИКС, СЭМ-РСМА и др.

Синтезированные катализаторы исследованы в реакции жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода при температуре 50 °С (концентрация загрязнителя и перекиси – 6 мМ и 0,1 М, соответственно). Лучше остальных себя показала шпинель CuFe_2O_4 , синтезированная с использованием микроволнового воздействия. Конверсии фенола 99% удалось достичь за 10 мин при pH = 3. При повышении pH до 7 та же конверсия достигалась за 3 ч.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (грант № 075-15-2021-591).

Литература:

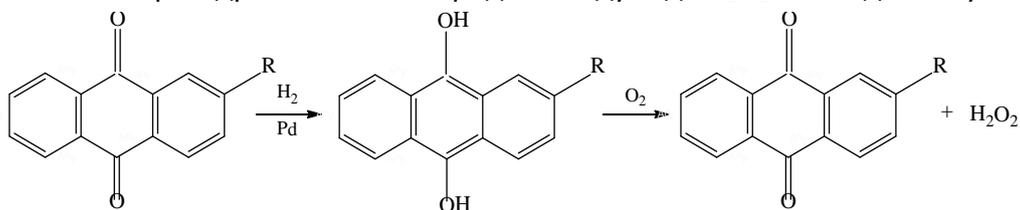
- [1] Balci S., Tomul F. // Journal of Environmental Management. 2022. V. 326. 116835.
[2] Hassan A.A., Gheni S.A., Ahmed S.M.R., Abdullah G.H., Harvey A. // Arabian Journal of Chemistry. 2021. V. 15. 103635

Модифицирующее действие фосфора на свойства палладиевых катализаторов получения пероксида водорода

Корнаухова Т.А., Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Миленьякая Е.А., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К.
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия
ttt.sava.ttt.novich@mail.ru

Пероксид водорода является универсальным и экологически чистым окислителем. Его называют одним из самых “зеленых” окислителей, так как в отличие от других традиционных окислителей побочным продуктом окисления является только вода. Мировое производство H_2O_2 на 2020 г. превысило 6 млн. тонн в год и будет расти в годовом исчислении примерно на 4% из-за постепенного перехода на бесхлорные технологии.

Основным промышленным методом получения H_2O_2 является автоокисление алкилантрахинонов, которое заключается в селективном восстановлении водородом карбонильной группы алкилантрахинона до алкилантрагидрохинона и последующем мягком окислении алкилантрагидрохинона кислородом воздуха до H_2O_2 и исходного субстрата [1]:



Однако применяемые Pd катализаторы ускоряют не гидрирование карбонильной группы алкилантрахинона. Они активны также в гидрогенолизе связи C–OH и насыщении ароматических колец в алкилантрагидрохиноне и антрахинонах. Эти побочные процессы приводят к снижению селективности по целевому продукту и необходимости постоянного добавления в реактор исходного субстрата [1]. Поэтому улучшение свойств катализаторов автоокисления алкилантрахинонов остается важной научной задачей.

Традиционный подход повышения селективности катализаторов заключается в модифицировании активного компонента металлическими или неметаллическими элементами, управлении текстурными характеристиками и кислотно-основными свойствами носителя, а также в регулировании размера частиц катализатора [1].

В докладе представлены результаты исследования свойств палладиевых катализаторов, модифицированных элементарным фосфором, в коллоидном и нанесенном состоянии в получении H_2O_2 автоокислением 2-этил-9.10-антрахинона (eAQ). Селективность немодифицированных палладиевых катализаторов, использованных в виде Pd черни или Pd/C, в гидрировании 2-этил-9.10-антрахинона до 2-этил-9.10-антрагидрохинона (eAQH₂) после поглощения 1.2 моль H_2 /моль eAQ не превышала 69 и 65% соответственно. На примере Pd черней различной дисперсности показано, что между значением ОКР (бездефектная область кристаллита) в диапазоне от 1.3 до 11 нм и концентрацией антрахинонов наблюдается симбатная близкая к линейной зависимость. В то время как между концентрацией продуктов насыщения ароматических колец eAQH₂ и значением ОКР

УД-19

наблюдается антибатная зависимость. Наименьший вклад побочных процессов характерен для немодифицированного палладиевого катализатора с размером ОКР 4-5 нм [2].

Введение фосфора в кристаллическую решетку палладия повышает селективность гидрирования eAQ до eAQH₂ в присутствии коллоидных растворов Pd-P частиц с 65-69% до 96%, но уменьшает активность на порядок. По данным ПЭМ и РФЭС, уменьшение активности палладиевых катализаторов в присутствии фосфорного модификатора обусловлено не только переходом 77.5% Pd в электронодефицитное состояние ($E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 335.8$ эВ), но и относительно большим размером Pd-P частиц (P:Pd = 0.3, d = 34.4±13.7 нм).

Нанесение Pd-P частиц на углеродный носитель позволяет повысить их активность в 5 раз в сравнении с коллоидными растворами без падения селективности по целевому продукту (97%) в результате уменьшения размера частиц (6.1±1.5 нм). Обладая высокой селективностью, катализатор 0.5 масс. % Pd-P/C по активности не уступает описанным в литературе нанесенным гетерогенным катализаторам: Pd/Al₂O₃, Pd/SiO₂, Pd/C. Совокупностью методов ЭДА, РФА, ПЭМ ВР и РФЭС определены состав, размер и состояние поверхностного слоя Pd-P катализаторов. Показано, что в процессе формирования Pd-P частиц низкотемпературным методом в среде толуол-октанол-1 в результате внедрения фосфора в кристаллическую решетку палладия образуются структурно неупорядоченные твердые растворы. Поверхность частиц Pd-P катализаторов обогащена электронодефицитным палладием ($E_{\text{св.}}(\text{Pd}3d_{5/2}) = 336.0$ эВ) [3]. Обогащение поверхности катализатора электронодефицитным палладием, структурная неупорядоченность Pd-P частиц и уменьшение концентрации, так называемого, «неселективного» водорода в приповерхностном слое, ответственны за рост селективности по активным хинонам при получении пероксида водорода антрахиноновым способом.

Выход H₂O₂ остается постоянным при последовательном гидрировании 2000 моль eAQ (моль Pd)⁻¹. Даже после 32 ч. функционирования в гидрировании eAQ и превращении более 4050 моль eAQ (моль Pd)⁻¹ по выходу H₂O₂ (78%) катализатор Pd-P/C превосходил немодифицированный палладиевый катализатор Pd/C (70% в первом цикле) и катализатор 1 мас. % Pd/Al₂O₃ (60% в первом цикле [4]). Основной причиной дезактивации катализатора Pd-P/C является вымывание Pd-P наночастиц с поверхности носителя в раствор. Рассмотрено также влияние носителя, кристалличности и соотношения P:Pd на свойства Pd-P катализаторов в хемоселективном гидрировании eAQ.

Благодарности: Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания в сфере научной деятельности Минобрнауки России (код темы: FZZE-2023-0006; соглашение № 075-03-2023-036)

Литература:

- [1] Ciriminna R., Albanese L., Meneguzzo F., Pagliaro M. // ChemSusChem. 2016. V. 9. P. 3374-3381.
- [2] Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Schmidt F.K. // Catal. Commun. 2020. V. 146. 106124.
- [3] Belykh L.B., Skripov N.I., Sterenchuk T.P., Akimov V.V., Tauson V.L., Savanovich T.A., Schmidt F.K. // Appl. Catal. A, Gen. 2020. V. 589. 117293.
- [4] Hong R., He Y., Feng J., Li D. AIChE J. 2017. V. 63. P. 3955-3965.

Карбонилсодержащие гидриды марганца(I): реакционная способность и каталитическая активность

Коваленко С.А., Осипова Е.С., Гуляева, Е.С., Филиппов О.А., Белкова Н.В., Шубина Е.С.
Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия
kovalenko2000as@gmail.com

В последнее десятилетие наблюдается высокий интерес к изучению каталитических систем на основе 3d-металлов, открывающих новые возможности для развития экологически чистых и высокоэффективных процессов. Недавно было показано, что комплексы марганца(I) являются достойной альтернативой благородным металлам в реакциях (де)гидрирования и гидросилилирования непредельных углеводородов, альдегидов, кетонов, иминов, нитрилов и сложных эфиров [1].

Важнейшими стадиями таких каталитических превращений являются процессы переноса ионов водорода (H^+/H^-) с образованием нековалентно связанных аддуктов и гидридов металлов в качестве интермедиатов. В данной работе будут представлены результаты исследования способности серии гидридных трикарбонильных комплексов марганца(I) $(CO)_{5-n}MnL_nH$ выступать в качестве доноров протона и гидрид-иона (Рис. 1). Взаимодействие гидридов марганца с кислотами и основаниями Льюиса различной силы и природы было исследовано методами ИК (ν_{CO}) и ЯМР (1H , ^{13}C , ^{31}P) спектроскопии в широком диапазоне температур (160-298 К), а также с помощью квантово-химических расчетов.

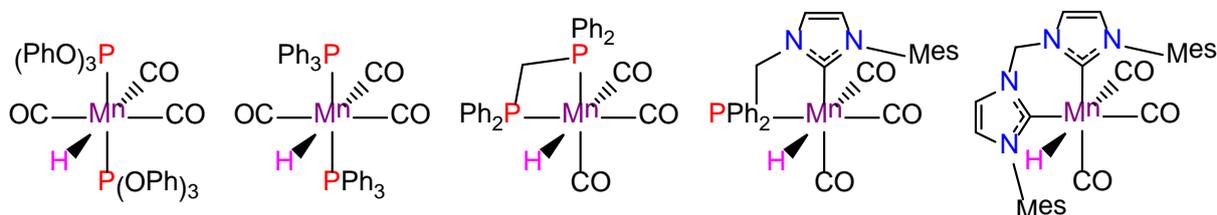


Рис. 1. Гидридные трикарбонильные комплексы марганца(I).

Полученные данные позволили оценить кислотность и кинетическую гидридность исследуемых комплексов [2]. Для гидридов марганца с бидентатными лигандами (*fac*-(dppm)Mn(CO)₃H, *fac*-(P-NHC)Mn(CO)₃H, *fac*-(bisNHC)Mn(CO)₃H) было показано, что механизм переноса гидрид-иона включает образование меридиональных изомеров, обладающих более высокой реакционной способностью [3]. Кроме того, была продемонстрирована возможность применения некоторых трикарбонильных комплексов в реакциях каталитического дегидрирования различных амин-боранов и гидросилилирования органических субстратов.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 22-73-00072.

Литература:

- [1] Gulyaeva E. S., Osipova E.S., Buhaibeh R., Canac Y., Sortais J.-B., Valyaev D.A. Towards ligand simplification in manganese-catalyzed hydrogenation and hydrosilylation processes // *Coordination Chemistry Reviews*. 2022. Т. 458. С. 214421.
- [2] Osipova E. S., Kovalenko S.A., Gulyaeva E.S., Kireev N.V., Pavlov A.A., Filippov O.A., Danshina A.A., Valyaev D.A., Canac Y., Shubina E.S., Belkova N.V. The Dichotomy of Mn–H Bond Cleavage and Kinetic Hydricity of Tricarbonyl Manganese Hydride Complexes // *Molecules*. 2023. Т. 28. №. 8. С. 3368.
- [3] Osipova E. S., Gulyaeva E.S., Kireev N.V., Kovalenko S.A., Bijani C., Canac Y., Valyaev D.A., Filippov O.A., Belkova N.V., Shubina E.S. Fac-to-mer isomerization triggers hydride transfer from Mn (I) complex *fac*-[(dppm)Mn(CO)₃H] // *Chemical Communications*. 2022. Т. 58. №. 32. С. 5017-5020.

Влияние минеральных форм азота и иллита на преобразование основных компонентов растительных субстратов

Квиткина А.К.

*Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения ФИЦ ПНЦБИ РАН,
Пущино, Россия
aqvia@mail.ru*

В связи с усилением антропогенного воздействия, актуальной становится оценка влияния соединений азота на процессы разложения органического вещества (ОВ) почв. Атмосферные выпадения минеральных форм азота в экосистемах вблизи крупных промышленных центров Европы, Северной Америки, Китая достигли 30-150 кг N на га в год, что сравнимо с внесением минеральных удобрений [1,2]. Целью исследования было оценить влияние величины C/N на минерализацию и трансформацию органического вещества в ряду повышения устойчивости к разложению: глюкоза < целлюлоза < лигнин с добавлением минеральных форм азота, а также с добавлением иллита и без.

В лабораторных условиях органо-минеральные смеси (песок+органический субстрат) инкубировались при 22°C. В качестве лигнина использовали препарат «Полифепан» из гидролизного лигнина древесины хвойных. Поступление минерального азота моделировалось внесением раствора NH₄NO₃, соотношение C/N снижали в пробах от 300 до 2. Под минерализацией ОВ понимали разложение его микробным сообществом до углекислого газа. Разложение ОВ определяли по эмиссии CO₂ газохроматографически. Состав структурных фрагментов ОВ определяли методом твёрдофазной ¹³C-ЯМР-спектроскопии, различая алкилы, о-алкилы, арилы, карбонилы.

Результаты. За время эксперимента (1.5 года инкубации) минерализовалось до CO₂ 3.5% лигнина, 20-40% целлюлозы, 60-85% глюкозы в зависимости от C/N и присутствия иллита в минеральном субстрате. Зависимость минерализации органического вещества от C/N не была линейной. Очень большие и очень малые C/N подавляли минерализацию. Максимальная минерализация глюкозы происходила в диапазоне 6 < C/N < 100, снижаясь при избытке (C/N < 6) или недостатке азота (C/N > 100). В присутствии иллита отмечено усиление минерализации глюкозы. Низкие значения C/N подавляли минерализацию лигнина на ранних (до 6 сут) и поздних (482 – 542 сут) стадиях разложения лигнина.

Разложение лабильного субстрата (глюкозы) описывалось однопуловой моделью:

$$C_{\text{мин}} / C_0 = (1-a) + a \times e^{-k t}$$

Разложение устойчивого органического вещества (гидролизного лигнина) аппроксимировалось согласно двупуловой модели минерализации, с быстро и медленно разлагаемым пулами:

$$C_{\text{мин}} / C_0 = a \times e^{-k_1 t} + (1-a) \times e^{-k_2 t}$$

Величины оборачиваемости лабильного пула целлюлозы, глюкозы и лигнина были одного порядка (20-90 сут). Значения оборачиваемости стабильного пула составили 6-18 лет для целлюлозы и 75-170 лет для лигнина. Для гидролизного лигнина была характерна

небольшая величина лабильного пула (1,8-2,6%) со средним временем разложения лабильного пула 19-31 сут.

Соотношение C/N влияло на потери азота из микрокосма гораздо сильнее, чем на потери углерода. При низких C/N < 50 наблюдали потери азота, а при высоких C/N 150, 300 отмечали накопление азота в микрокосме, что говорит о процессах денитрификации и азотфиксации. Максимальные потери азота зафиксированы при разложении глюкозы, а минимальные – при разложении лигнина. В присутствии иллита потери азота были меньше, чем при разложении в песке.

C/N влиял на состав продуктов разложения и реутилизации глюкозы. В ряду значений C/N от 300 до 6 наблюдалось увеличение степени преобразования органического вещества одновременно в двух направлениях: с увеличением концентрации азота увеличивалась и алифатичность, и ароматичность продуктов трансформации глюкозы. Максимальная степень преобразования ОВ наблюдалась в присутствии иллита. Трансформация глюкозы при C/N 6 приводила к снижению содержания О-алкилов со 100% до 50%, с одновременным накоплением алкилов (25%), ароматических фрагментов (14%) и карбониллов (11%). Присутствие иллита приводило к увеличению накопления данных групп до 35, 19 и 12%, соответственно, т.е. к накоплению прогуминовых веществ. При C/N 6 степень ароматичности органического вещества, присутствующего в искусственной органо-минеральной смеси, C_{AR}/C_{ALK-O} составила 0.54, что сопоставимо со значениями для естественных почв. Это происходит за счет иммобилизации вторичных метаболитов в микробной биомассе и закрепления метаболитов в виде комплексов с глинистыми минералами.

Глинистые минералы считаются одним из факторов как формирования так и защиты органического вещества в почве. Стабилизация новообразованных микробных полисахаридов на минеральной матрице ранее наблюдалась многими исследователями, некоторые обнаруживали сильные корреляции между содержанием глины и накоплением микробной биомассы, полученной при разложении ^{14}C -меченой глюкозы.

Величина C/N оказалась решающим фактором для состава финальных и промежуточных продуктов трансформации глюкозы, что в целом говорит о положительном влиянии азота на преобразование и стабилизацию лабильных субстратов. Присутствие иллита способствовало более глубокой трансформации органического вещества и закреплению продуктов микробного преобразования на минеральной матрице.

Соотношение C/N влияло на минерализацию и трансформацию лабильного субстрата (глюкозы) сильнее, чем на разложение более устойчивых целлюлозы и лигнина. Таким образом, влияние азота и C/N на разложение органического вещества зависит от соотношения в нем лабильных и стабильных компонентов.

Литература:

- [1] Квиткина А.К., Журавлева А.И., Дударева Д.М., Быховец С.С. // Влияние соотношения углерода к азоту (C/N) на минерализацию и трансформацию лигнина: модельный подход. Экология урбанизированных территорий. 2020. № 2. С. 30-40.
- [2] Меняйло О.В., Матвиенко А.И., Макаров М.И., Ченг Ш.-К. // Роль азота в регуляции цикла углерода в лесных экосистемах Лесоведение. 2018. № 2. С. 143-159.

Модификация агарозы сульфаминовой кислотой

Бережная Я. Д.¹, Казаченко А. С.^{1,2}

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036, Россия, г. Красноярск, Академгородок, д. 50. стр. 24

2 – Сибирский Федеральный Университет, 660041, Россия, г. Красноярск, пр. Свободный 79
zuppa90298@gmail.com

В настоящее время перспективным направлением в биотехнологиях являются сульфатированные полисахариды – биологически-активные вещества с антикоагулянтными свойствами. В данной работе мы рассмотрели методы синтеза сульфатов полисахаридов на примере получения сульфата агарозы.

Агароза в основном состоит из (1,3) связанной - d - галактозы и (1,4) связанной - 1-3,6 - ангидрогалактозы [1]. Агароза применяется в различных областях промышленности. Химическая модификация позволяет получить сульфатированный полисахарид с заданной степенью замещения и необходимой молекулярной массой.

Мы сравнили разнообразные сульфатирующие агенты, и провели исследование процессов сульфатирования агарозы сульфаминовой кислотой в 1,4- диоксане с различным влиянием активаторов и катализаторов процесса, а также исследовали продукты сульфатирования комплексом физико-химических методов.

В качестве активаторов сульфатирования были выбраны: мочевины, тиомочевина, метилмочевина, этилмочевина, гидроксиэтилмочевина и биурет. Данные по содержанию серы в сульфатах агарозы при сульфатировании представлены в таблице.

Таблица 1. Влияние активатора (катализатора) реакции сульфатирования с сульфаминовой кислотой на содержание серы в продукте реакции

№	Активатор/Катализатор	Содержание серы, мас %.
1	Без активатора	2.7
2	Мочевина	14.5
3	Тиомочевина	8.5
4	Метилмочевина	8.8
5	Этилмочевина	8.2
6	Гидроксиэтилмочевина	7.5
7	Биурет	7.2
8	Амберлист–15	12.5
9	Оксид алюминия	8.1
10	Оксид титана (IX)	9.8
11	Сибунит-4	14.1

Активирующая способность производных мочевины увеличивается в следующем ряду: биурет > гидроксиэтилмочевина > этил мочевины > тиомочевина > метил мочевины > мочевины. Сульфатирование агарозы сульфаминовой кислотой без активатора приводит к получению сульфата агарозы с содержанием серы 2.7 мас. %.

При использовании оксидов алюминия и титана в качестве твердых катализаторов процесса сульфатирования агарозы сульфаминовой кислотой достигается значение содержания серы до 9.8 мас. %. Применение Амберлист–15 приводит к более высоким значениям содержания серы в сульфатах агарозы – до 12.5 мас.%. Использование окисленного катализатора на основе углеродистого материала Сибунит-4 приводит к получению сульфата агарозы с содержанием серы до 14.1 мас.%.

Введение сульфатной группы в молекулу агарозы доказано методом ИК-спектроскопии (рис.1)

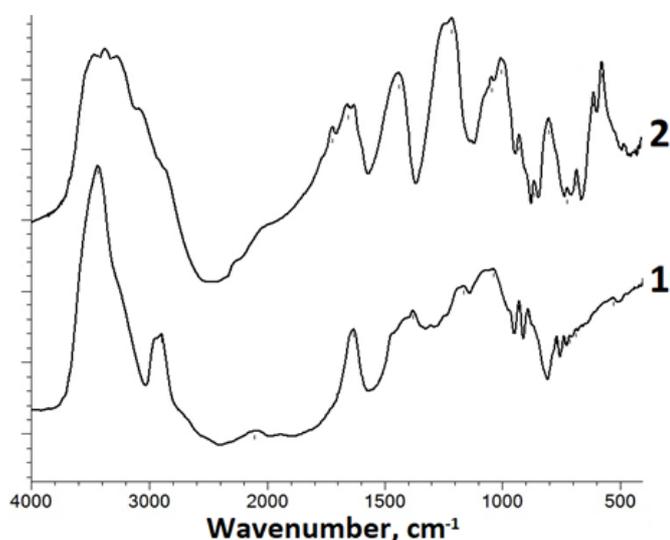


Рис. 1. ИК-спектры: 1 – исходная агароза, 2 – сульфатированная сульфаминовой кислотой агароза

Главным преимуществом сульфатирования сульфаминовой кислотой является меньшая токсичность и коррозионная агрессивность в сравнении с хлорсульфоновой кислотой [2]. Недостатком сульфатирования сульфаминовой кислотой в присутствии мочевины является сложность регенерации и повторного использования мочевины. Данный недостаток могут устранить твердые катализаторы

Сульфатирование агарозы сульфаминовой кислотой в 1,4-диоксане в присутствии мочевины приводит к получению сульфата агарозы с содержанием серы до 14.5 мас.%. Среди представленных активаторов и катализаторов процесса сульфатирования агарозы сульфаминовой кислотой наиболее перспективным является использование окисленного углеродистого материала Сибунит-4. Введение сульфатной группы в молекулу агарозы доказано появлением на ИК-спектрах полос поглощения в области 1248-1217 см⁻¹.

Литература:

- [1] Murano, E., Chemical structure and quality of agars from Gracilaria. Journal of Applied Phycology, 1995. 7(3): p. 245.
 [2] Kazachenko, A.S., et al., Food Xanthan Polysaccharide Sulfation Process with Sulfamic Acid. Foods, 2021. 10(11)

Экстракционная каталитическая переработка древесины лиственницы *Larix sibirica* с получением функциональных водорастворимых полисахаридов

Боровкова В.С.^{1,2}, Маляр Ю.Н.^{1,2}, Казаченко А.С.^{1,2}, Дрозд Н.Н.³

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

2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

3 - Национальный медицинский исследовательский центр гематологии, Москва, Россия

bing0015@mail.ru

Древесная биомасса является практически неисчерпаемым возобновляемым природным источником для получения ценных органических веществ, в том числе природных полимеров и их производных. В настоящее время именно полисахариды (ПС) растительного происхождения находят все более широкое применение в качестве биоактивных функциональных материалов благодаря совокупности ценных свойств, важнейшими из которых являются низкая токсичность, высокая растворимость в воде и биоразлагаемость [1]. В зависимости от типа биомассы и процесса экстракции ПС представляют собой неупорядоченную полимерную структуру, состоящую из различных сахарных единиц [2].

Целью исследования было выделение ПС из древесины лиственницы (*Larix sibirica*), получение сульфатированных производных ПС, а также изучение состава, строения, физико-химических и фармакологических характеристик полученных ПС. Выделение ПС проводили методом уксусно-пероксидной делигнификации по методике, описанной в работе [2], с использованием катализаторов: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, MnSO_4 , TiO_2 , Zn_2SO_4 , а также без использования катализатора.

Согласно полученным комплексом физико-химических методов данным [2], было выявлено, что при использовании катализаторов в процессе выделения, ПС подвергаются более сильной деструкции. При изучении образцов ПС методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) наблюдалось уменьшение средневесовой молекулярной массы (M_w) образцов (до 16 кДа), полученных при использовании катализаторов, по сравнению с некаталитическим процессом выделения ПС (23 кДа). Также, экспериментально было доказано, что доминирующими ПС древесины лиственницы, выделенными методом уксусно-пероксидной делигнификации, являются галактоглоукоманнаны (ГГМ), на что указывают данные моносакхаридного состава (Рис.1а).

Для придания дополнительных биологически активных свойств ПС была проведена модификация ГГМ с помощью введения сульфатных групп. Данный процесс модификации осуществляли с помощью сульфатирующего комплекса на основе сульфаминовой кислоты в среде 1,4-диоксана в присутствии мочевины в различных условиях [3]. Установлено, что оптимальными условиями для получения водорастворимого сульфата ГГМ (СГГМ) с высоким содержанием серы (17 мас.%) являются температура и продолжительность процесса: 90 °С при 2,5 ч. По данным ГПХ процесс сульфатирования не разрушает основную цепь ПС, что отражается на профиле молекулярно-массового распределения (Рис.1б) в виде смещения

УД-23

основного пика в область высоких молекулярных масс, что пропорционально количеству введенных сульфатных групп (от 24 до 26 кДа).

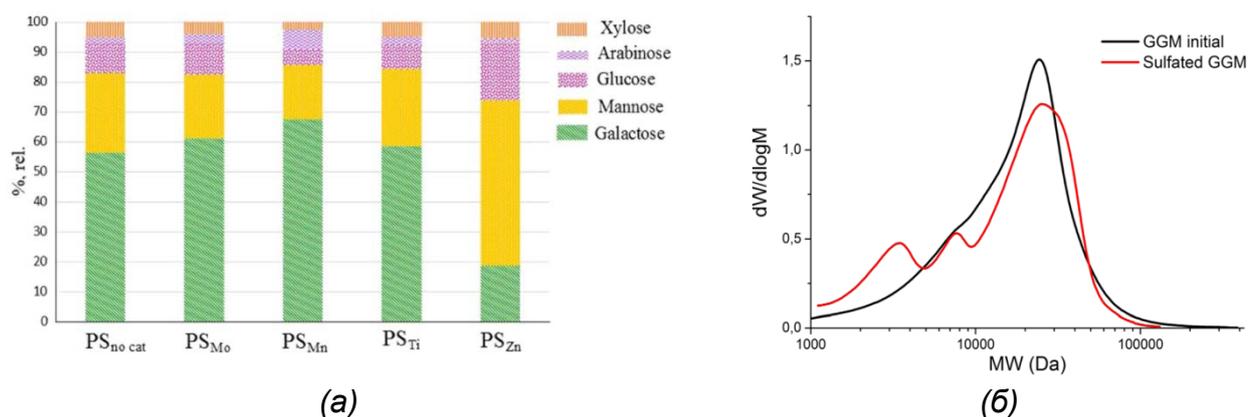


Рис. 1. а – Моносахаридный состав ПС, выделенных из древесины лиственницы; б – молекулярно-массовое распределение ГГМ и сульфатированного производного ГГМ

Для оценки биологической активности сульфатированных производных ГГМ было исследовано влияние СГГМ на различные факторы свертываемости крови [4]. Установлено, что образцы с высоким содержанием серы не провоцируют агрегацию тромбоцитов. Полученные данные могут служить дополнительным фактором при выборе модифицированных полимеров, перспективных для использования в медицинских изделиях.

Благодарности: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 22-73-10212.

Литература:

- [1] Khan A., Alamry K.A., Asiri A.M. // ChemistrySelect. 2021. V.6. P. 154-176.
- [2] Chudina A.I., Malyar Y.N., Sudakova I.G., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Borovkova V.S., Kondrasenko A.A., Mazurova E.V., Fetisova O.Y., Ivanov I.P. // Biomass Conv.Bioref. 2021.
- [3] Kazachenko A.S., Malyar Y.N., Vasilyeva N.Y., Fetisova O.Y., Chudina A.I., Sudakova I.G., Antonov A.V., Borovkova V.S., Kuznetsova S.A. // Wood Sci. Technol. 2021. V.55. P. 1091-1107.
- [4] Drozd N.N., Kuznetsova S.A., Malyar Y.N., Kazachenko A.S., Borovkova V.S., Berezhnaya Y.D. // Pharmaceutics. 2022. V.14. P. 2678.

Синтез катализатора Mo/SBA-15 и его исследование в процессе каталитического окисления гемицеллюлозы древесины осины

Зайцева Ю.Н.¹, Быкова М.Е.²

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН

2 – Сибирский федеральный университет

bykovarita2000@gmail.com

Одним из перспективных направлений комбинированной переработки лигноцеллюлозы представляется процесс гидролиза-окисления. Этот процесс позволяет получить ряд ценных химических веществ с высоким потенциалом применения в топливной и химической промышленности, например, муравьиную кислоту [1].

Мезопористые мезоструктурированные силикаты (ММС), благодаря своим превосходным текстурным и структурным характеристикам привлекают внимание исследователей в качестве носителей каталитических центров. Поиск подходящего носителя и состава катализатора, способствует развитию имеющихся технологий и катализаторов. Катализаторы, полученные на основе носителя SBA-15 показывают превосходные результаты в органическом катализе. Молибденсодержащие катализаторы известны как катализаторы «зеленой химии» являются перспективными бифункциональными катализаторами, в том числе и для получения муравьиной кислоты из биомассы.

Целью данной работы является синтез и исследование молибденсодержащего катализатора на основе SBA-15 и применение его в каталитическом окислении гемицеллюлозы древесины осины для получения муравьиной кислоты.

Для достижения цели были поставлены и решены следующие задачи:

1. Получение молибденсодержащего катализатора на основе носителя SBA-15.
2. Определение методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота свойств носителя и полученного катализатора.
3. Исследование катализатора в процессе каталитического окисления гемицеллюлозы древесины осины.

С использованием гептамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в качестве источника молибдена методом пропитки по влагоемкости был получен катализатор Mo/SBA-15 с содержанием Mo – 10 масс.%.

На рисунке 1 приведена дифрактограмма носителя и катализатора. Три пика в малоугловой области свидетельствуют о наличии структурированности носителя и катализатора.

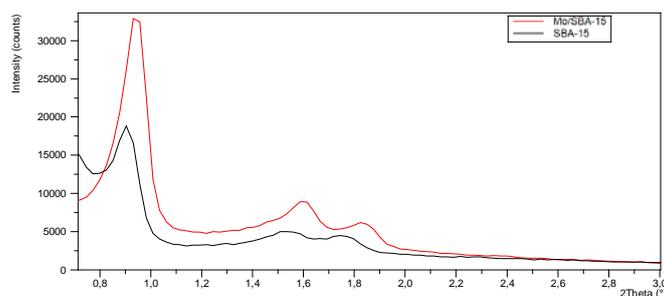


Рисунок 1. Дифрактограммы носителя SBA-15 (черная линия) и Mo/SBA-15 (красная линия).

УД-24

Для каталитического исследования в реактор загружали 0,15 г катализатора, добавляли 50 мл гидролизата осины. Эксперименты проводили при температурах 120°C, 150°C, 180°C в течение 3 часов, скорость перемешивания реакционной смеси - 1200 об/мин, давление - 40 бар. Во время эксперимента отбирались пробы для хроматографического анализа. На рисунке 2 приведены данные выхода муравьиной кислоты. Максимальный выход муравьиной кислоты составил 17,6 масс. %.

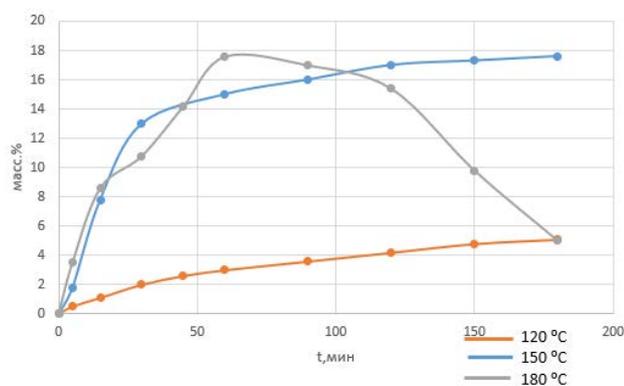


Рисунок 2. Динамика накопления муравьиной кислоты.

Таблица 1 Выход продуктов при окислении гемицеллюлозы древесины осины, масс. %

Катализатор	Муравьиная кислота	Левулиновая кислота	Уксусная кислота	Олигосахариды	Гуминовые вещества	CO ₂
Mo/SBA-15	17,6	4	5,6	27,8	9,4	35,8

В работе получен молибденсодержащий катализатор на носителе SBA-15. Носитель и катализатор были охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Катализатор был испытан в реакции каталитического окисления гемицеллюлозы древесины осины и показал достаточно высокую активность при температурах 150 и 180 °C о чем свидетельствует крутой угол наклона кривой накопления. При температуре 180 °C образующаяся кислота быстро разлагается, новая не успевает образоваться, поэтому максимальный выход (17,6 масс. %) достигается через 60 минут с начала опыта, далее выход снижается. Установлено, что оптимальная температура проведения процесса - 150 °C, максимальный выход муравьиной кислоты - 17,6 масс. %.

Литература:

- [1] Получение муравьиной кислоты из полисахаридов и биомассы одностадийным гидролизом-окислением в присутствии растворимых катализаторов Mo-V-P гетерополиоксидов / Н. В. Громов, Т. Б. Медведева, Ю. А. Родикова [и др.] // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2018. Т. 11, № 1. С. 56-71.
- [2] Моно- и биметаллические Mo(W)S₂/Al₂O₃- и Mo(W)S₂/SBA-15-катализаторы гидроочистки на основе SiMo₁₂- и SiW₁₂-гетерополиоксидов / М. С. Никульшина, А. В. Можяев, А. А. Шелдаисов-Мещеряков, П. А. Никульшин // Нефтехимия. 2017. Т. 57, № 6. С. 680-686.

Рутениевые катализаторы на силикате SBA-15, модифицированном оксидами циркония и ниобия, для процесса гидрирования ксилозы

Голубков В.А.¹, Зайцева Ю.Н.¹, Сычев В.В.¹, Кирик С.Д.¹,
Новикова С.А.¹, Еремина А.О.¹, Таран О.П.¹

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия
E-mail докладчика: golubkov.va@icct.krasn.ru

Ксилит — многоатомный сахарный спирт, имеющий высокое значение для промышленности и широко применяемый в производстве фармацевтических препаратов, средств личной гигиены и продуктов питания [1], в том числе для больных диабетом, которых в мире более 400 млн человек. В промышленности ксилит получают восстановлением на никеле Ренея ксилозы, выделяемой из гемицеллюлозного гидролизата. Значимой проблемой данного катализатора является выщелачивание никеля и загрязнение продукта. Разработка активного и стабильного катализатора, устойчивого к выщелачиванию, позволит сократить производственные затраты и улучшить эколого-экономические показатели производства.

Нанесённые рутениевые катализаторы характеризуются высокой стабильностью, благодаря устойчивости активного металла к выщелачиванию, а их активность сильно превосходит катализаторы на основе никеля Ренея [3]. Мезоструктурированные мезопористые силикатные материалы представляют большой интерес в качестве носителей для катализаторов жидкофазных процессов, наиболее известный из них – SBA-15. Он имеет упорядоченное строение, с узким распределением мезопор по размерам, обеспечивающим эффективный массоперенос.

В данной работе разработаны новые нанесённые рутениевые катализаторы на основе мезопористого силиката SBA-15, допированного оксидами циркония и ниобия. 5Zr-SBA-15 синтезирован методом соконденсации, на его основе методом пропитки оксалатом ниобия получен 10Nb/5Zr-SBA-15. Ru наносили методом пропитки по влагоёмкости с последующим восстановлением и пассивированием. Носители и катализаторы изучены рентгенфлуоресцентным спектральным анализом, порошковой рентгеновской дифракцией, адсорбцией-десорбцией азота, СЭМ, ПЭМ, РФЭС, термопрограммируемым восстановлением H₂ и УФ-вид спектроскопией диффузного отражения.

Предложенные способы модификации SBA-15 улучшают гидротермальную стабильность и кислотные свойства носителя, что открывает перспективы их применения в одностадийных процессах гидролиза-гидрирования полисахаридов в полиолы [4, 5]. Zr и Nb встраиваются в SBA-15, не образуя отдельных фаз. Ru присутствует в виде RuO₂, распределён высокодисперсно, равномерно, но имеются области на поверхности с его повышенным содержанием, согласно данным ПЭМ.

Катализаторы были испытаны в процессе гидрирования ксилозы с молекулярным водородом. Разработанные катализаторы позволяют проводить реакцию даже при низкой температуре процесса – 70 °С. За 90 мин наблюдается конверсия субстрата 93-94% для катализаторов, содержащих 2 мас. % Ru (Таблица). На начальном времени (первые 30 минут реакции), заметно, что добавление ниобия к носителю снижает активность катализатора

УД-25

(Рис. 1 А). Это, вероятно, связано с переносом кислорода с носителя на металл при восстановлении (обнаружено методом термопрограммируемого восстановления).

Таблица. Результаты каталитических испытаний в процессе гидрирования ксилозы. Условия реакции 0,3 г ксилозы, 0,1 г катализатора, 30 мл H₂O, 70°C, 5,5 МПа H₂, 1200 об/мин

Образец	Конверсия, мол.%	Выход ксилита, мол.%	Селективность, %	Производительность, $\Gamma_{\text{ксилит}} * \Gamma_{\text{кат}}^{-1} * \text{ч}^{-1}$	Производительность, $\Gamma_{\text{ксилит}} * \Gamma_{\text{Ru}}^{-1} * \text{ч}^{-1}$
0,5Ru/5Zr-SBA-15	23	22	96	0,6	125,5
1Ru/5Zr-SBA-15	51	50	98	1,4	137,9
2Ru/5Zr-SBA-15	94	94	99	2,8	138,1
2Ru/10Nb/5Zr-SBA-15	93	92	98	2,7	135,5

Нанесённый рутений участвует в лимитирующей стадии процесса гидрирования ксилозы протекающей по первому порядку (Рис.1 В) в кинетическом режиме. Селективность процесса по отношению к ксилиту составляет 96-99%. Методом ГХ-МС в растворе в следовых количествах обнаружены рибоза, арабитол и рибитол, эритритол и этиленгликоль, диэтиленгликоль, глицерин. Разработанные катализаторы перспективны для применения в процессе гидрирования ксилозы и могут конкурировать с известными каталитическими системами.

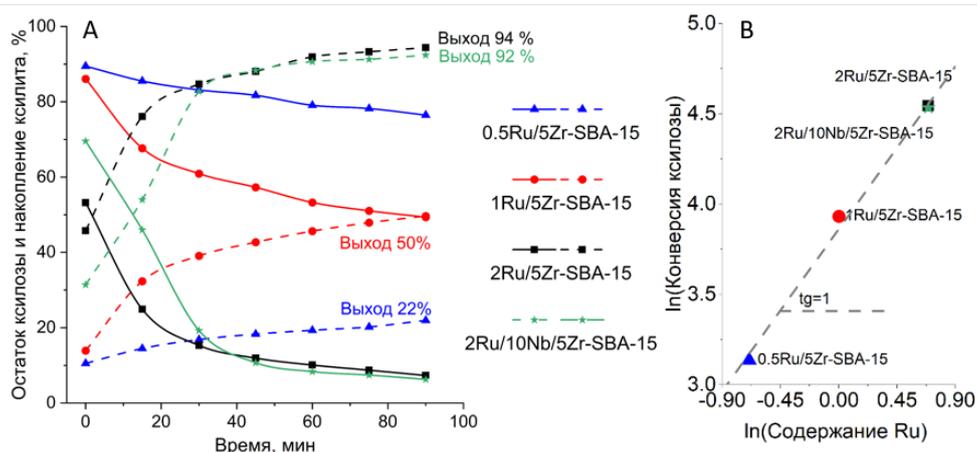


Рис.1. А) Кинетические кривые ксилозы и ксилита (70°C, 5,5 МПа H₂, 1200 об/мин); В) Зависимость конверсии ксилит от содержания Ru в катализаторе в логарифмических координатах

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

Литература:

- [1] Schiweck H., Bär A., Vogel R., Schwarz E., Kunz M., Lüsse M., Moser M., Peters S. // Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2011.
- [2] Delgado Arcaño Y., Valmaña García O. D., Mandelli D., Carvalho W. A., Magalhães Pontes L. A. // Catalysis Today. 2020. Vol. 344. P. 2-14.
- [3] Kusserow B., Schimpf S., Claus P. Advanced Synthesis & Catalysis. 2003. Vol. 345(1-2). P. 289-299.
- [4] Gromov N., Medvedeva T., Panchenko V., Taran O., Timofeeva M., Parmon V. Catalysis in Industry. 2023. Vol. 15(1). P. 87-98.
- [5] Gromov N. V., Medvedeva T. B., Rodikova Y. A., Timofeeva M. N., Panchenko V. N., Taran O. P., Kozhevnikov I. V., Parmon V. N. Bioresource Technology. 2021. Vol. 319. P. 124122.

Катализаторы $x\text{Pd-yBi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ для эффективного окисления глюкозы в глюконовую кислоту

Гулевич С.А., Щербакова-Санду М.П.

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, Россия
seten20200@gmail.com*

Лигноцеллюлозная биомасса является широко доступным, дешевым и биовозобновляемым сырьем, получаемым в промышленности в качестве побочного продукта. Тем не менее, в настоящее время большие объемы растительных промышленных отходов часто остаются в местах образования, закапываются или сжигаются. Потенциально полезное сырье уничтожается, поэтому вопросы комплексной переработки биомассы в ценные продукты с добавленной стоимостью являются актуальными на данный момент. Глюкоза представляет собой наиболее доступный для получения продукт переработки биомассы посредством гидролиза целлюлозы, входящей в ее состав [1]. Такую дешевую глюкозу можно эффективно перерабатывать в глюконовую кислоту, ценный компонент фармацевтической, пищевой и косметической промышленности.

Глюконовая кислота может быть получена в результате окисления глюкозы. Используемый в промышленности биотехнологический метод эффективен [2], однако его осуществление затруднено ограничениями в виде низкой скорости процесса (до 100 часов), сложностью разделения продукта от гомогенной смеси и низкой экологичности. Каталитический способ с использованием биметаллических палладийсодержащих катализаторов призван устранить указанные недостатки при сохранении эффективности.

Палладий-висмутовые катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, уже ранее доказали свою эффективность в реакции окисления глюкозы в глюконовую кислоту [3]. Тем не менее, остается актуальной проблема поиска оптимального состава таких катализаторов, обладающих наибольшей эффективностью при минимально возможном содержании активного металла.

Образцы катализаторов $\text{Pd-Bi}/\text{Al}_2\text{O}_3$ были приготовлены методом совместной пропитки носителя в уксуснокислом растворе предшественников – ацетилацетоната палладия и ацетата висмута. Заданные атомные соотношения металлов $\text{Pd} : \text{Bi}$ равны 5 : 1, 10 : 1. Исследование образцов с использованием рентгенофлуоресцентного анализа показало суммарное содержание металлов 4,6-5,4 масс. % и сохранение заданного атомного соотношения.

Рассмотрение морфологии частиц металлов на поверхности носителя производилось методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1). Частицы характеризуются сферической формой. Средние размеры частиц для обоих образцов приблизительно равны 4 нм.

Каталитический эксперимент был проведен в статическом кварцевом реакторе, оборудованном рубашкой для термостатирования, системой подачи кислорода и раствора

УД-26

щелочи и электродом рН-метра при поддержании следующих условий: рН 8,8-9,2, температура 60 °С, скорость подачи O₂ 10 мл/мин. Начальное мольное соотношение глюкоза : Pd = 5000 : 1. Длительность эксперимента 2,5 часа.

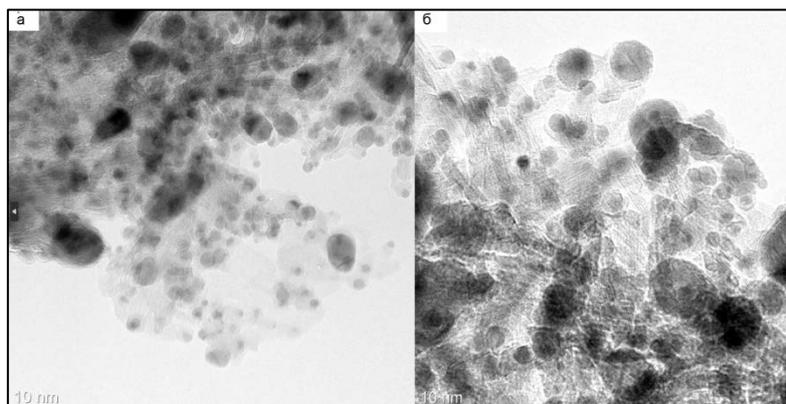


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ образцов 5Pd-1Bi (а) и 10Pd-1Bi (б).

По результатам эксперимента были получены значения конверсии глюкозы 68,1 % и 52,9 % для образцов 5Pd-1Bi и 10Pd-1Bi соответственно. Значения селективности соответственно равны 91,3 % и 93,7%. В сравнении с ранее исследованными в [3] образцами наблюдается повышение конверсии в случае образца 5Pd-1Bi. Однако эффективность катализаторов снижается в случае 10Pd-1Bi, что может быть вызвано снижением промотирующего эффекта висмута при его низкой добавке. Единственным побочным продуктом являлась фруктоза.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке государственной программы «Научно-технологическое развитие Российской Федерации» на 2019-2030 годы, проект № 13.2251.21.0200

Литература:

- [1] Wang J., Xi J., Wang Y. // Green Chem. 2015. Т. 17. №. 2. С. 737-751.
- [2] Ramachandran S. et al. // Current developments in biotechnology and bioengineering. 2017. С. 577-599.
- [3] Sandu M. P. et al. // PCCP. 2021. Т. 23. №. 27. С. 14889-14897.

Получение компонентов моторных топлив из растительных масел в процессах гидрооблагораживания

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

Национальный исследовательский Томский политехнический, Томск, Россия

bogdanov_ilya@tpu.ru

Развитие человечества и рост числа автомобильного транспорта приводит к неизбежному росту потребления моторных топлив. В настоящее время фактически единственным сырьем для получения моторных топлив является нефть. Однако запасы этого ценного сырья истощаются, а качество добываемых нефтей ухудшается. Уже сейчас большая часть добываемых нефтей – это сернистые, высоковязкие нефти.

Таким образом актуальным видится поиск новых возобновляемых источников сырья, технологический процесс переработки которого в компоненты моторных топлив был бы относительно нетрудоемким. Возможным вариантом такого сырья являются растительные масла (подсолнечное, рапсовое, кукурузное и т.д.).

На данный момент существуют работы, в которых с использованием классического процесса гидроочистки авторам удалось получить из масел углеводороды топливного ряда [1-4]. Однако использование полученных таким образом продуктов в топливе крайне ограничено ввиду их неудовлетворительных физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик. Поэтому важной задачей является не просто получение потоков углеводородов из растительных масел, но доведение их характеристик до требований, предъявляемых к моторным топливам современными стандартами.

Целью данной работы является получение компонентов моторных топлив из растительных масел, вовлечение которых в товарные топлива не ограничено.

В работе в качестве сырья было использовано рапсовое масло, а также два катализатора классический катализатор гидроочистки и цеолитный катализатор марки КН-30, позволяющий улучшать эксплуатационные и физико-химические характеристики компонентов моторных топлив [5-6]. Переработка проводилась на лабораторной каталитической установке, катализаторы общим объемом 10 см³ были загружены в реактор равными долями, сначала цеолитный катализатор, затем катализатор гидроочистки. Температура процесса составила 375 °С, давление 70 бар, расход сырья 0,08 мл/мин, расход водорода 35 мл/мин. Из полученного продукта была отделена вода, после чего он был разделен на топливные фракции – бензиновую (пределы кипения 40-180 °С) и дизельную (пределы кипения 180-360 °С). Для выделенных фракций были определены плотность и вязкость. Результаты представлены в таблице.

Таблица – Основные физико-химические и эксплуатационные характеристики полученного продукта

Характеристика	Бензиновая фракция	Дизельная фракция
Плотность при 15°С, кг/м ³	759,0	863,0
Вязкость кинематическая при 20°С, мм ² /с	1,052	5,793

УД-27

Из полученных результатов следует, что выделенная бензиновая фракция по исследуемым характеристикам соответствует требованиям, предъявляемым к бензинам согласно [7] (плотность при 15 °С должна составлять 725,0-780,0 кг/м³).

Выделенная дизельная фракция по исследуемым характеристикам соответствует требованиям, предъявляемым к дизельному топливу марок Л (летнее) и Е (межсезонное) согласно [8] (плотность при 15°С должна составлять не более 863,4 кг/м³, вязкость при 20 °С 3,0-6,0 мм²/с). Кроме того, важно отметить, что полученные фракции абсолютно не содержат в своем составе сернистых соединений, что очень важно на фоне планомерного ужесточения экологических требований к моторным топливам.

Благодарности: Исследование выполнено за счёт гранта Российского научного фонда № 23 23 00101, https://rscf.ru/project/23_23_00101/.

Литература:

- [1] Pavel Šimáček, David Kubicka, Gustav Šebor, Milan Pospíšil // Fuel. 2010. 89. 611–615.
- [2] J. Hemanandh *, K.V. Narayanan // Alexandria Engineering Journal. 2015. 54. 3. 389-393.
- [3] Cláudia J.S. Cavalcanti, Mauro A.S.S. Ravagnani, Luiz Strageviticha, Florival R. Carvalho, Maria Fernanda Pimentel // Cleaner Chemical Engineering. 2022. 1. 100004.
- [4] Salwa A. El Khatib, Samia A. Hanafi, Youssef Barakat, Eslam F. Al-Amrousi // Egyptian Journal of Petroleum. 2018. 27. 4. 1325-1331.
- [5] Богданов И.А., Алтынов А.А., Мартъянова Е.И., Киргина М.В. // Вестник Технологического университета. 2020. Т. 23, № 9. С. 68-74.
- [6] Богданов И.А., Алтынов А.А., Марданов К.Э., Киргина М.В. // Ползуновский вестник. 2020. № 3. С. 60-65.
- [7] ГОСТ 32513-2013 Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия.
- [8] ГОСТ 305-2013 Топливо дизельное. Технические условия.

Экстракционно-каталитическая переработка коры сосны с получением твердых пен

Ионин В.А.^{1,2}, Таран О.П.^{1,2}

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

2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

ionin.va@icct.krasn.ru

Традиционные технологии получения функциональных материалов основаны на переработке нефтепродуктов, потребление которых увеличивается в связи с постоянно повышающимся спросом, что приводит к ухудшению экологической обстановки, необратимым изменениям климата и истощению ископаемых ресурсов. Альтернативой является вовлечение в производство материалов на основе возобновляемого растительного сырья и соблюдение принципов «зеленой химии» [1]. Перспективным сырьем для получения функциональных материалов являются легкоизвлекаемые из растительной биомассы таннины, обладающие высокой реакционной способностью и все чаще используемые как замена токсичным фенолам.

Цель данной работы – разработка научных основ комплексной технологии переработки кородревесных отходов с выделением ряда востребованных веществ (терпенов, таннинов, пектинов), получением пористых функциональных материалов (твердых пен) на основе таннинов и переработкой твердого остатка после экстракции методом восстановительного каталитического фракционирования (ВКФ).

В настоящей работе из механически активированной коры сосны выделяли экстрактивные вещества по схеме, подробно описанной в ранних работах [2,3] и изучали их физико-химические свойства методами ГХ-МС, ГПХ, ИКС. Установлено, что механическая активация сырья помимо измельчения и диспергирования частиц также открывает доступ к вместилищам экстрактивных веществ, что способствует увеличению выходов некоторых из них в 2-6 раз. Наибольшей эффективностью в процессах экстракции обладает образец коры сосны, предварительно активированный методом взрывного автогидролиза.

Синтез твердых пен на основе таннинов проводили с использованием 67% фурфуролового спирта, поливинилового спирта, эмульгатора Твин 80, катализатора (п толуолсульфо кислоты) и вспенивающего агента (диэтилового эфира). Полученные материалы изучали методами ТГА/ДСК, СЭМ, а также определяли ряд физико-механических характеристик (пористость, плотность, удельная прочность). Твердый остаток коры после экстракции характеризовали методами ГХ МС, ГПХ, ИКС, РФА, CHNSO-анализа.

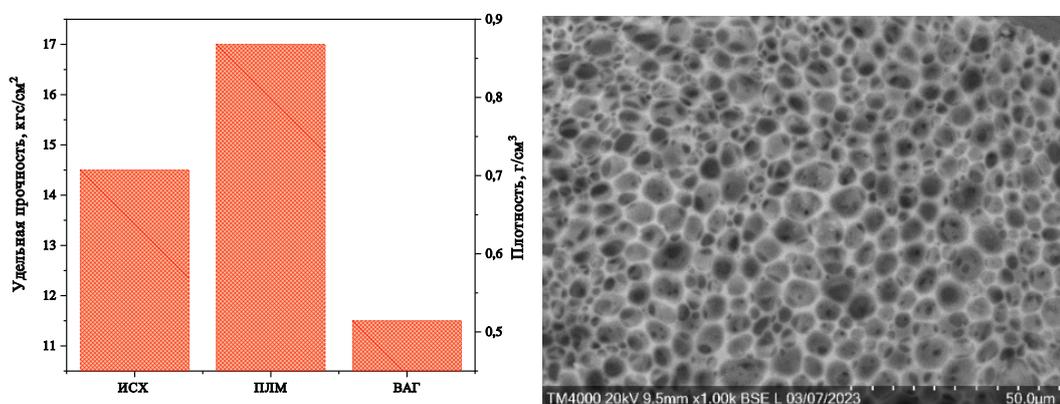


Рис. 1. Оценка удельной прочности на сжатие для полученных твердых пен

УД-28

Выявлено, что наибольшей механической прочностью обладают образцы твердых пен на основе таннинов, выделенных из коры сосны, активированной в планетарной мельнице, что возможно ввиду более плотно упакованной структуре мелкоячеистых пор. Однако, наиболее развитой «двухярусной» морфологией пор и поверхности обладает материал, синтезированный на основе таннинов, выделенных из коры сосны, активированной взрывным автогидролизом.

Установлено, что в твердом остатке коры после экстракции возрастает относительная доля лигнина, который возможно деполимеризовать в условиях каталитического гидрирования с целью выделения востребованных метоксифенолов. Поэтому, твердый остаток коры сосны после экстракции подвергли восстановительно-каталитическому фракционированию в присутствии 3% Ru/C катализатора в среде этанола при 225°C, что является наиболее эффективными условиями протекания процесса, согласно результатам предварительно проведенных экспериментов. Полученная таким образом смесь жидких продуктов (метоксифенолов) охарактеризована методами ГХ-МС, а также ГПХ.

Проведенное ВКФ позволило получить продукт с высоким содержанием микрокристаллической целлюлозы (до 82 мас. %), в случае использования в качестве сырья коры сосны, активированной в энергонапряженной мельнице, что свидетельствует о наибольшей эффективности данного метода активации сырья для последующего каталитического гидрирования.

Благодарности: Исследование выполнено в рамках государственного задания ИХХТ СО РАН (FWES-2021-0017) с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования Федерального исследовательского центра «Красноярский научный центр СО РАН».

Литература:

- [1] Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Кузнецова С.А. // Химические продукты из древесной коры : монография. 2012. 260 с.
- [2] Веприкова Е.В., Ионин В.А., Белаш М.Ю., Скрипников А.М., Левданский А.В., Таран О.П. // Влияние различных способов механической активации на выход экстрактивных веществ из коры сосны // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(3). С. 430-446.
- [3] Ionin V. A., Kazachenko A. S., Skripnikov A. M., Veprikova E. V., Belash M. Yu., Taran O. P. // Experimental and mathematical optimization of the β - sitosterol extraction from mechanically activated pine bark // J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2021, 14(3), P. 302–314. DOI: 10.17516/1998-2836-0248

Восстановительное каталитическое фракционирование костры льна в присутствии биметаллических RuNi катализаторов

Мирошникова А.В.¹, Сычев В.В.¹, Казаченко А.С.¹

1 – Институт химии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

miroshnikova35@gmail.com

Костра льна является основным отходом (до 70 мас.%) при производстве льноцеллюлозного волокна и представляет собой одревесневшую часть стебля. Костра льна содержит около 25 % лигнина, 50 % целлюлозы и 20 % гемицеллюлозы в зависимости от зрелости растений, места их произрастания и части стебля льна.

Восстановительное каталитическое фракционирование (ВКФ) лигноцеллюлозной биомассы представляет собой стратегию достижения деполимеризации лигнина наряду с образованием жидких углеводородов при сохранении углеводного комплекса гемицеллюлоз и, главным образом, целлюлозы для дальнейшего использования. В процессах ВКФ используются твердые бифункциональные катализаторы, содержащие кислотные и металлические активные центры.

Изучено ВКФ костры льна в присутствии биметаллических NiRu-катализаторов, нанесенных на окисленные углеродные материалы (УМ): мезопористый УМ Сибунит и УМ СМК-3 (and carbon mesostructured by KAIST). Катализаторы на УМ СМК-3 обладают более высокой площадью поверхности (1216 м²/г), по сравнению с катализаторами на Сибуните (315 м²/г). По данным метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для катализатора на СМК-3 (10Ni3RuC400) характерно более равномерное распределение частиц Ni, в отличие от катализатора на Сибуните (10Ni3RuS450), на поверхности, которого встречаются крупные агломерированные частицы (300-400 нм).

Ранее при гидрировании льняной костры бифункциональные Ni и Ru катализаторы на окисленном углеродном носителе Сибунит показали высокую активность и обеспечили увеличение выхода мономерных продуктов с 1,6 до 10 и 12 мас.% соответственно [1,2].

Установлено, что по сравнению с монофункциональными Ru/C и Ni/C катализаторами, биметаллические катализаторы более селективны по отношению к пропанолзамещенным метоксифенолам. Высокий выход мономеров (до 26 мас.%, в том числе 17% 4-пропанолгваякола) получен в присутствии катализатора 10Ni3RuC400 на УМ СМК.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 20-63-47109.

Литература:

- [1] Miroshnikova, A.V.; Kazachenko, A.S.; Tarabanko, V.E.; Sychev, V.V.; Skripnikov, A.M.; Mikhlin, Y.L.; Kosivtsov, Y.; Chudina, A.I.; Taran, O.P. // *Catalysts*. 2022, Vol. 12. P. 1177.
- [2] Kazachenko, A.S.; Tarabanko, V.E.; Miroshnikova, A.V.; Sychev, V.V.; Skripnikov, A.M.; Malyar, Y.N.; Mikhlin, Y.L.; Ba-ryshnikov, S.V.; Taran, O.P. // *Catalysts*. 2021. Vol. 11. P 42.

Получение углеводородов топливного ряда из растительного масла

Кокорина Ю.С., Богданов И.А., Алтынов А.А., Соснина Д.В.

Томский политехнический университет, Томск, Россия

ysk14@tpu.ru

В последние годы значительное внимание уделяется альтернативным источникам получения моторных топлив. В первую очередь это обусловлено негативным влиянием процессов нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности на состояние мировой экологии (загрязнение воздуха и увеличение выбросов парниковых газов). Кроме того, нефтяное топливо (бензины, керосины, дизельные топлива и т.д.), получают из невозобновляемых ресурсов, запасы которых с каждым годом истощаются. Для России, как для крупнейшего производителя, возможно решить существующие проблемы путем развития альтернативных и в то же время возобновляемых источников для получения экологичного моторного топлива. Одним из таких источников является растительное масло.

Перспективы использования растительных масел в качестве сырья для получения альтернативных моторных топлив привлекательны по нескольким причинам. Во-первых, это снизит зависимость от нефтяного сырья, смягчив воздействие на окружающую среду за счет сокращения объемов добычи и переработки его запасов. Кроме того, выращивание масличных культур экономически выгодно для стимулирования сельского хозяйства [1].

В целом растительные масла обладают большим потенциалом для топливно-энергетической промышленности, поскольку характеризуются высоким содержанием энергии, хорошей смазывающей способностью и низкой токсичностью [2]. Однако в работе [3] показано, что растительные масла характеризуются неудовлетворительными низкотемпературными свойствами, а также высокими показателями плотности и вязкости. Таким образом, целесообразно использовать не чистые растительные масла, а продукты их переработки в углеводороды топливного ряда [4].

В данной работе в качестве сырья для переработки на каталитической установке использовали рапсовое масло. Переработку проводили на катализаторе гидроочистки при следующих технологических параметрах: температура 375 °С, давление 70 бар, расход сырья 0,17 мл/мин, расход водорода 3,5 мл/мин. Технологическая схема каталитической установки представлена на рисунке.

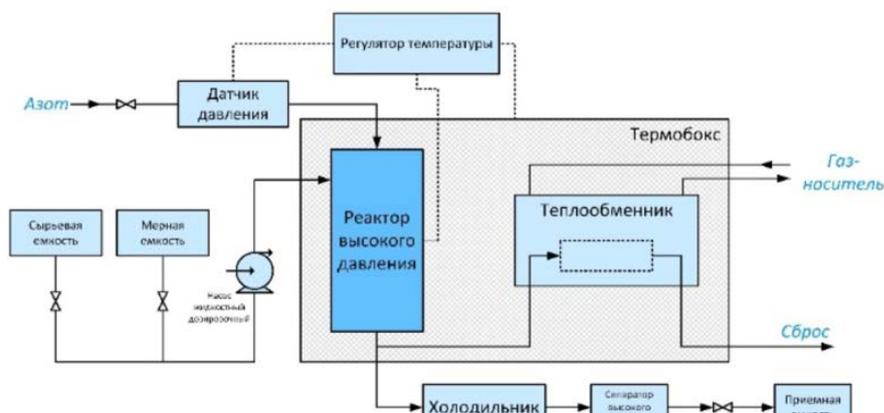


Рис. Блок-схема каталитической установки [5]

УД-30

Характеристики исходного сырья и полученного продукта представлены в таблице.

Таблица. Сравнение физико-химических характеристик рапсового масла и продукта каталитической переработки

Характеристика	Рапсовое масло	Продукт
Плотность при 40 °С, г/см ³	0,904	0,851
Вязкость динамическая при 40 °С, мПа/с	29,784	11,718
Вязкость кинематическая при 40 °С, мм ² /с	32,946	13,772
Молекулярная масса, г/моль	743,90	332,95
Температура помутнения, °С	-2	24
Температура застывания, °С	-15	0

Исходя из результатов, представленных в таблице, видно, что переработка позволила значительно снизить такие характеристики как плотность и вязкость. Однако низкотемпературные характеристики продукта значительно ухудшились, что говорит о наличии в нем преимущественно тяжелых высококипящих парафинов. Образование тяжелых парафинов также подтверждается значением молекулярной массы полученного продукта, которое соответствует парафинам C₂₃-C₂₄ (молекулярная масса 324,61-338,64 г/моль).

Таким образом показано, что переработка рапсового масла на катализаторе гидроочистки при приведенных технологических параметрах позволяет получить углеводороды топливного ряда, однако для их использования в качестве компонентов товарных моторных топлив требуется использование дополнительных процессов облагораживания с целью улучшения их физико-химических и эксплуатационных свойств.

Благодарности: Работа выполнена за счёт гранта от РФФИ, № 23-23-00101, <https://rscf.ru/project/23-23-00101/>

Литература:

- [1] Кокорина Ю.С. Растительные масла – перспективный источник получения углеводородов для производства моторных топлив / Ю.С. Кокорина, Д.В. Соснина, И.А. Богданов // Современные тенденции и инновации в науке и производстве. – 2023. – 527-2 с.
- [2] Година, Е. Д. Физико-химические свойства дизельного смесового топлива на основе растительных масел / Е. Д. Година //– 2016. – № 27. – С. 91- 96.
- [3] Кокорина Ю. С., Богданов И. А. Сравнение характеристик растительных масел, как сырья для процесса гидрооблагораживания // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова: в 2 т., Томск, 15-19 Мая 2023. - Томск: ТПУ, 2023 - Т. 2 - С. 66-67.
- [4] Fuel properties of hydroprocessed rapeseed oil / Pavel Šimáčěk [et al.] // Fuel. – pp. 611-615, 2010.
- [5] Исследование влияния температуры процесса переработки прямогонной дизельной фракции на цеолитном катализаторе на состав и характеристики получаемых продуктов / И.А. Богданов, А.А. Алтынов, Е.И. Мартыанова [и др.] //Южно-Сибирский научный вестник. – 2021. – Т. 37, № 3. – С. 26-30.
- [6] Hydrocarbons - Physical Data [Электронный ресурс] // «The Engineering ToolBox» – 2017. – Режим доступа: https://www.engineeringtoolbox.com/hydrocarbon-boiling-melting-flash-autoignition-point-density-gravity-molweight-d_1966.html

Исследование процесса термокаталитической переработки биомассы в реакторе кипящего слоя

Муянов К.Д., Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
muyanov.k.d@gmail.com

Топливо-энергетический комплекс оказывает огромное влияние на окружающую среду. По данным, предоставляемым Международным энергетическим агентством (МЭА), на 2019 год от последствий загрязнения воздуха за год преждевременно уходит из жизни порядка 5,5 млн. человек. Помимо колоссального влияния на биосферу, эти загрязнения также оказывают влияние и на технические объекты, приводя, к примеру, к коррозии металлических конструкций.

Большинство государств, в долгосрочной перспективе, стремятся учитывать и вводить различные планы по декарбонизации экономики. Одной из таких методик является переход к возобновляемым источникам энергии. При их использовании зачастую образуется значительно меньшее количество вредных выбросов и, что самое важное, данный тип ресурсов можно считать неисчерпаемым.

В качестве примера таких универсальных источников энергии можно привести биомассу. Любая биомасса по сути своей является отходами различных производств, к примеру, сельскохозяйственной, пищевой или деревообрабатывающей и поэтому является потенциальным загрязнителем и должна утилизироваться. Ранее считалось, что вклад биомассы в углеродный след при ее сжигании можно принять равным нулю, так как в ходе своей жизни растение поглощает столько же диоксида углерода, сколько образуется в процессе его естественного разложения или сжигания [1-2].

Одним из подходов для полезного использования отходов биомассы можно предложить процесс сжигания растительного сырья в кипящем слое катализатора с получением и дальнейшим применением тепловой энергии. Данная технология уже давно зарекомендовала себя как высокоэффективный и экологически безопасный способ переработки различных топлив и отходов [3]. Данная технология позволяет снизить температуру процесса относительно слоевых или факельных методов, а также ликвидировать большую часть недостатков, которые характерны для этих методов. Немаловажным для данного процесса является и подбор катализатора. Правильный подобранный катализатор позволяет практически полностью окислить газообразные продукты, нивелируя образование вредных выбросов монооксида углерода и прочих загрязнителей. Такой эффект позволяет упростить необходимую далее в технологической схеме систему очистки дымовых газов [4].

Настоящая работа нацелена на исследование процесса каталитической переработки биомассы в реакторе кипящего слоя с целью получения полезного тепла, оценку возможности использования различного рода растительной биомассы в качестве

УД-31

потенциальных топлив и разработке схемы переработки (рис. 1) в программах пакета aspenONE engineering (Aspen Plus, Aspen Hysys).

В работе проведен анализ исходных образцов растительной биомассы (мискантуса, скорлупы кедрового ореха и отработанного кофе) и продуктов их переработки в реакторе кипящего слоя при различных температурах (650, 700, 750 °С), анализ образующихся газообразных выбросов и сравнение получившихся результатов с расчетами проведенными для аналогичных условий в среде Aspen Plus.

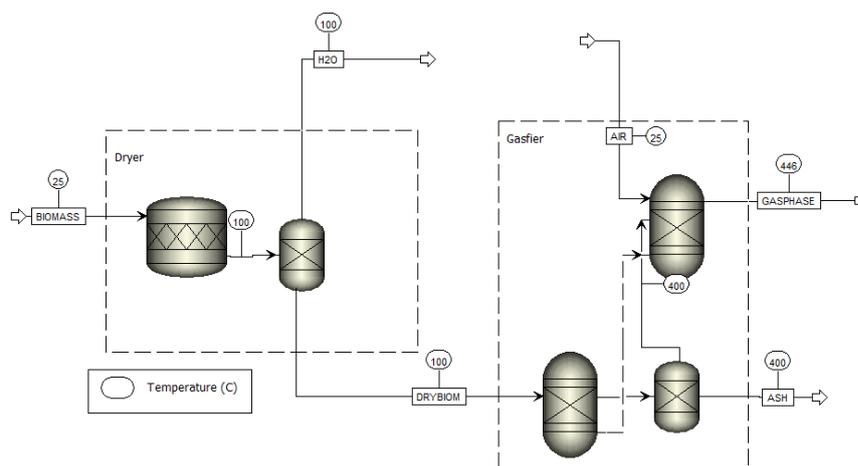


Рис. 1. Схема переработки биомассы в пакете aspenONE

Литература:

- [1] Tabakaev R. B., Astafev A. V., Dubinin Y. V. //Journal of thermal analysis and calorimetry. – 2018. – Т. 134. – С. 1045-1057.
- [2] Le Quéré C. Raupach M. R., Canadell J. G., Marland G. //Nature geoscience. – 2009. – Т. 2. – №. 12. – С. 831-836.
- [3] Симонов А. Д., Языков Н. А. //Химическая промышленность. – 1996. – Т. 73. – №. 3. – С. 47-53.
- [4] Dubinin Y. V., Yazikov N.A., Reshetnikov S.I. //Journal of Industrial and Engineering Chemistry. – 2021. – Т. 93. – С. 163-169.

Исследование высокопроцентных NiCu-содержащих катализаторов гидрооблагораживания фурфурола

Сумина А.А.^{1,2}, Селищева С.А.¹, Ермаков Д.Ю.¹, Булавченко О.А.¹, Герасимов Е.Ю.¹, Сараев А.А.¹, Яковлев В.А.¹

1 – ИК СО РАН, 630090, Пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия.

2 – Новосибирский государственный университет, 630090, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия

В связи с постепенным истощением ископаемых ресурсов, широко используемых в качестве сырья во многих отраслях промышленности, встаёт вопрос о поиске альтернативных источников. Множество организаций по всему миру занимается решением таких проблем, а химическая промышленность вносит основной вклад в решение данной проблемы за счёт разработки экологически чистых процессов переработки биомассы в ценные химические соединения [1]. Одним из источников для получения ценных химических соединений может служить гемицеллюлоза, получаемая при переработке растительного сырья различной природы [2]. Для получения ценных химических соединений из гемицеллюлозы используют кислотный гидролиз, таким путём получают фурфурол, ежегодное производство которого составляет около 430 тыс. т/г [3]. Фурфурол является прекурсором для получения целого ряда C5-C6 соединений, в частности, фурфурилового спирта (ФС), являющегося платформой для получения целого спектра соединений с добавленной стоимостью, и 2-метилфурана (2-МФ), который находит широкое применение в топливной промышленности из-за свойственного сходства с бензином (близкие октановые числа, энтальпия испарения, температура кипения и др.) [4].

Гидродеоксигенация и гидрирование фурфурола до целевых соединений являются каталитическими и чаще всего проходят под избыточным давлением водорода. Традиционными катализаторами в процессе гидрирования фурфурола до целевых продуктов являются высокопроцентные медь-хромовые и медь-хром-бариевые системы [5], а также катализаторы на основе благородных металлов [6, 7]. Но несмотря на высокую активность, такие системы имеют ряд недостатков. В случае использования Cr-содержащих катализаторов может происходить загрязнение целевых продуктов соединениями хрома, а также возможна быстрая дезактивация катализаторов, для исключения которой необходимо применение высоких значений давления водорода в процессе, что и используется в промышленности. В случае использования катализаторов на основе благородных металлов основным ограничивающим фактором может являться их высокая стоимость [8].

Альтернативой вышеуказанным катализаторам могут служить системы на основе переходных металлов, не содержащие хром в своем составе. В частности, для гидрирования фурфурола до ФС и 2-МФ активно используются медьсодержащие системы. Тем не менее, монометаллический медный катализатор не обладает достаточной активностью в целевом процессе либо требует использования высоких значений давления вследствие образования углеродистых отложений на поверхности катализатора. Одним из методов повышения

УД-32

активности и селективности медных катализаторов является введение модифицирующих добавок, например, Fe, Mo, Al, Ni и др. [9-11]. Введение таких добавок позволяет повысить активность и селективность медьсодержащих катализаторов в целевом процессе за счет предотвращения накопления углерода на поверхности и агломерации частиц активного компонента.

В настоящей работе предлагается использование сплавных высокопроцентных NiCuFeAl катализаторов для гидрирования фурфурола [12].

В работе показано, что оптимальным для получения ФС из фурфурола в присутствии NiCuFeAl катализаторов является диапазон температур 160-180°C, при этом селективность по ФС составляет 99–100 % при 100 % конверсии фурфурола при давлении водорода 5,0 МПа в реакторе периодического действия. При увеличении температуры до 200-250 °С основным продуктом реакции является 2-МФ с селективностью образования до 76%. Также показано, что наиболее привлекательным для получения 2-МФ из фурфурола является сплавной катализатор 7Ni19Cu61Fe13Al, в его присутствии (при температуре 200°C, давлении водорода 5,0 МПа и соотношении сырья : катализатор = 4,9 по массе) достигается высокий выход 2-МФ (81%) при 100% конверсии фурфурола, что коррелирует с данными по хемосорбции СО. При снижении температуры процесса до 160°C в присутствии данного катализатора основным продуктом является ФС (выход ФС составил 99-100 % при 100 % конверсии фурфурола) .

Комплексом физико-химических методов было показано, что фазовый состав сплавного NiCuFeAl катализатора представлен гематитом Fe₂O₃ и оксидом CuO, также предполагается присутствие индивидуального оксида никеля или его твердого раствора с медью. 35Cu13Fe1Al-SiO₂ катализаторы, приготовленный золь-гель методом, представляет собой матрицу из аморфного SiO₂, в структуре которого равномерно распределены частицы активного компонента размером от 10–50 нм до 100 нм; железо представлено в виде фазы гематита.

Таким образом, представленные в работе высокопроцентные NiCu-содержащие катализаторы являются высокоактивными в гидрооблагораживании фурфурола, при этом варьируя температурный фактор можно управлять селективностью процесса, получая разные целевые продукты.

Исследование выполнено за счет договора НИОКР № 10/12311-Д от 14.12.2022 г. «Разработка технологии получения гидроксида алюминия высокой чистоты псевдобемитной структуры и носителей катализаторов для нефтепереработки и нефтегазохимии на его основе»

Литература:

1. Xian, M. Sustainable Production of Bulk Chemicals. / M. Xian, Springer, 2015
2. Dietrich, K. Producing PHAs in the bioeconomy — towards a sustainable bioplastic. / K. Dietrich, M.-J. Dumont, L.F. Del Rio et al // Sustainable Production and Consumption.— 2017.— V. 9.— P. 58–70.\

УД-32

3. Sokoto, A.M. Optimization of furfural production from millet husk using response surface methodology. / A.M. Sokoto, I.K. Muduru, S.M. Dangoggo et al // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects.– 2018.– № 1, V. 40.– P. 120–124.
4. Li S. et al. Synthesis of diesel range alkanes with 2-methylfuran and mesityl oxide from lignocellulose //Catalysis Today. – 2014. – T. 234. – C. 91-99.
5. Seo G., Chon H. Hydrogenation of furfural over copper-containing catalysts //Journal of Catalysis. – 1981. – T. 67. – №. 2. – C. 424-429.
6. Huš M. et al. Furfural hydrogenation over Cu, Ni, Pd, Pt, Re, Rh and Ru catalysts: Ab initio modelling of adsorption, desorption and reaction micro-kinetics //Chemical Engineering Journal. – 2022. – T. 436. – C. 135070.
7. Wang Z. et al. Selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Pd/TiH₂ catalyst //Molecular Catalysis. – 2021. – T. 508. – C. 111599.
8. Demirbas, A. Progress and recent trends in biofuels. / A. Demirbas // Progress in Energy and Combustion Science.– 2007.– № 1, V. 33.– P. 1–18.
9. Fu Z. et al. High efficient conversion of furfural to 2-methylfuran over Ni-Cu/Al₂O₃ catalyst with formic acid as a hydrogen donor //Applied Catalysis A: General. – 2017. – T. 547. – C. 248-255.
10. Zhang J., Wu D. Aqueous phase catalytic hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over in-situ synthesized Cu–Zn/SiO₂ catalysts //Materials Chemistry and Physics. – 2021. – T. 260. – C. 124152.
11. Jiménez-Gómez C. P. et al. Promotion effect of Ce or Zn oxides for improving furfuryl alcohol yield in the furfural hydrogenation using inexpensive Cu-based catalysts //Molecular Catalysis. – 2018. – T. 455. – C. 121-131.
12. Selishcheva S. A. et al. Highly active CuFeAl-containing catalysts for selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol //Catalysts. – 2019. – T. 9. – №. 10. – C. 816.

Наноразмерные Ru/C катализаторы для процессов переработки компонентов растительной биомассы в ценные химические продукты

Сычев В.В.^{1,2}, Мирошникова А.В.^{1,2}, Казаченко А.С.^{1,2}, Таран О.П.^{1,2}, Тарабанько В.Е.¹

1 – *Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

2 – *Сибирский федеральный университет Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79
sychev.vv@icct.krasn.ru*

Лигноцеллюлозная биомасса (ЛЦБ) — это растительное сырьё, основные компоненты которого: целлюлоза, гемицеллюлозы и лигнин. В значительных количествах ЛЦБ представлена отходами деревообрабатывающего и сельскохозяйственного производства и является углеродсодержащим углерод-нейтральным ресурсом, использование которого может обеспечить устойчивое производство топлив и химических продуктов, а также сократить потребление ископаемого сырья [1].

Восстановительное каталитическое фракционирование (ВКФ) является одним из перспективных методов переработки растительной биомассы, включающее в себя каталитическую деполимеризацию лигнина и гемицеллюлоз, а также выделение твердого целлюлозного продукта [2]. Деполимеризация лигнина позволяет получить ценные ароматические соединения – метоксифенолы. Среди перспективных соединений, получаемых из полисахаридной части ЛЦБ можно выделить гамма-валеролактон (ГВЛ), который получают гидрированием левулиновой кислоты (ЛК) и её эфиров [3]. ГВЛ – зеленый растворитель и сырьё для получения биополимеров, биотоплив, применяется как в пищевой, так и в фармакологической отраслях промышленности. ГВЛ и его производные также могут быть использованы как присадки к углеводородным топливам.

Для процессов гидрирования в рамках ВКФ наибольший интерес представляют твердые катализаторы на основе Ru, поскольку в водной и водно-спиртовых средах он проявляет наибольшую гидрирующую активность по сравнению с другими платиновыми металлами [2].

Целью исследования является разработка твердых бифункциональных катализаторов на основе наночастиц рутения закрепленных на мезопористом графитоподобном углеродном материале (УМ) Сибунит для процессов переработки компонентов лигноцеллюлозной биомассы в ценные химические продукты. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи.

1. Синтез серии Ru/C катализаторов на основе модифицированного окислением влажным воздухом УМ Сибунит-4, различающихся по кислотным свойствам носителя, количеству активного компонента, размеру гранул.

2. Физико-химические исследования Ru/C катализаторов методами ПЭМ, РФЭС, низкотемпературной адсорбции N₂ и измерения значения рН точки нулевого заряда (рН_{ТНЗ}).

3. Исследование процесса восстановительного фракционирования лигноцеллюлозной биомассы (на примере костры льна и древесины ели) в присутствии полученных катализаторов и различных восстановителей.

УД-33

4. Испытания Ru/C катализаторов в процессе гидрирования левулиновой кислоты до гамма-валеролактона. Экспериментальное исследование кинетики процесса гидрирования ЛК до ГВЛ в различных растворителях (вода, этанол изопропанол). Определение оптимального состава (по содержанию металла и кислотности носителя) и морфологии.

Физико-химические исследования серии катализаторов Ru/C на основе УМ Сибунит-4 показали, что окислительная обработка УМ при температуре 450 °С является оптимальной. Дальнейшее увеличение приводит к разрушению графитоподобной структуры и значительному снижению $S_{\text{ВЕТ}}$, объема пор и среднего размера пор. Для всех катализаторов характерно узкое распределение частиц Ru по размеру. Дисперсность рутения увеличивается, по мере повышения кислотности, а также по мере уменьшения размера гранул УМ. Ru на поверхности катализатора присутствует как в металлическом состоянии, так и в окисленном (по данным РФЭС).

Основным фактором, определяющим активность катализатора в процессе деполимеризации лигнина, является его кислотность. В присутствии наиболее активного катализатора - 3% Ru на окисленном при 450 °С УМ (3RS450) происходит значительное увеличение выхода метоксифенолов с 0,36 до 3,70 мас.% и конверсии субстрата с 44,1 до 55,3 мас.% (в расчете на навеску костры). Повышение кислотности катализатора также приводит к смещению селективности образования основных метоксифенолов в сторону пропил-замещенных мономеров. Максимальный выход 4-пропилгваякола в присутствии 3RS400 составляет 2.64 мас. %, в присутствии более кислого 3RS450 – 4.95 мас. %.

Выход мономерных фенолов и полиолов в жидкие продукты увеличивается с повышением температуры гидрирования, увеличение времени процесса более 3 ч снижает их выход. Максимальный выход фенольных мономеров (35,0 мас.%) полиолов (19,1 мас.%) достигается при 250°C и 3 ч. в присутствии наиболее кислого 3RS450. Содержание целлюлозы в твердом продукте составляет 90 мас.%.

В гидрировании ЛК до ГВЛ повышение кислотности катализатора негативно сказывается на выходе целевого продукта. Максимальная селективность процесса гидрирования ЛК до ГВЛ в водной среде (выход >98 мол.%) достигается при использовании катализаторов, характеризующихся слабощелочными значениями $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ (условия процесса: 2.5 г ЛК, 0.125 г кат; 1.2 мПа H_2 , H_2O 50 мл, 160°C). Таким образом показана эффективность Ru-катализаторов на основе УМ Сибунит-4, а также разнонаправленное влияние кислотности носителя в зависимости от исследуемого процесса.

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

Литература:

[1] Dai, L. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2020. 149: p. 104845.

[2] Sychev, V.V., O.P. Taran, and B.N. Kuznetsov. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry, 2023. 16(2): p. 202-215.

[3] Taran, O., V. Sychev, and B. Kuznetsov. // Catalysis in Industry, 2021. 13: p. 289-308.

Гидрирование древесины березы в присутствии Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на HfO₂

Ли Сяоминь¹, Мирошникова А.В.², Сычев В.В.², Казаченко А.С.².

1 – Сибирский Федеральный университет, Красноярск, Россия

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

E-mail: li-xiaomin@mail.ru

Возобновляемая лигноцеллюлозная биомасса является альтернативой традиционному нефтяному сырью при получении разнообразных химических продуктов. Для её переработки в востребованные химические продукты перспективно использовать метод восстановительного каталитического фракционирования (ВКФ). Этот процесс осуществляется в присутствии металлических катализаторов на устойчивых носителях. Гетерогенные Hf-содержащие катализаторы проявляют высокую каталитическую эффективность при конверсии биомассы. Кислотно-основная бифункциональность этих катализаторов позволит эффективно осуществлять реакции ВКФ.

В данной работе впервые предложено использовать никель, нанесенный на оксид гафния в качестве бифункционального катализатора для каталитического восстановительного фракционирования древесины березы.

Для приготовления катализаторов: 1% Ni/HfO₂, 5%Ni/HfO₂, 10%Ni/HfO₂, 5%Ni/HfO₂-S и 5%Ni/HfO₂-P использовали метод пропитки по влагоемкости.

Катализаторы увеличивают выход мономеров в 1,5-2 раза, по сравнению с некаталитическим экспериментом. Наибольшее увеличение содержания мономеров наблюдается для катализатора, содержащего 5%Ni на оксиде гафния, не модифицированном кислотами.

Основным мономером, получаемым при фракционировании древесины березы является пропенилсирингол. Его наибольшее содержание (5,6 мас.%) достигается в присутствии катализатора, обработанного фосфорной кислотой.

Анализ твердых продуктов гидрирования показал, что катализаторы приводят к снижению относительного содержания лигнина и гемицеллюлоз в твердом продукте. При этом к наибольшему снижению содержания целлюлозы и увеличению содержания гемицеллюлоз приводит катализатор 5%Ni/HfO₂S.

Полученные результаты показали, что в присутствии металлического катализатора нанесённого на оксид гафния можно добиться высокой селективности по пропенилзамещенным метоксифенолам.

Благодарности: исследование выполнено при финансовой поддержке министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания института химии и химической технологии СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН (проект FWES-2021-0017), а также при финансировании National Study Abroad Fund, China.

Изучение процесса электрохимического восстановления левулиновой кислоты до γ -валеролактона и валериановой кислоты на различных электродах материалах

Д.В. Зимонин, Г.В. Бурмакина, В.В. Сычев, В.В. Верпекин
Институт химии и химической технологии СО РАН
ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН», Красноярск, Россия
E-mail: Zimonind89@mail.ru

Электрохимический синтез органических соединений привлекает внимание как экологически безопасный и рентабельный метод благодаря использованию самого дешевого, практически безотходного и универсального окислительно-восстановительного реагента – электронов, вместо химического и каталитического синтеза, проводимых при высоких температуре и давлении, с использованием часто токсичных и трудноудаляемых реагентов [1]. Одним из перспективных направлений в электроорганическом синтезе является получение ценных химических веществ и жидких биотоплив [2] из продуктов переработки растительного сырья, в том числе и левулиновой кислоты (ЛК). Однако, количество работ по электрохимической конверсии ЛК ограничено и выполнены они, в основном, в водных растворах, не позволяющих детально определять электрохимические характеристики соединений, что усложняет установление механизмов редокс-реакций. Эти недостатки можно преодолеть, используя органические растворители.

В работе методами циклической вольтамперометрии (ЦВА) и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) с последующей идентификацией продуктов восстановления после ЭКП методом ВЭЖХ в ацетонитриле без добавления доноров протонов (HBF_4) и в их присутствии изучен процесс электрохимического восстановления ЛК до γ -валеролактона (ГВЛ) и валериановой кислоты (ВК) на различных электродах (Pt, стеклоуглеродном (СУ), Rh, графитовом (Г), Ni, Cu и Pb).

Установлено, что восстановление ЛК на Pt, СУ, Rh, Г, Cu электродах в ацетонитриле без добавления протонов протекает в одну двухэлектронную стадию, на Ni электроде – в две последовательные одноэлектронные стадии с образованием ГВЛ. На Pb электроде волна восстановления ЛК практически сливается с восстановлением фонового электролита, что затрудняет определение электрохимических характеристик.

При восстановлении ЛК в присутствии протонов в зависимости от природы катодного материала наблюдаются разные механизмы гидрирования:

- на Pt, Rh и СУ электродах происходит последовательное восстановление протонов до водорода и, в дальнейшем, при более отрицательных значениях потенциалов - двухэлектронное восстановление ЛК до ГВЛ (рис. 1а);

- на Ni и Г электродах восстанавливается образующаяся протонированная форма ЛК до ГВЛ (рис. 1б);

УД-35

- на Cu и Pb электродах добавление протонов приводит к смещению волны восстановления ЛК к более положительным значениям потенциалов в область восстановления протонов до атомарного водорода, что в результате приводит к более глубокому гидрированию ЛК до ГВЛ и/или ВК.

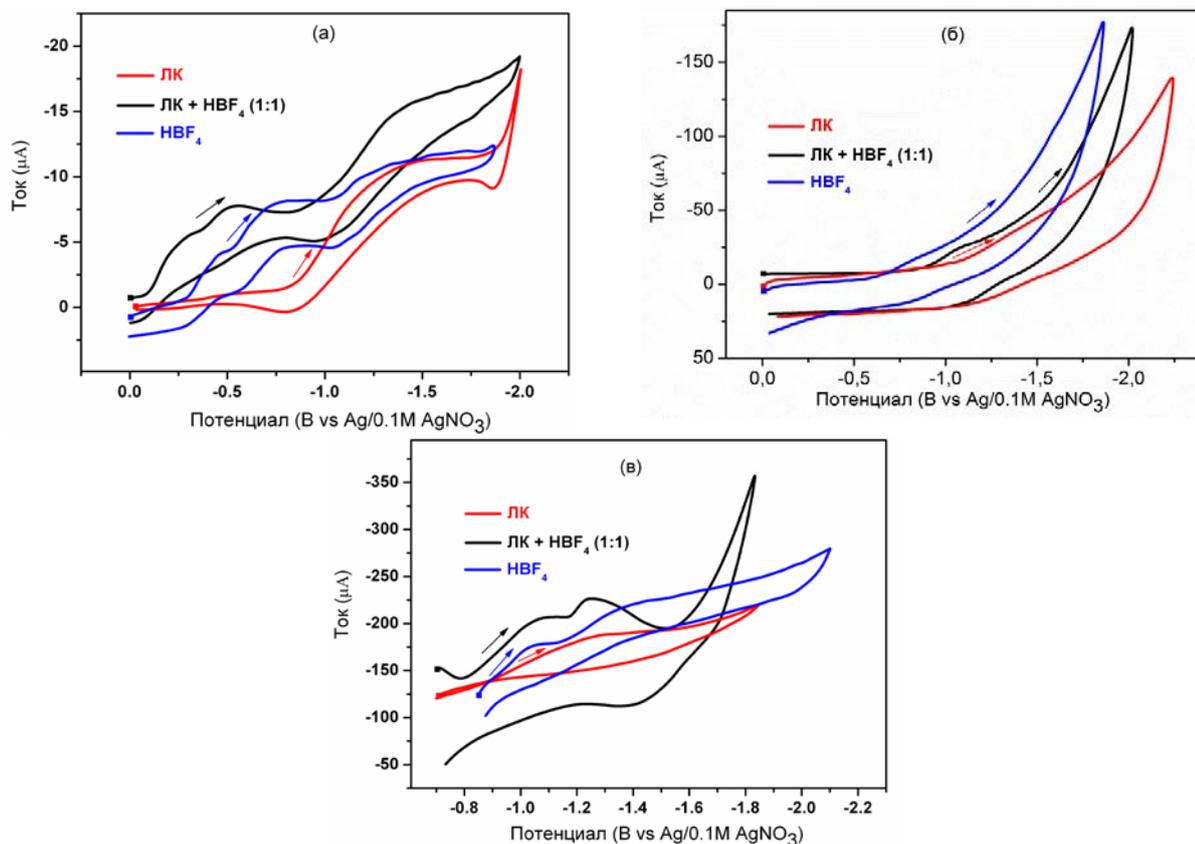


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы на (а) – Pt, (б) – Г, (в) – Cu электродах (MeCN, 0.1 М Et₄NBF₄, C = 4 мМ, V = 25 мВ/с)

Таким, образом, установлено, что в определении направления процесса электрохимического восстановления ЛК до ГВЛ и/или ВК важную роль играют значения потенциалов полуволн восстановления протонов и ЛК, а именно $\Delta E_{1/2}$ - разница между этими величинами. Полученные результаты вносят определенный вклад в понимание процессов электрохимического восстановления ЛК, имеющее важное значение при выборе материала катода для экологически чистых электрохимических процессов переработки возобновляемого сырья.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии и химической технологии (проект FWES-2021-0012 (номер регистрации в ЕГИСУ 121031500209-6)).

Литература:

- [1] Rehbein M.C. et al // *Frontiers in Energy Research* 2020, Vol. 8, Article 565570.
- [2] Bozell J.J. et al // *Resources, Conservation and Recycling* 2000, V. 28(3-4), P. 227-239.

Синтез и фотоэлектрокаталитическая активность фотоннокристаллических TiO₂ нанотрубок

Зосько Н.А.¹, Кенова Т.А.¹, Пятнов М.В.^{2,3}, Таран О.П.^{1,3}

1-Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия;

2-Институт Физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия;

3-Сибирский Федеральный Университет, Красноярск, Россия.

rtkm.1@mail.ru

Несмотря на низкую теоретическую эффективность преобразования солнечной энергии в водород (< 1,2%) из-за высокой запрещенной зоны (3,2 эВ для анатаза), TiO₂ является одним из наиболее перспективных фотокатализаторов благодаря своей коррозионной стойкости, химической и оптической стабильности, низкой стоимости и нетоксичности.

Массивы нанотрубок TiO₂ с высокоупорядоченной пористой структурой интенсивно исследуются в качестве фотокатализаторов, мембран, газовых сенсоров и фотоэлектродов.

Нанотрубки TiO₂, обладающие свойствами фотонного кристалла, могут быть получены электрохимическим окислением при периодическом варьировании напряжения анодирования. Фотонные кристаллы можно использовать для концентрации падающих фотонов и повышения эффективности их поглощения за счет пониженной групповой скорости (медленные фотоны) и, следовательно, увеличения фотокаталитических характеристик фотоанодов на основе матрицы TiO₂.

Фотонные кристаллы диоксида титана получали анодированием титановой фольги во фторидсодержащем электролите на основе этиленгликоля с использованием периодического импульса высокого и низкого напряжения. Структуру фотоннокристаллических нанотрубок, от которой зависит положение фотонной стоп-зоны, изменяли регулированием величины и длительности импульса высокого напряжения при постоянном значении низкого напряжения.

Морфологию поверхности и период структуры фотоннокристаллических нанотрубок исследовали при помощи сканирующей электронной микроскопии. По полученным спектрам диффузного отражения определена ширина запрещенной зоны с использованием преобразования Кубелки-Мунка. Фотоэлектрокаталитическую активность образцов в реакции разложения воды исследовали в широком диапазоне видимого и UV спектров с помощью методов линейной развертки потенциала и хроноамперометрических измерений. Величина плотности фототока, определенная при потенциале 0.2 В (ХСЭ), при облучении видимым светом с длиной волны 700нм (красный свет) для обычных нанотрубок TiO₂ составила 677 мкА см⁻², что выше в 1,3 раза плотности фототока для фотоннокристаллических нанотрубок (в среднем 500 мкА см⁻²). Однако, при сдвиге длины волны облучения в сторону NUV и UV область спектра (от 600нм и ниже) фотоннокристаллические TiO₂ наноструктуры демонстрируют рост фототоков от 1,2 до 4 раз, в зависимости от длины волны облучения и структуры фотонного кристалла. Хроноамперометрические измерения фототока при облучении с 10с циклами вкл/выкл облучения, показали, что все образцы имеют стабильный и воспроизводимый фотоотклик.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, проект № 22-22-20078.

Вовлечение возобновляемого сырья в процесс получения компонентов моторных топлив на цеолитном катализаторе

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

Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: dariasosna@mail.ru

Развитие мировой экономики, рост численности населения – все это приводит к значительному увеличению спроса на топливно-энергетические ресурсы, в частности моторные топлива (бензины, керосины, дизельные топлива), которые обеспечивают работу различных видов техники и транспорта. Сырьем для производства моторных топлив является нефть, запасы которой ежегодно истощаются, ухудшается ее качество, а также значительно возрастают затраты на добычу и переработку [1].

Актуальными становятся исследования, направленные на поиск возобновляемых источников энергии, из которых, как в чистом виде, так и используя их в качестве смесевых компонентов нефти или прямогонных нефтепродуктов, возможно получать товарные топлива [2-3].

В данной работе была исследована возможность получения компонентов моторных топлив при вовлечении растительного масла в процесс переработки прямогонных фракций на цеолитном катализаторе.

В ходе работы была осуществлена переработка смеси прямогонной дизельной фракции и 25 % об. рапсового масла на цеолитном катализаторе структурного типа ZSM-5 марки КН-30 при температуре 425 °С, давлении 0,35 МПа и объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹. Широкий фракционный состав полученного продукта (таблица) определил целесообразность разделения его на более узкие топливные фракции с пределами выкипания н.к.-180 °С (бензиновая фракция), 140-240 °С (керосиновая фракция), 180 -н.к. (дизельная фракция).

Таблица – Фракционный состав продукта переработки смеси прямогонной дизельной фракции и рапсового масла

Доля отгона, % об.	Температура, °С									
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
Продукт	41	100	137	157	182	218	254	290	337	-

Для полученных фракций были определены базовые физико-химические и низкотемпературные свойства.

Бензиновая фракция продукта каталитической переработки смеси прямогонной дизельной фракции и рапсового масла характеризуется октановым числом (ОЧ) по исследовательскому и моторному методу 91,4 и 85,0, соответственно, объемной долей ароматических и олефиновых углеводородов 43,4 и 11,1 % об., соответственно, а также плотностью при 15 °С, которая составила 0,787 г/см³. Результаты показали, что полученная фракция не удовлетворяет требованиям [4] по содержанию ароматических соединений (не более 42,0 % об. для К3) и плотности (0,725-0,780 г/см³), однако характеризуется высоким

УД-37

показателем ОЧ по исследовательскому методу, что определяет целесообразность ее использования в качестве смесового компонента товарных бензинов с целью повышения их ОЧ.

Для керосиновой фракции были определены такие показатели как кинематическая вязкость и плотность при 20 °С, которые составили 1,28 мм²/с и 0,820 г/см³, соответственно, массовая доля общей серы 0,01 % мас., а также температура начала кристаллизации, значение которой ниже -70 °С, что удовлетворяет требованиям (вязкость не ниже 1,25 мм²/с, плотность не ниже 0,775 г/см³, массовая доля серы не более 0,10 % мас. и температура начала кристаллизации не выше -55 °С) для топлива марки РТ (реактивное топливо) согласно [5].

Результаты определения свойств выделенной дизельной фракции показали следующее: кинематическая вязкость при 20 °С и плотность при 15 °С составили 4,57 мм²/с и 0,855 г/см³, соответственно, массовая доля серы 423 мг/кг и ПТФ (предельная температура фильтруемости) -45 °С. В соответствии с [6] полученная дизельная фракция удовлетворяет требованиям для межсезонного по плотности (не выше 0,863 г/см³), зимнего по вязкости (1,8-5,0 мм²/с) и арктического дизельного топлива по значению ПТФ (не выше -45 °С) и может быть использована в качестве смесового компонента товарного дизельного топлива с целью улучшения его низкотемпературных характеристик и получения топлива зимней или арктической марки.

Как можно видеть из полученных результатов, вовлечение рапсового масла в переработку на цеолитном катализаторе позволяет получать продукты широкого фракционного состава, что определяет целесообразность их разделения и получения комплекса компонентов моторных топлив.

Благодарности: Исследование выполнено при поддержке программы развития ТПУ «Приоритет 2030» (Приоритет-2030-НИП/ЭБ-116-375-2023).

Литература:

- [1] Брагинский О.Б. Альтернативные моторные топлива: мировые тенденции и выбор для России // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 6. С. 137–146.
- [2] Липин, П.В. Закономерности совместных превращений вакуумных газойлей с растительными маслами на бицеолитных катализаторах крекинга / П.В. Липин, О.В. Потапенко, Т.П. Сорокина, В.П. Доронин // Нефтехимия. – 2019. – Т. 59, № 4. – С. 367-377.
- [3] Чумаченко, Ю.А. Гидрокрекинг растительных масел на боратсодержащих катализаторах как перспективный способ получения высококачественных дизельных топлив / Ю.А. Чумаченко, А.В. Лавренов, Е.А. Булучевский, Т.И. Гуляева, А.Б. Арбузов // Химия нефти и газа. – 2015. – С. 696-700.
- [4] ГОСТ 32513-2013 «Топлива моторные. Бензин неэтилированный. Технические условия» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://files.stroyinf.ru/Data/563/56325.pdf>, Доступ свободный. – Дата обращения: 20.07.2023 г.
- [5] ГОСТ 10227-2013 «Межгосударственный стандарт. Топлива для реактивных двигателей. Технические условия» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://files.stroyinf.ru/Index2/1/4293774/4293774595.htm>, Доступ свободный. – Дата обращения: 20.07.2023 г.
- [6] ГОСТ 305-2013 «Топливо дизельное Технические условия» [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200107826>, Доступ свободный. – Дата обращения: 20.07.2023 г.

Влияние окислительно-восстановительной природы носителя на каталитические свойства нанесенных PdAu катализаторов окисления 5-гидроксиметилфурфурола

Тимофеев К.Л., Мориллов Д.П., Харламова Т.С., Водянкина О.В.

Томский государственный университет, Томск, Россия

kvintkl@gmail.com

В связи с истощением невозобновляемых ресурсов и загрязнением окружающей среды все большую популярность приобретают методы «зеленой химии». Так, в качестве альтернативы ископаемым ресурсам может быть использована биомасса [1]. Одним из продуктов переработки биомассы является 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), который представляет собой многофункциональную молекулу и может использоваться для синтеза различных ценных соединений, в частности 2,5-фурандикарбоновой кислоты (ФДКК) – мономера для получения биоразлагаемых полимеров [2]. Несмотря на достигнутый значительный прогресс в области каталитических превращений 5-ГМФ в ценные продукты, разработка эффективных и стабильных гетерогенных катализаторов для их реализации остается актуальной задачей. Гетерогенные катализаторы на основе благородных металлов (Au, Pd, Pt, Ru, Ag) и их комбинаций являются наиболее перспективными для окисления 5-ГМФ, при этом их каталитические свойства зависят от ряда факторов, в том числе природы носителя. Данная работа посвящена исследованию влияния состава оксидного носителя в нанесённых палладий-золотых катализаторах на их каталитические свойства в аэробном окислении 5-ГМФ в ФДКК (Рис. 1).

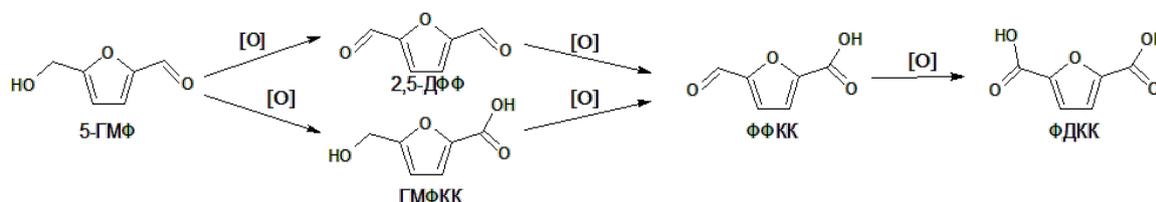


Рис. 1. Схема каталитического окисления 5-ГМФ.

Катализаторы готовили методом нанесения восстановлением с использованием H_2PdCl_4 и HAuCl_4 в качестве предшественников активного компонента. В качестве носителя использовали простые и смешанные оксиды ZrO_2 , $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ и CeO_2 , полученные цитратным золь-гель методом. Содержание металла в катализаторах составляло 2 масс.%, массовое соотношение Au:Pd = 60:40 [3]. Полученные образцы были исследованы методами РФА, УФ-вид спектроскопии, ТПВ- H_2 ; каталитические свойства образцов в окислении 5-ГМФ исследовали в реакторе Parr 5500 HR (Parr, США) при 80°C и давлении кислорода 5 атм, используя NaHCO_3 в качестве основания.

Согласно данным РФА, ZrO_2 носитель преимущественно образован высокодисперсной тетрагональной фазой оксида циркония, в то время как CeO_2 и $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ носители образованы дисперсной кубической фазой со структурой флюорита оксида церия и твердого

УД-38

раствора соответственно. Введение металлов не оказывает влияние на структуру носителя и сопровождается формированием биметаллических частиц в катализаторах.

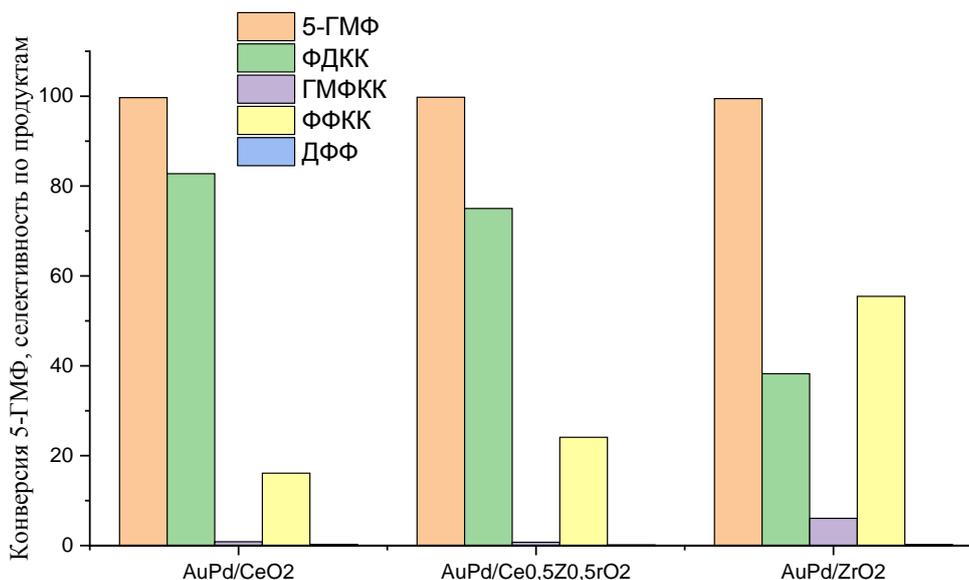


Рис. 2. Результаты исследования каталитических свойств нанесенных AuPd катализаторов

Для всех синтезированных образцов наблюдали полное превращение 5-ГМФ за 24 ч реакции, протекающее преимущественно через промежуточное окисление до 2,5-ДФФ, однако глубина превращения субстрата существенно различалась (Рис. 2). Наиболее селективным по ФДКК катализатором (83%) оказался образец AuPd/CeO₂, в то время как для образцов AuPd/Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂ и AuPd/ZrO₂ селективность по ФДКК постепенно снижалась, а селективность по ФФКК увеличивалась с увеличением доли оксида циркония в носителе. Наблюдаемый эффект был связан с участием кислорода носителя в окислительных превращениях 5-ГМФ. CeO₂ характеризуется высокой по сравнению с ZrO₂ кислородной емкостью, обусловленной переменной валентностью церия и формированием большого количества кислородных вакансий [4]. Введение Zr⁴⁺ в структуру флюорита, в свою очередь, приводит к снижению кислородной емкости носителя.

Полученные результаты показывают, что кислород носителя имеет важную роль в процессе окисления 5-ГМФ. В докладе будут представлены результаты детального исследования влияния окислительно-восстановительной природы оксидного носителя на каталитические свойства биметаллических PdAu образцов в окислении 5-ГМФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта Российского научного фонда (соглашение № 19-73-30026).

Литература:

- [1] Hameed S., Lin L., Wang A., Luo W. // Catalysts. 2020. V.10. P. 120-146.
- [2] Sajid M., Zhao X., Liu D. // Green Chem. 2018. V.20. P. 5427-5453.
- [3] Timofeev K.L., Kharlamova T.S., Ezhov D.E., Salaev M.A., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. // Appl.Cat. A: General. 2023. V.656. P. 119121.
- [4] Xin H et al. // Front. Chem. 2020. V.8. P. 333-353.

Твердые кислотные ZrO₂-SBA-15 катализаторы гидролиза арабиногалактана

Троцкий Ю.А.¹, Скрипников А.М.¹, Сычев В.В.^{1,2}, Таран О.П.^{1,2}

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН» Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24

2 – Сибирский федеральный университет Россия, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79
trockiy.ya@icct.krasn.ru

Важной проблемой деревообрабатывающей промышленности и растениеводства является образование большого количества отходов, с химической точки зрения, представляющих лигноцеллюлозную биомассу, маршруты валоризации которой в полной мере, не реализованы. В настоящее время, такие отходы, преимущественно, сжигаются для получения энергии, например, в форме топливных гранул. Лигноцеллюлозные отходы состоят из трех основных компонентов – целлюлозы (40-50%), гемицеллюлоз (20-30%) и лигнина (10-25%). Гемицеллюлозы могут служить сырьем для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью, от лекарственных препаратов до компонентов моторных топлив [1, 2].

Арабиногалактан (АГ) – представитель гемицеллюлоз и распространённый полисахарид, который в наибольшем количестве содержится в древесине лиственницы. Такие востребованные продукты, как арабиноза, галактоза, 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ), фурфурол получают гидролизом АГ в присутствии кислотных катализаторов. Использование твердых кислотных катализаторов, не оказывающих коррозионного воздействия на оборудование и легко отделяемых от реакционной массы, является наиболее рациональным в этом направлении [3]. Например, модифицированный ZrO₂ мезопористый силикат SBA-15, ввиду наличия выраженной кислотной функциональности и развитых текстурных характеристик, является подходящим катализатором для проведения жидкофазного гидролиза АГ [4].

Цель данной работы — разработка катализаторов гидролиза АГ на основе модифицированного ZrO₂ мезопористого силиката SBA-15. Проведены: синтез серии катализаторов с различным содержанием ZrO₂ методом соконденсации (Табл. 1), их физико-химические исследования и каталитические испытания. Гидролиз арабиногалактана проводили в реакторе автоклавного типа Autoclave Engineers (USA) объемом 100 мл, изготовленного из материала Хастеллой С276, при 110-130°C, перемешивании (800 об/мин) механической мешалкой. В автоклав помещали 0,3 г АГ и 0,3 г катализатора и 30 мл дистиллированной воды. В ходе эксперимента отбирали пробы для определения состава продуктов методом ВЭЖХ.

Табл. 1. Характеристики серии ZrO_2 -SBA-15 катализаторов.

Образец	Содержание ZrO_2 , масс. %	Площадь поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$), m^2/g	Объем пор $V(SP)$, cm^3/g	Диаметр пор D (PSD max), Å	Параметр ячейки (a), Å	$pH_{\text{ТНЗ}}^*$
5% ZrO_2 /SBA-15	4,5	634	0,60	74,0	104,0	2,65
10% ZrO_2 /SBA-15	9,9	571	0,51	67,5	101,9	2,85
15% ZrO_2 /SBA-15	13,3	565	0,43	58,8	98,0	3,00
20% ZrO_2 /SBA-15	18,1	464	0,39	57,8	82,9	6,95

*-pH точки нулевого заряда

Исследования показали, что повышение содержания ZrO_2 приводит к уменьшению общей кислотности катализатора, определенной по pH точки нулевого заряда ($pH_{\text{ТНЗ}}$) (Табл. 1, рис. 1). Активность катализаторов увеличивается в ряду $20\%ZrO_2$ -SBA-15 < $15\%ZrO_2$ -SBA-15 < $10\%ZrO_2$ -SBA-15 < $5\%ZrO_2$ -SBA-15 с увеличением кислотности (снижением $pH_{\text{ТНЗ}}$) (Рис. 1). Основными продуктами реакции являются моносахариды – галактоза и арабиноза, продукты их дальнейших превращений – фурфурол, 5-ГМФ, левулиновая кислота образуются в незначительных количествах (<5 мас.%)

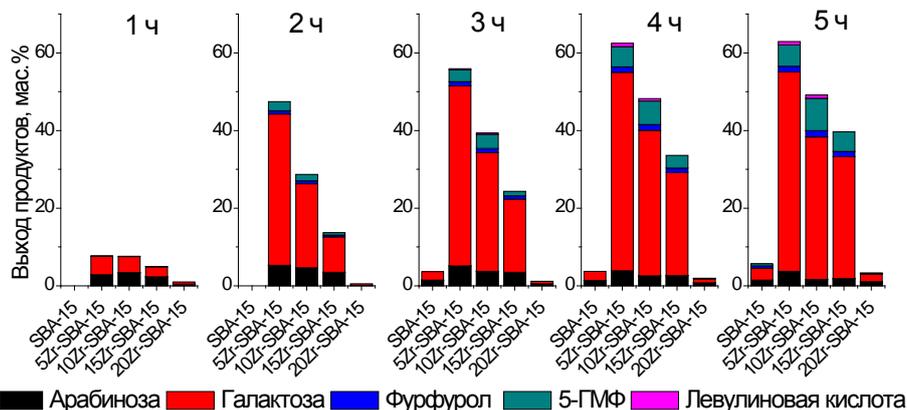


Рис. 1. Динамика накопления продуктов в процессе гидролиза арабиногалактана в присутствии катализаторов, полученных методом соконденсации (катализатор - 0,3 г, арабиногалактан - 0,3 г, H_2O - 30 мл, t - $130^\circ C$)

Внедрение ZrO_2 в силикатную матрицу SBA-15 позволило получить твердый кислотный катализатор, который проявил высокую активность в гидролизе арабиногалактана, обеспечив высокие выходы целевых продуктов – моносахаридов. Максимальный суммарный выход арабинозы и галактозы составил 55 мас.% в присутствии $5\%ZrO_2$ -SBA-15 (4 ч., $130^\circ C$).

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

Литература

- [1] Anwar Z., Gulfranz M. // Journal of radiation research and applied sciences. 2014. 7(2). P.163-173.
- [2] Demirbas A. // Energy Sources. 2005. 27(8). P.761-767.
- [3] Gromov N. V., Taran O. P., Parmon V. N. // Sustainable Catalysis for Biorefineries. 2018. P. 65-97.
- [4] Enumula S. S. // RSC Advances. 2016. 6(24). P.20230-20239.

Синтез бифункционального катализатора ZrO_2 на основе SBA-15, исследование его свойств и испытание в реакции получения муравьиной кислоты из гемицеллюлозы древесины осины

Шаер Я.Р.¹, Новикова С.А.²

¹ – Сибирский федеральный университет

² – Институт химии и химической технологии СО РАН –
обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН

yshaer@mail.ru

Проблема переработки биомассы достаточно актуальна в наши дни. Главным перспективным видом альтернативного сырья является растительная биомасса, преимуществом которой является возобновляемость. Переработка биомассы даст возможность не только производить необходимые для продолжения жизнедеятельности человека материалы, но и позволит сократить выбросы CO_2 в атмосферу, который является одним из основных газов, вызываемых глобальное потепление.

Одним из перспективных методов переработки является процесс гидролиза- окисления, а наиболее перспективным продуктом данного процесса является муравьиная кислота (МУР). В промышленности муравьиная кислота используется для окрашивания тканей или в качестве растворителя полимерных материалов [1]. Процесс получения муравьиной кислоты состоит из двух стадий: 1- гидролиз полисахаридов; 2 – последующее окисление мономеров до муравьиной кислоты.

Целью данной работы является синтез бифункционального катализатора ZrO_2 на основе SBA-15, исследование его свойств и испытание в реакции получения муравьиной кислоты из гемицеллюлозы древесины осины.

Синтез катализатора проводили методом соконденсации по методике [2]. Раствор $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в количестве, необходимом для получения катализаторов с содержанием ZrO_2 10 масс. % покапельно вносили до введения TEOS. Далее синтез продолжали согласно методике.

Полученный катализатор был изучен методом дифракционного анализа. На рис. 1 представлена рентгенограмма катализатора ZrO_2 -SBA-15.

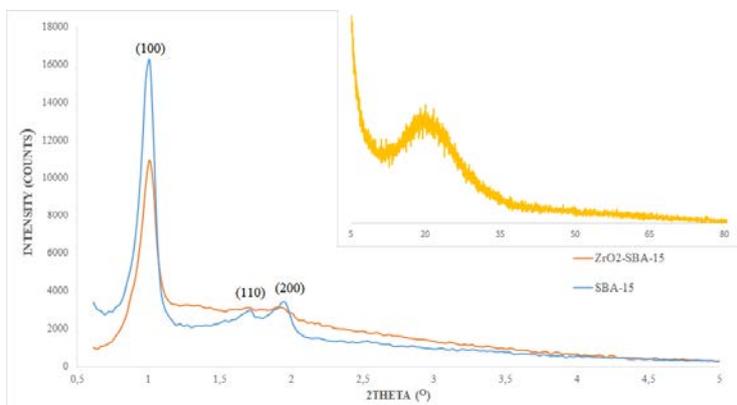


Рис. 1. Рентгенограмма SBA-15 и катализатора ZrO_2 -SBA-15 (ближняя область). На вставке представлена дальняя область ZrO_2 -SBA-15 (10-80 град.)

УД-40

На вставке представлена дальняя область. Наличие явных максимумов в малоугловой области на дифрактограммах образцов указывает на образование мезоструктуры гексагонального типа. Также для образца был определен $pH_{ТНЗ} = 3,4$.

Процесс получения МУР проводился каталитическим окислением гидролизата древесины осины (масса растворенных полисахаридов $m = 0,7448$ г) воздухом при $T = 120, 150, 180$ °С, $p_{раб} = 64,5$ атм. в реакторе автоклавного типа объемом 100 мл. Объем гидролизата осины $V = 50$ мл; масса катализатора $m = 0,1861$ мг, взятая в 25%-ном соотношении от растворенных полисахаридов. Проводили процесс в течение 3 часов при скорости перемешивания реакционной смеси 1200 об/мин. На рисунке 1 видно, что температура 120 °С недостаточна для активации катализатора. При 180 °С выход целевого продукта достигает 5,9 масс.%, это связано с блокировкой активных центров катализатора гуминовыми веществами. Оптимальной температурой является 150 °С. Максимальный выход продукта достигается на 180 минуте и составляет 28,4 масс.%. Также, анализируя кривые накопления, можно сказать, что оптимальное время процесса – 3 часа. Помимо муравьиной кислоты при 150 °С были обнаружены и другие продукты (таблица 2).

Таблица 1 Выход продуктов (масс.%)

Катализатор	Муравьиная кислота	Ливулиновая кислота	Уксусная кислота	Олигосахариды	Гуминовые вещества	CO ₂
ZrO ₂ -SBA-15	28,4	5,8	9,2	24,7	5,5	26,4

На рисунке 2 представлена динамика накопления муравьиной кислоты.

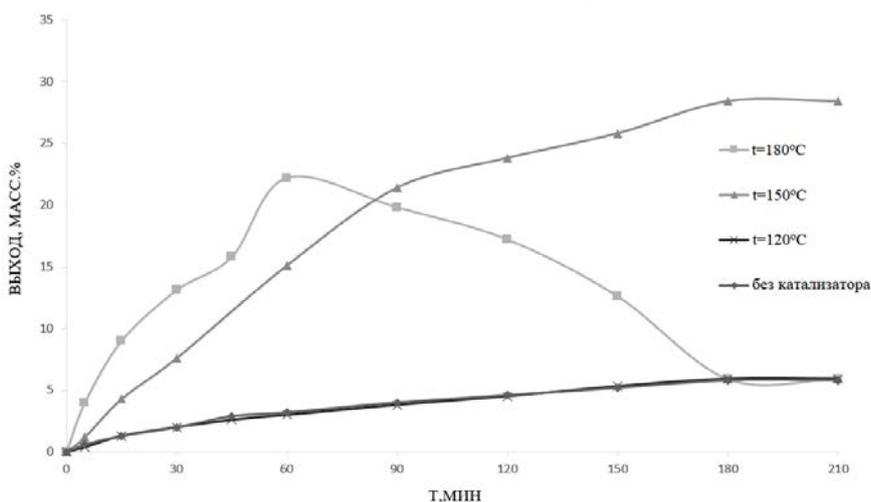


Рис. 2. Динамика накопления муравьиной кислоты

Выход муравьиной кислоты и CO₂ при 150 °С составил $\approx 1:1$. Данный катализатор способствует ускорению образования муравьиной кислоты и в меньшей степени инициирует образование побочных продуктов (гуминов). Катализатор хорошо работает в окислительных процессах из-за высокой активности кислотных центров. Температура 150 °С является оптимальной для активации, а при более высоких температурах выделение МУР будет

УД-40

высоким в начале процесса, но после скорость распада будет превышать скорость образования.

Литература:

- [1] Gromov N.V., Medvedeva T. B., Rodikova Y.A. [et al.] The Production of Formic Acid from Polysaccharides and Biomass via One-pot Hydrolysis-Oxidation in the Presence of Mo-V-P Heteropoly Acid Catalyst // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2018. 11(1). P. 56-71.
- [2] Thunyaratchatanon, C., Luengnaruemitchai A., Chaisuwan T. [et al.], Synthesis and characterization of Zr incorporation into highly ordered mesostructured SBA-15 material and its performance for CO₂ adsorption // Microporous and Mesoporous Materials. 2017. 253. P. 18-28.
- [3] Сычев, В.В., Зайцева Ю.Н., Еремина А.О. [и др.], Конверсия левулиновой кислоты в γ -валеролактон в изопропанолe по реакции переноса водорода на ZrO₂-содержащих катализаторах // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2022. 15(1). С. 137–155.

Делигнификация соломы пшеницы в среде глубокого эвтектического растворителя

Шашкина С.С., Евстафьев С.Н.

Иркутский национальный исследовательский технический университет, Иркутск, Россия

E-mail: chiffa19@mail.ru

Разработка новых эффективных способов переработки растительного сырья и лигноцеллюлозных отходов является одной из наиболее актуальных задач в настоящее время. Глубокие эвтектические растворители (ДЕС) являются современной и перспективной альтернативой применяемым в настоящее время растворителям. К преимуществам ДЕС относят такие свойства, как: экологическая безопасность, низкая стоимость и высокая эффективность, а также возможность повторного использования [1]. В ряде работ показано [2,3], что ДЕС, в состав которых входят органические кислоты, показывают высокую эффективность удаления лигнина и гемицеллюлоз. Основная часть целлюлозы воздействию не подвергается и может быть извлечена для последующей биотехнологической переработки. Изменение параметров процесса обработки также оказывает значительное влияние на выход продуктов и степень конверсии биомассы соломы.

Целью работы являлось изучение влияния температуры обработки на степень делигнификации соломы пшеницы в системе хлорид холина/щавелевая кислота.

Для получения ДЕС смесь хлорида холина и щавелевой кислоты (молярное соотношение 0,75:1) выдерживали при температуре 80 °С и постоянном перемешивании в течение 1 ч. Обработку предварительно обессмоленной спирто-толуольной смесью соломы пшеницы в среде эвтектического растворителя (гидромодуль 1:20) проводили в диапазоне температур 60 – 120 °С при постоянном перемешивании. Продолжительность эксперимента – 3 ч. Фракционирование полученной смеси позволило выделить следующие фракции: техническая целлюлоза (ТЦ), гемицеллюлозы и лигнин. Полученные фракции анализировали методом ИК-спектроскопии. Сравнительный анализ полученных спектров с литературными данными позволил выделить характерные для каждой фракции полосы поглощения.

Установлено, что при температуре 60 °С степень конверсии биомассы незначительна. Содержание лигнина снизилось на 4,5 % от исходного и составило 14,2 %. Повышение температуры способствовало интенсификации процесса делигнификации. Наибольшая степень делигнификации в исследуемом интервале температур отмечена при температуре 100 °С и составила 85,9 %. При последующем повышении температуры выход фракции ТЦ снизился до 39 %, что позволяет предположить протекание процессов гидролиза целлюлозы.

Литература:

- [1] Smith E. L. et. al. // Chemical Reviews. 2014. V. 114. P. 11060-11082.
- [2] Tan Y.T. et. al. // Bioresource Technology. 2019. V. 281. P. 359–366.
- [3] Alvarez-Vasco C. et. al. // Green Chem. 2016. V. 18 (19). P. 5133–5141.

Непрямое электрокаталитическое окисление крахмала в водных электролитах

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

1 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск

2- Сибирский Федеральный Университет, Красноярск
Sveta0480@inbox.ru

Полисахариды представляют собой очень распространенный и экономически важный класс природных соединений. Многие исследования посвящены их выделению, структуре и модификациям. Из-за присущих природным крахмалам структурных и эксплуатационных ограничений его промышленное применение существенно ограничено. Эти недостатки могут быть преодолены с помощью физических, химических или ферментативных модификаций. Модифицированный крахмал находит широкое применение в различных областях промышленности[1,2].

Представлены экспериментальные результаты электрокаталитического окисления крахмала иодатом калия в двухкамерной электролитической ячейке с регенерацией окислителя *in situ* на оксиднорутениево - титановом аноде (ОРТА) в зависимости от плотности тока, рН электролита, концентрации субстрата, агрегатного состояния, ультразвуковой обработки (УЗО) и температурного режима реакции.

Известно, что используемый анодный материал обладает рядом достоинств. Оксиднорутениево – титановый анод проявляют достаточную коррозионную стойкость в процессах электросинтеза. Такой анод отличается высоким перенапряжением выделения кислорода, и скорость процесса лимитируется стадией разряда молекул воды с образованием •ОН радикалов и их рекомбинацией с выделением кислорода[3].

Ранее было установлено, что на степень окисления крахмала влияют множество факторов, включая рН, температуру, концентрацию субстрата и окислителя, молекулярную структуру и природу происхождения крахмала[4]. Электрокаталитическое окисление крахмала на ОРТА проводили при двух температурах 25⁰С и 40⁰С. При температурной обработке крахмала может изменяться структура субстрата. Крахмал приобретает жележное состояние, однородность и увеличение поверхности контакта с окислителем, что облегчает электрохимическую реакцию. При таких условиях выход альдегидных групп составил 70%. В предыдущих исследованиях на аноде из диоксида свинца (Pb/PbO₂) при температурной обработке крахмала выход альдегидных групп составил 35%. Таким образом, можно предположить, что большое влияние на эффективность процесса электрокаталитического окисления крахмала оказывает не только природа анодного материала, но и температурный режим и обработка крахмала ультразвуком. Известно, что ультразвук способен вызывать физическую деградацию гранул крахмала с образованием видимых трещин и пор на поверхности, что приводит к разрыву водородных связей амилопектина. В свою очередь через образовавшиеся поры, амилоза частично диффундирует из аморфной части зерен и

УД-42

переходит в раствор. Таким образом, ультразвук может ускорять химическую реакцию с уменьшением времени обработки и энергопотребления[5,6]. Влияние физической обработки крахмала представлены на гистограмме.

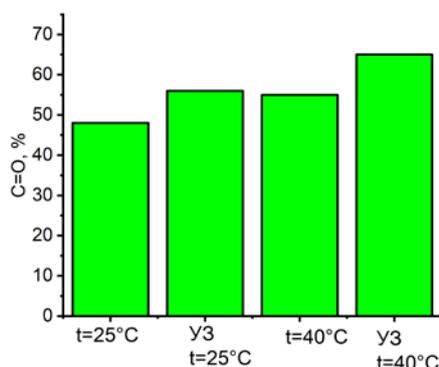


Рис. 1. Зависимость выхода альдегидных групп от физической обработки крахмала (температурная, ультразвуковая) при окислении на оксиднорутениево – титановом аноде.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать заключение, что для исследуемого электрода определены основные условия для повышения выхода диальдегида крахмала: оптимальная плотность тока 100 mA/cm^2 (в интервале 25-50-100 mA/cm^2); pH3; обработка ультразвуком и температурой 40°C .

Литература:

- [1] Wei B., Qi H. Wang Z. //Ultrasonics Sonochemistry. 2020. V. 61. P. 104854.
- [2] de Souza A. C., Rietkerk T. //Carbohydrate polymers. 2013. V. 95. №. 2. P. 657-663.
- [3] Фиошин М. Я. Электрохимические системы в синтезе химических продуктов. 1985.С.256.
- [4] Kuakpetoon D., Wang Y. J. //Carbohydrate Research. 2006. V. 341. №. 11. P. 1896-1915.
- [5] Руськина А. А., Калинина И. В., Попова Н. В. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2020. V. 82, № 3 (85). P. 176-182.
- [6] Wen C., Zhang J., Zhang H., Duan Y., Ma H. // Food chemistry. 2019. V. 299. P. 125165.

Оптимизация условий окислительного обессеривания бункерного топлива на углеродных катализаторах

Кюннар Н.В., Бодрикова Е.Р., Титов Е.Ю.
НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия
nkyunnar@mail.ru

В качестве топлива для морского и речного транспорта используются тяжелые высокосернистые фракции вакуумного газойля и мазута. Сжигание сернистого бункерного топлива приводит к большим выбросам оксидов серы в акваториях, которые вызывают разрушение металлических конструкций и изменение флоры и фауны [1]. Международной морской организацией (ИМО) в 2020 г. введены ограничения на содержание серы до 0,5 %масс., а в 2025 г. ожидается ужесточение требований по содержанию серы до 0,1 %масс. В связи с этим возникает задача по разработке способов обессеривания тяжелых высокосернистых фракций для производства бункерного топлива. Одним из коммерчески привлекательных и масштабируемых методов снижения серы в тяжелых нефтепродуктах является каталитическое окислительное обессеривание с использованием ультразвукового диспергирования.

В качестве катализаторов окислительного обессеривания обычно используются переходные металлы (Mo, V и другие) и их соединения, которые при действии перекиси водорода образуют водорастворимые перкислоты. Однако они являются дорогими, токсичными и их регенерация из водных растворов является энергозатратной. Для решения этих проблем возможно использование катализаторов на основе углеродных материалов [2]. Каталитическая активность таких материалов обуславливается высокой неоднородной поверхностью и наличием функциональных групп [3].

В работе исследовалось влияние соотношения массы углеродных катализаторов к тяжелому вакуумному газойлю (ТВГ) с плотностью при 20 °С – 0,924 г/см³ и содержанием серы 1,283% масс. В качестве катализаторов использовались наноразмерные углеродные структуры (неупорядоченный графит и многослойные нанотрубки), полученные при плазмохимическом пиролизе мазута [4]. Процесс окислительного обессеривания раствором перекиси водорода (37%) проводился при температуре 60 °С в течение 1 минуты с использованием ультразвукового диспергирования. Извлечение продуктов окисления проводили пятикратной экстракцией фурфуролом в соотношении 1:1. Регенерация фурфурола из экстракта и рафината проводилась вакуумной перегонкой (150 °С, 15 мбар).

В результате окислительного обессеривания ТВГ с использованием углеродных структур (УС) с дальнейшей экстракцией содержание серы снизилось с 1,283 до 0,8 %масс. (Таблица 1). Для сравнения эффективности окисления с углеродным катализатором проведена в тех же условиях экстракция ТВГ без окисления и окисление с использованием $H_3[Mo_{12}PO_{40}] \cdot 12H_2O$ (фосфорномолибденовая кислота).

Таблица 1. Характеристики окислительного обессеривания и продукта.

Массовое соотношение S:H ₂ O ₂ :кат.	Катализатор	Содержание серы в продукте, %	Выход продукта, %	Кратность снижения серы
-	-	0,947	71,76	1,35
1:6:0,04	H ₃ [Mo ₁₂ PO ₄] \cdot 12H ₂ O	0,509	73,23	2,52
1:6:0,01	УС	0,797	86,63	1,60
1:6:0,04	УС	0,855	87,32	1,50
1:6:0,08	УС	0,838	82,23	1,53

Полученные результаты показывают, что углеродные структуры, синтезированные при плазмохимическом пиролизе мазута, могут использоваться как катализаторы для окислительного обессеривания тяжелых фракций. Выявлено оптимальное массовое соотношение перекиси и катализатора относительно содержания серы в исходном нефтепродукте 1:6:0,01 (S:H₂O₂:кат) с кратностью снижения серы 1,6 и выходом продукта 86,63 %масс.

Литература:

- [1] Walker T. R., Adebambo O., Del Aguila Feijoo Monica C., Elhaimer E., Hossain T., Edwards S. J., Morrison C. E., Romo J., Sharma N., Taylor S., Zomorodi S. Environmental Effects of Marine Transportation // World Seas: An Environmental Evaluation (Second Edition). - 2019. - P. 505-530.
- [2] Roman F., L. Diaz de Tuesta J., Silva Adrián M. T., Faria J., Gomes H. Carbon-Based Materials for Oxidative Desulfurization and Denitrogenation of Fuels: A Review // Catalysts. - 2021. - V.10. - P. 1239.
- [3] Lei Ch., Zhong-Yong Y. Design strategies of supported metal-based catalysts for efficient oxidative desulfurization of fuel // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. - 2022. - V108. - P. 1-14.
- [4] Titov E.Y., Bodrikov, I.V., Vasiliev A.L., Kurskij, Y.A., Ivanova A.G., Golovin, A.L., Shirokov, D.A., Titov, D.Y., Bodrikova, E.R. Non-Thermal Plasma Pyrolysis of Fuel Oil in the Liquid Phase // Energies. - 2023. - V.16. - P. 4017.

Переэтерификация МЭЖК продуктами ацетализации глицерина как способ получения моноглицеридов

Ларина С.О., Сапунов В.Н.

*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Россия
larina.s.o@muctr.ru*

В последние десятилетия на первый план в области синтеза новых веществ выходят процессы переработки низкотоксичных материалов, приводящие к получению продуктов с высокой добавочной стоимостью. Так, одним из приоритетных направлений является переэтерификация метиловых эфиров жирных кислот продуктами ацетализации глицерина – смесью изомеров золькетала - 2,2-диметил-1,3-диоксолан-4-метанола и 2,2-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксолана, с получением моноацилглицеринов.

Моноацилглицерины являются крупнотоннажным продуктом химического производства, используемым в пищевой, фармацевтической, сельскохозяйственных отраслях. Особое значение приобретают кормовые добавки на их основе - смеси «ЛауриТан» и «БутиТан» [1]. Прогнозируется, что данные вещества можно будет использовать в качестве лекарства, предупреждающего пищевое отравление, вызываемое бактериями *Campylobacter* [2].

Существуют различные технологии синтеза моноглицеридов через глицерин [3,4]. На сегодняшний день основным промышленным способом их получения является реакция метиловых эфиров жирных кислот с глицерином в условиях основного катализа. Однако, максимальный выход продукта не превышает 79%масс. [5] в связи с образованием ди- и триглицеридов.

Решить проблему селективности по моноглицеридам можно переэтерификацией МЭЖК с золькеталем, полученным ацетализацией глицерина ацетоном.

Процесс проводили с использованием метиловых эфиров жирных кислот оливкового, подсолнечного и рапсового масла в периодическом реакторе, снабжённой прямым холодильником, магнитной мешалкой и термопарой, в интервале температур 20-100°C, ЗК/МЭЖК=1:1(моль/моль), 0,01 -0,03 моль КОН и NaOH в качестве катализатора.

Наиболее распространенным катализатором реакции переэтерификации является КОН. Однако при варьировании параметров процесса при катализе КОН не удалось достигнуть высоких конверсий исходных реагентов. Варьирование концентрации КОН показало, что с ее увеличением конверсия МЭЖК возрастает. Предполагается, что расходование МЭЖК может идти в двух направлениях – с образованием основных продуктов и с образованием калиевых солей типа RCOOK, что также подтверждается ростом кислотного числа образцов.

Образование продукта происходит в течение первого часа реакции, а далее эфиры расходуются на образование солей. Аналогичное явление наблюдается в избытке МЭЖК.

Высокие конверсии исходных реагентов достигаются при использовании NaOH– более 90% для МЭЖК и более 95 для золькетала.

УД-44

Сопоставление результатов газовой хроматографии, ИК-спектрометрии, хромато-масс-спектрометрии позволило установить, что основным продуктом реакции является 1,2-ацетонид-3-ацилглицерин. Согласно данным ИК-спектрометрии наблюдается увеличение пика сложноэфирной группы в области 1200 см^{-1} по сравнению с исходными МЭЖК.

С помощью метода ГХ-МС было доказано образование 1,2-ацетонид-3-ацилглицеринов, а также следовых количеств моноглицеридов (рисунок 1) при взаимодействии золькетала и МЭЖК:

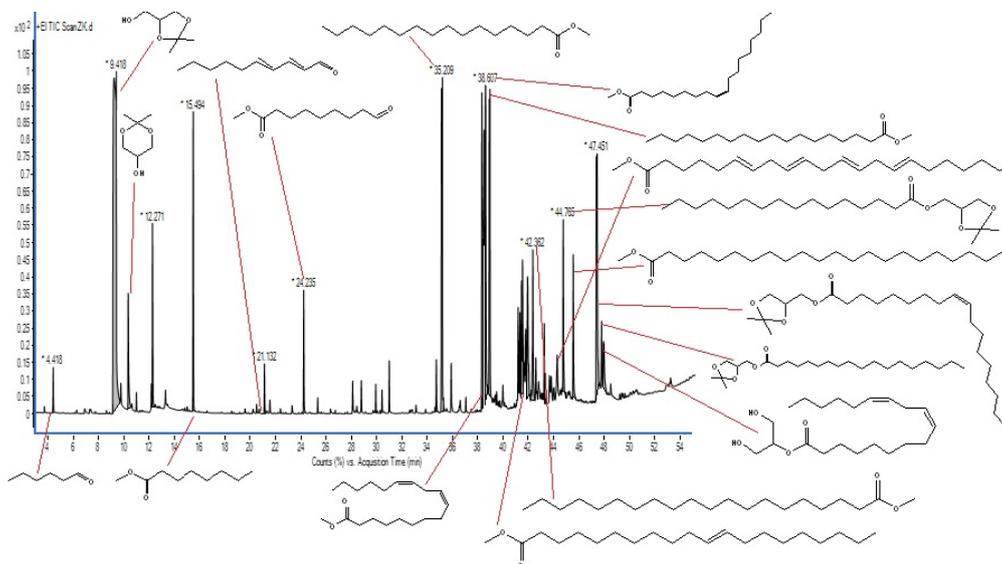


Рис. 1. Идентификация продуктов реакции золькетала и МЭЖК в процессе

Таким образом, переэтерификацию МЭЖК золькеталем при катализе NaOH можно использовать для селективного получения 1,2-ацетонид-3-ацилглицеринов.

Литература:

- [1] Насонов И. В., Кныш Н. В., Зинина Н. В., Койпиш С. С., Лукьянчик С. А., Логвинов О. Л. Оценка безопасности новых кормовых добавок «лауритан», «бутитан» на основе α -моноглицеридов // Экология и животный мир. 2020. с. 61-65
- [2] Churchward C. P., Alany R. G., Snyder L. A. S. Alternative antimicrobials: the properties of fatty acids and monoglycerides // Critical Reviews in Microbiology. 2018. 44(5). 561–570
- [3] Wang, W. C., Turner T. L., Roberts W. L., Stikeleather L. F. Direct injection of superheated steam for continuous hydrolysis reaction // Chem. Eng. Process: Process Intensif. 2012. 59. 52-59
- [4] Guan-Chiun Lee, Dong-Lin Wang, Yi-Fang Ho, Jei-Fu Shaw. Lipase-Catalyzed Alcoholysis of Triglycerides for Short-Chain Monoglyceride Production // J. Am. Oil Chem. Soc. 2004. 81(6). 533-536
- [5] Fregolente P. B. L., Pinto G. M. F., Wolf-Maciel M. R., Filho R. M. Monoglyceride and Diglyceride Production Through Lipase-Catalyzed Glycerolysis and Molecular Distillation // Applied Biochemistry and Biotechnology. 2009. 160(7). 1879–1887
- [6] Yu C. C., Lee Y. S., Cheon B. S., Lee S. H. Synthesis of glycerol monostearate with high purity. Bull // Korean Chem. Soc. 2003. 24. 1229-1231

Высокоселективная переработка природного газа в ацетилен в СВЧ-плазме

Капустин Р.В.¹, Агрба А.И.¹,

1 – НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород, Россия

kapustin-nntu@mail.ru

Среди ископаемых видов топлива природный газ является наиболее экологичным. Как давно известно, его можно использовать не только в качестве топлива, но и как сырье для производства органических веществ [1]. При этом все используемые на сегодняшний день в промышленности методы переработки природного газа требуют значительных энергозатрат, дорогостоящих катализаторов и выделяют двуокись углерода, токсичные газы и другие нежелательные побочные продукты. В нашей стране, например, наиболее распространён электрокрекинг, главным недостатком которого является высокий расход электроэнергии. Другой, более современный метод – это окислительный пиролиз, дающий, однако, большое количество побочных продуктов и низкий выход целевого продукта – ацетилена, менее 35%.

Наиболее перспективным методом промышленной переработки природного газа является СВЧ-активация [2]. Несмотря на то, что лабораторные исследования этого метода ведутся на протяжении более 50 лет, он до сих пор не реализован в промышленности. Этому есть два объяснения: во-первых, в большинстве случаев СВЧ-активация осуществляется способом СВЧ-разряда, который сам по себе является энергозатратным и неселективным; во-вторых, достижение высоких выходов целевого продукта и устранение побочных (в первую очередь, кокса) в данном методе неизбежно сопровождается технологическими осложнениями и добавлением дорогостоящих катализаторов, в результате чего исчезает какая-либо экономическая выгода от внедрения подобной технологии на производстве [3,4].

В настоящей работе предлагается принципиально новый метод СВЧ-активированной переработки природного газа, включающий сразу несколько решений, дающих как экономические, так и экологические преимущества перед конкурентами – это отсутствие катализаторов, осуществление процесса в контролируемой плазме (что обеспечивает энергоэффективность и управляемость процесса) и технически простую масштабируемость. Предлагаемый прототип, включающий гибридную систему реакторов, представлен на рис. 1.



Рис. 1. Общий вид прототипа установки СВЧ-плазменной переработки природного газа

УД-45

Основой разработанного прототипа промышленной установки является СВЧ-камера с магнетроном мощностью 1,5 кВт, генерирующим излучение на частоте 2,45 ГГц. Такие магнетроны используются повсеместно в бытовых микроволновых печах и поэтому имеют низкую стоимость. Внутри СВЧ-камеры располагается так называемый «горячий» реактор, выполненный из кварцевого стекла, в котором происходит зажигание плазмы метана и других газообразных компонентов природного газа. «Горячий» реактор соединён с «холодным», который, в свою очередь, располагается на минимальном расстоянии от «горячего», но уже за пределами СВЧ-камеры, в результате чего он не подвергается СВЧ-облучению. Кроме того, в «горячем» реакторе за счёт высокой скорости потока газа при поддержании повышенного давления в системе плазма зажигается не во всём объёме реактора, а только в левой его части. Таким образом создаются две зоны «релаксации» справа и слева от области СВЧ-активации плазмы, что обеспечивает сохранение активных частиц и дальнейший синтез целевого продукта. В этом заключается принципиальное отличие предлагаемой установки от известных лабораторных аналогов, в которых, напротив, силу СВЧ-воздействия на перерабатываемое сырьё стремятся увеличить, в результате чего происходит распад как исходных молекул углеводородов, так и продуктов плазмохимического синтеза на простейшие соединения, что не имеет практической пользы.

Для сепарации целевого продукта нами используется низкотемпературный реактор, расположенный в ИК-спектрометре с целью контроля процесса разделения *in situ operando*. После сепарации неконвертированные исходные компоненты возвращаются в СВЧ-камеру. Таким образом, достигается высокая степень конверсии природного газа в ацетилен: более 80% на первой стадии (до сепарации) и до 98% на второй стадии (в процессе рециркуляции).

Прототип установки на данный момент имеет минимальную производительность по ацетилену 0,3 кг в час при среднем расходе электроэнергии 0,6 кВтч. Соответственно, максимальный удельный расход электроэнергии на получение 1 килограмма ацетилена составляет 2 кВтч. В ходе масштабирования установки предельный расход электроэнергии, по предварительным расчётам, будет снижен до 1 кВтч на килограмм ацетилена за счёт увеличения объёма плазменного реактора и повышения скорости потока газа, в результате чего максимальные энергозатраты по сравнению с используемыми сейчас промышленными методами будут снижены на 71–86%, а себестоимость получаемого ацетилена – на 50–60%.

Благодарности: Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Нижегородской обл.

Литература:

- [1] Védrine J.C. Natural Gas as Feedstock // Sustainable Strategies for the Upgrading of Natural Gas. Dordrecht: Springer, 2005. P. 403–412.
- [2] Tiwari S. et al. Microwave Plasma-Enhanced and Microwave Heated Chemical Reactions // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 2020. Vol. 40, № 1. P. 1–23.
- [3] Heintze M., Magureanu M. Methane conversion into acetylene in a microwave plasma: Optimization of the operating parameters // J Appl Phys. 2002. Vol. 92, № 5. P. 2276–2283.
- [4] Prielcel P., Lopez-Sanchez J.A. Advantages and Limitations of Microwave Reactors // ACS Sustain Chem Eng. 2019. Vol. 7, № 1. P. 3–21.

Получение 5-гидроксиметилфурфурола из углеводсодержащего сырья в присутствии твердых каталитических систем

Громов Н.В., Медведева Т.Б., Черепанова К.С., Огородникова О.Л., Пархомчук Е.В.,
Исупова Л.А., Таран О.П., Пармон В.Н.
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия
gromov@catalysis.ru

Каталитическая переработка растительной биомассы и/или ее компонентов является актуальным направлением исследований. В литературе представлен ряд работ, посвященных получению моносахаридов, органических кислот, спиртов, фурановых производных из углеводного сырья. Так, 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) представляется перспективным химическим соединением и относится к так называемым «платформам-молекулам». 5-ГМФ можно применять в полимерной, пищевой, фармацевтической отраслях промышленности, а также он может выступать компонентом биотоплива или предшественником октанповышающих соединений.

В течение последних 10 лет в Институте катализа СО РАН проводятся исследования, направленные на синтез 5-ГМФ из целлюлозосодержащего сырья. Исследования направлены на разработку катализаторов, исследование их активности, определения путей реакционных превращений и математическое моделирование процессов [1-10]. В ходе выполнения работ были разработаны и испытаны следующие серии каталитических систем: 1) углеродные катализаторы на основе материала Сибунит-4, поверхность которых модифицирована обработкой серной, азотной кислотами и кислородом воздуха при варьировании загрузки окислителя и температуры; 2) оксиды ZrO_2 , приготовленные с применением различных предшественников циркония и разными методами (терморазложение, механическая активация + терморазложение, СВЧ-обработка, механическая обработка + СВЧ-обработка, золь-гель метод); катализаторы (0,6-17 мас.%) NbO_x/ZrO_2 , синтез которых осуществлялся темплатным синтезом и СВЧ-обработкой. Исследование эффективности каталитических систем проводятся как в статическом, так и проточном реакторах. Показано, что в присутствии углеродных катализаторов можно получить 5-ГМФ с выходом до 22 мол.% в чистой воде, в то время как в присутствии NbO_x/ZrO_2 выход фуранового производного достигает 18 мол.%. Предложенные каталитические системы позволяют также получать глюкозу в качестве основного продукта с выходом до 70 мол.%. Установлено, что метод приготовления влияет на физико-химические свойства катализатора, определяющие, в свою очередь, его каталитическую активность. Для разработки эффективного катализатора необходимо создавать каталитические системы с оптимальным соотношением величины удельной площади поверхности и плотности кислотных групп. Среди исследуемых оксидных ZrO_2 и NbO_x/ZrO_2 каталитических систем наиболее перспективными являются материалы, при синтезе которых применялась СВЧ-

УД-45

обработка. Такие системы высокоактивны при низких нагрузках катализаторов (значения TOF до 16 ммоль г⁻¹ · ч⁻¹).

Сегодня работы направлены на выявление оптимальных условий СВЧ-синтеза оксидных каталитических систем, исследование перспектив их применения в получении 5-ГМФ из технической целлюлозы, выделенной из недревесного растительного сырья.

Благодарности: Работа выполняется при финансовой поддержке РНФ, проект № 22-23-01012.

Литература:

- [1] Gromov N.V. , Ogorodnikova O.L. , Medvedeva T.B. , Panchenko V.N. , Yakovleva I.S. , Isupova L.A. , Timofeeva M.N. , Taran O.P. , Aymonier C. , Parmon V.N. // *Catalysts*. 2023. V.13. N9. 1298:1-17. DOI: 10.3390/catal13091298
- [2] Aymonier C. , Gromov N.V. , Taran O.P. , Parmon V.N. // *Wood Science and Technology*. 2021. V.55. P.607–624. DOI: 10.1007/s00226-021-01271-z
- [3] Medvedeva T.B. , Ogorodnikova O.L. , Yakovleva I.S. , Isupova L.A. , Taran O.P. , Gromov N.V. , Parmon V.N. // *Catalysts*. 2021. V.11. N11. 1359:1-14. DOI: 10.3390/catal11111359
- [4] Громов Н.В. , Яковлева И.С. , Исупова Л.А. , Пармон В.Н. , Таран О.П. // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия (Journal of Siberian Federal University. Chemistry)*. 2020. Т.13. №2. С.283-296. DOI: 10.17516/1998-2836-0182
- [5] Gromov N.V. , Taran O.P. , Aymonier C. , Parmon V.N. // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*. 2020. V.130. N2. P.669–684. DOI: 10.1007/s11144-020-01814
- [6] Gromov N.V. , Medvedeva T.B. , Taran O.P. , Bukhtiyarov A.V. , Aymonier C. , Prosvirin I.P. , Parmon V.N. // *Topics in Catalysis*. 2018. V.61. N18-19. P.1912-1927. DOI: 10.1007/s11244-018-1049-4
- [7] Gromov N.V. , Taran O.P. , Semeykina V.S. , Danilova I.G. , Pestunov A.V. , Parkhomchuk E.V. , Parmon V.N. // *Catalysis Letters*. 2017. V.147. N6. P.1485-1495. DOI: 10.1007/s10562-017-2056-y
- [8] Громов Н.В. , Аюпов А.Б. , Амони С. , Агабеков В.Е. , Таран О.П. // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия (Journal of Siberian Federal University. Chemistry)*. 2014. Т.7. №4. С.597-609
- [9] Громов Н.В. , Таран О.П. , Яценко Д.А. , Аюпов А.Б. , Лоппине-Серани А. , Амони С. , Агабеков В.Е. // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия (Journal of Siberian Federal University. Chemistry)*. 2014. Т.7. №1. С.87-99.
- [10] Громов Н.В. , Денисова М.Н. , Медведева Т.Б. , Яценко Д.А. , Таран О.П. // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия (Journal of Siberian Federal University. Chemistry)*. 2019. Т.12. №3. С.434-444. DOI: 10.17516/1998-2836-0140

Исследование процесса глубокого каталитического пероксидного окисления фенола в водной среде в присутствии катализаторов на основе оксидов металлов MeFe_2O_4 (Me – Cu, Mn, Mg, Co, Zn) и целлюлозы

Перебейнос А.А.¹, Гуровский В.В.¹, Яценко Д.А.²,
Мищенко Т.И.², Громов Н.В.^{1,2}

1 – Новосибирский государственный технический университет, Россия

2 – Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: gromov@catalysis.ru

Современное стремительное развитие промышленности сопряжено с высоким уровнем сброса отходов производства в окружающую среду, в частности, в водные системы. Фенол и его производные являются одними из наиболее токсичных органических загрязнителей водных объектов. ПДК фенола в воде рыбохозяйственного назначения составляет 0,001 мг/л.

Перспективным подходом к удалению экотоксикантов из водных сред представляются каталитические технологии глубокого жидкофазного пероксидного окисления с использованием твердых катализаторов на основе смешанных оксидов переходных металлов, таких как Fe, Cu, Mn, Co, нанесенных на различные носители [1]. Так, в работе [1] была показана высокая эффективность каталитической системы на основе смешанного оксида MnFe_2O_4 , нанесенного на целлюлозу, в процессе окисления красителя метиленового голубого.

Целью данной работы являлось исследование каталитической активности синтезированных ранее [2] катализаторов типа MeFe_2O_4 /целлюлоза (Me – Cu, Mn, Mg, Co, Zn) в процессе жидкофазного пероксидного окисления фенольного субстрата. Все эксперименты проводились в подобранных ранее [2] оптимальных условиях. Влияние типа целлюлозного носителя на процесс деструкции фенола исследован в присутствии марганецсодержащих катализаторов. Исследованы образцы MnFe_2O_4 нанесенного на хлопковую (ССН1) и медицинскую (ССН2) вату, а также на не гидролизованную (СМС) и гидролизованную (СМСН) микрокристаллическую целлюлозу. Выявлено, что наиболее эффективным носителем является СМС. Конверсия фенола достигала 100% за 45 минут реакции, степень минерализации составила 82%. Влияние активного компонента катализатора на пероксидное окисление фенола исследован на образцах с целлюлозным носителем ССН1. Наибольшая каталитическая активность наблюдалась у катализатора CuFe_2O_4 /СМС, степень превращения фенола составляла 100% уже к 10 мин, степень минерализации – 94,7% после завершения эксперимента.

Литература:

- [1] Трегубова К.В., Мищенко Т.И., Яценко Д.А., Громов Н.В. // Наука. Промышленность. Оборона: XXIV Всероссийская научно-техническая конференция, – НГТУ, 2023. – С.235-239.
[2] Перебейнос А.А., Гуровский В.В., Яценко Д.А., Мищенко Т.И., Громов Н.В. // Химические технологии функциональных материалов : материалы IX Международной Российско-Казахстанской научно-практической конференции. – НГТУ, 2023. – С.269-270.

Синтез МК из углеводсодержащего сырья в присутствии бифункциональных Мо-V-P твердых и мицеллярных каталитических систем

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

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

Муравьиная кислота (МК) представляется перспективным источником биоводорода. Сегодня показана возможность получения МК из углеводсодержащего как растительного и микробиального сырья [1-4]. Синтез МК осуществляется путем одностадийного one-pot каталитического гидролиза-окисления полисахаридного сырья. В качестве катализаторов используют растворимые бифункциональные Мо-V-P гетерополикислоты (ГПК), которые обладают высокой кислотностью и окислительным потенциалом. Нами ранее показано, что именно в присутствии Мо-V-P ГПК может быть получена МК с большими выходами и селективнее по сравнению с Si-V-W и P-V-W ГПК [1]. Недостатком таких систем является сложность в отделении продукта от катализатора. Поэтому создание твердых катализаторов на основе Мо-V-P ГПК представляется перспективной задачей.

Целью данной работы является синтез твердых и мицеллярных каталитических систем на основе Мо-V-P ГПК с целью получения МК путем гидролиза-окисления углеводсодержащего сырья.

В качестве субстрата использовали целлюлозу микрокристаллическую и техническую (выделенную из шелухи овса), гемицеллюлозы (ксилан, арабиногалактан), растительную (осина, береза, шелуха овса, мискантус) и микробиальную биомассу. В качестве катализаторов были приготовлены три типа систем: 1) твердые цезиевые соли Мо-V_x-P ГПК (где x – 1, 2, 4, 8); 2) соли на основе имидозолия [C_nH_{2n+1}MIM]_yH_{3+x-y}PMo₁₁V_xO₄₀ (n – 6, 10, 16; y – 2–6; x – 1, 2, 4); 3) четвертичные аммониевые соли на основе H₄PMo₁₁VO₄₀. Приготовленные каталитические системы были исследованы комплексом физико-химических методов анализа (АЭС-ИСП, ИК, ЭСДО, рНТНЗ).

Для всех типов каталитических систем были подобраны оптимальные условия в процессе превращения целлюлозы. Показано, что МК может быть получена с выходом 45-51 мол.% из целлюлозы микрокристаллической в присутствии Cs_{3.5}H_{7.5}PMo₄V₈O₄₀, [(C₂H₅)₄N]_{3.5}H_{0.5}PMo₁₁VO₄₀ или [C₁₀H₂₁MIM]₃HPMo₁₁VO₄₀; удельная каталитическая активность (TOF) составляет 0,3, 22 и 25 моль_{МК}/(моль_[V]·ч) соответственно. В присутствии Cs_{3.5}H_{7.5}PMo₄V₈O₄₀ из гемицеллюлоз выход МК достигает до 70 мас.%, из растительного сырья – до 58 мас.%, из микробиального – до 30 мас.%.

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

Литература:

- [1] Gromov N.V. , Medvedeva T.B.et.al. // RSC Advances. 2020. V.10. N48. P.28856-28864.
- [2] Gromov N.V. , Medvedeva T.B. et.al. // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 2020. V.8. N51. P.18947-18956
- [3] Gromov N.V. , Medvedeva T.B. et.al. //Catalysts. 2022. V.12. N10. 1252:1-13.
- [4] Gromov N.V. , Medvedeva T.B. et.al. // Results in Engineering. 2023. V.17. 100913:1-10.



ШКОЛА МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ

Новые каталитические процессы глубокой переработки углеводородного сырья и биомассы

ШКОЛЬНЫЕ ДОКЛАДЫ

ШД-1 ÷ ШД-16

ШД-1

Каталитическое фракционирование растительных отходов. Сравнение химического состава получаемых продуктов

Берш Д.А.¹, Продайвода М.В.¹

1-МАОУ "Лицей №7 им. Героя Советского Союза Б.К. Чернышева"

ФИЦ КНЦ СО РАН

dianabersh@mail.ru

С ростом населения в городах вырос спрос на сельхозпродукцию, что приводит к образованию большого количества сельскохозяйственных отходов. Способы их утилизации разрабатываются по сей день. Отходы аграрной промышленности представляют собой биомассу – возобновляемое сырье, которое в потенциале может заменить невозобновляемые ресурсы планеты, в частности нефть [1].

В работе рассматривается биомасса шелухи гречихи и лузги подсолнечника. Лузга подсолнечника имеет большую ценность в производстве топлива, а также ее используют в качестве сырья при производстве фурфурола, кормовых дрожжей и этилового спирта [2]. Шелуха гречихи же долгое время использовалась для получения рутина(полукоска), а также в изготовлении лечебных подушек и матрасов [3].

Проведен процесс восстановительного каталитического фракционирования (ВКФ) шелухи гречихи и лузги подсолнечника в присутствии катализатора 10Ni3RuS450 и сравнительный без катализатора. Этот процесс направлен на получение мономеров из лигнина и отделения целлюлозосодержащего твердого продукта.

Отмечается, что в присутствии катализатора в процессе ВКФ повышается содержание целлюлозного продукта (рис.1).



Рис.1 Химический состав биомассы после процесса ВКФ

ШД-1

Показано, что в присутствии катализатора повышается степень делигнификации, а также выход целлюлозы в твердом продукте каталитического восстановительного фракционирования (рис.2)



Рис.2 Гистограмма зависимости выхода целлюлозы и делигнификации от влияния катализатора

Анализ жидкого лигнинсодержащего продукта методом ГХ-МС показал, что среди основных мономерных соединений в присутствии катализатора 10Ni3RuS450 преобладающими являются пропанолзамещенные метоксифенолы с суммарным выходом до 5,4 масс.%. Они могут применяться для получения компонентов моторных топлив.

При каталитическом гидролизе лузги подсолнечника, в отличие от гречихи, основными соединениями являются пропил замещенные метоксифенолы синрингильного и гваяцильного типов с суммарным выходом до 2,7 масс.%. Основные мономеры как пропилгваякол/-синрингол и пропанолгваякол/-синрингол могут быть использованы для получения из них лекарственных противогрибковых и противораковых препаратов.

Литература:

- [1] Sath, P.K., Duhan, S. & Duhan, J.S.// Bioresour. Bioprocess. 2018, vol. 5, 1
- [2] T.J. Gulya. // Academic Press. 2004, P. 264-270
- [3] Odeta Pocienė, Rasa Šlinkšienė // Agriculture. 2022, vol. 12, P. 193

ШД-2

Разработка методики идентификации ионов тяжелых металлов в речной воде

Гельфанова Анастасия Геннадьевна¹

МАОУ Лицей №7 имени Чернышева, г. Красноярск, ул. Менжинского 15

Многие тяжёлые металлы, такие как железо, медь, цинк, молибден, участвуют в биологических процессах и в определённых количествах являются необходимыми для функционирования растений, животных и человека микроэлементами. С другой стороны, тяжёлые металлы и их соединения могут оказывать вредное воздействие на организм человека, способны накапливаться в тканях, вызывая ряд заболеваний. Несмотря на применение очистительных мероприятий, современная промышленность загрязняет окружающую среду тяжелыми металлами посредством сточных вод, дыма и пыли. Токсичные металлы образуют стойкие органические молекулы, которые попадают сначала в воздух и воду, в растения и животных, а затем и в человеческий организм вместе с пищей, водой и воздухом, зараженными этими вредными соединениями. Тяжелые случаи заражения токсичными металлами имеют ярко выраженные симптомы, и врачи умеют быстро устанавливать причину расстройства. Однако, в случаях, когда процесс накопления тяжелых металлов идет в организме медленно и постепенно, то у специалистов нет возможности по симптомам определить начало заражения. При всем этом большинство способов обнаружения, описанных в ГОСТах, либо слишком тяжелы в выполнении, либо для них необходимы достаточно труднодоступные реактивы.

Таким образом, целью данной работы является разработка простого метода определения тяжелых металлов в речной воде, на примере железа.

Наибольшую роль в образовании органического железа играют гумусовые вещества, образуя с ним сложные комплексы и коллоидные структуры. Очистка от коллоидного железа является наиболее трудной задачей. Определение ионов железа (III) методом титрования основано на взаимодействии их с SCN^- , сопровождающимся образованием железороданидных комплексов, окрашивающих раствор в кроваво-красный цвет, чем больше Fe^{+3} содержится в растворе, тем интенсивнее окраска. К недостаткам этого метода относится то, что в зависимости от содержания SCN^- в растворе состав комплексов может быть различным.

В лабораторных условиях был проведен количественный анализ проб воды реки Енисей на содержание ионов железа. В коническую колбу поместили 100 мл исследуемой пробы воды, прибавили 2 мл концентрированной соляной кислоты, 2 мл роданида калия, 1 г персульфата аммония и тщательно взболтали. В ходе реакции наблюдалось изменение цвета раствора на красный. В другой такой же колбе был приготовлен контрольный раствор. Для этого в колбу налили 100 мл дистиллированной воды, прибавили 2 мл концентрированной соляной кислоты, 2 мл роданида калия, 1 г персульфата аммония и также тщательно взболтали. Изменение окраски раствора не наблюдалось, вследствие

ШД-2

отсутствия в нем ионов железа. К контрольному раствору, содержащему реактивы, но не содержащему железа, добавили из микробюретки по каплям, при энергичном помешивании, стандартный раствор ионов железа. Титрование вели до тех пор, пока окраска контрольного раствора не сравнялась с окраской анализируемого раствора.

Зная количество добавленного из микробюретки стандартного раствора ионов железа, вычислили содержание ионов железа в анализируемом растворе. Пробы с речной водой титровали 5 раз, результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Сводная таблица результатом титрования

№	Объем стандартного железа, мл
1	21,06
2	21,00
3	21,10
4	21,00
5	21,1

Абсолютная погрешность составляет 0,06 мг/л, относительная погрешность 0,2%. Поэтому для расчета берем значение 21

Расчет проводили по формуле:

$$C_{\text{Fe}} = \frac{V_T \cdot 0,1 \cdot 1000}{V_1},$$

где V_T – объем стандартного железа; V_1 – объем исследуемой воды.

$$C_{\text{Fe}} = \frac{21 \cdot 0,1 \cdot 1000}{100} = 21 \text{ мг/л.}$$

Был разработан простой метод обнаружения ионов железа в речной воде с помощью титрования. В дальнейшем планируется расширить методику на большее количество металлов.

Литература:

- [1] Пааль Л.Л., Кару Я.Я., Мельдер Х.А. Справочник по очистке природных и сточных вод. - М.: Высшая школа, 1994. — 336 с.
- [2] Харитонов Ю.Я., Джабаров Д.Н., Григорьева В.Ю. Аналитическая химия. Количественный анализ, физико-химические методы анализа. Практикум. - М.: ГЭОТАР-Медиа, 2012. – 389 с.

Модификация лигнина реакцией азосочетания для получения солнцезащитных средств для кожи

Карамалла Н.М.¹, Голубков В.А.*²

1 – МАОУ «Лицей №7 имени Героя Советского Союза Б.К. Чернышева», Красноярск, Россия

* Научный руководитель

2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

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

Растительная биомасса является наиболее изученным и многообещающим возобновляемым сырьём. Преобразование полисахаридов растительной биомассы в востребованные химические вещества является значимым направлением в промышленности. Часто при химической переработке древесины лигнин является отходом. В настоящее время в промышленности он используется только для низкоэффективного получения тепла и электроэнергии, а остальные направления малозначимы [1]. Лигнин изменяется в процессах переработки лигноцеллюлозной биомассы. Такие технические лигнины (лигносульфонаты, Крафт лигнин) очень дешёвы, но столь же и малополезны, поскольку в настоящее время не достаёт эффективных методов их переработки [2]. Преимущества нативных лигнинов по сравнению с техническими привели к современной концепции, выражающейся двумя словами: «Lignin first» [3, 4]. То есть переработка лигноцеллюлозной биомассы должна начинаться с превращения лигнина в ценные и востребованные продукты.

Лигнин обладает антиоксидантной, противоопухолевой и противомикробной активностью, что открывает перспективы для биомедицинских применений [5]. В том числе, лигнин рассматривается как перспективный компонент солнцезащитных средств, однако его азопроизводные к сегодняшнему дню не были изучены в данном аспекте.

Нами получены новые азопроизводные этаноллигнина сосны. Для модификации применялись диазониевые соли п-нитроанилина ($\text{ЭЛ}^{\text{COC}}+\text{NO}_2$) и сульфанильной кислоты ($\text{ЭЛ}^{\text{COC}}+\text{SO}_3\text{H}$). Синтез проводили по методике [6].

Исходный этаноллигнин не растворим в воде, но растворим в органических растворителях. $\text{ЭЛ}^{\text{COC}}+\text{NO}_2$ хотя и имеет гидрофильные нитрогруппы, но в воде не растворим. Очистка продукта возможна промывкой водой на фильтре. Присоединение азобензола с сульфокислотной группой ($\text{ЭЛ}^{\text{COC}}+\text{SO}_3\text{H}$) улучшает растворимость в водной среде, которая составляет ~ 1 г/л. Поэтому для очистки применялся диализ против дистиллированной водой в течение 24 часов.

Полученные материалы были изучены методом электронной спектроскопии диффузного отражения (Рис. 1). Спектры диффузного отражения были записаны с использованием сканирующего спектрофотометра Shimadzu 3600 и интегральной сферы ISR-603 Integrating Sphere Attachment, размер спектральной щели 12 нм. Базовая линия была записана относительно сверхчистого сульфата бария (II) BaSO_4 . Меньшее снижение отражения во всей

ШД-3

видимой области и более высокое отражение в ультрафиолетовой области имеет $\text{ЭЛ}^{\text{СОС}} + \text{SO}_3\text{H}$. Этот образец является наиболее привлекательной модификацией для применения в качестве компонентов солнцезащитных средств.

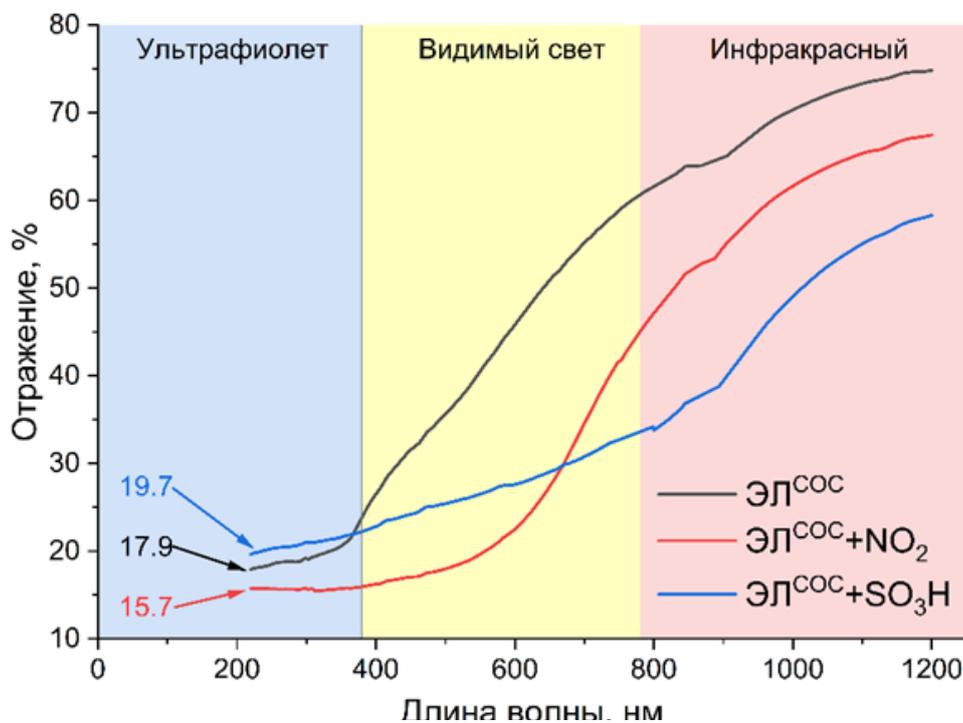


Рис. 1. Электронные спектры диффузного отражения исходного этанолигнина сосны и модифицированных азосочетанием образцов

Разработка новых солнцезащитных средств на основе азопроизводных этанолигнина и оценка их эффективности является перспективным направлением. Создание и изучение солнцезащитных кремов на основе модифицированных лигнинов и коммерческих кремовых основ станет темой дальнейшего изучения.

Литература:

- [1] Abu-Omar M. M., Barta K., Beckham G. T., Luterbacher J. S., Ralph J., Rinaldi R., Román-Leshkov Y., Samec J. S., Sels B. F., Wang F. // *Energy & Environmental Science*. 2021. Vol. 14(1), P. 262-292.
- [2] Kuznetsov B., Chesnokov N., Sudakova I., Garyntseva N., Kuznetsova S., Malyar Y. N., Yakovlev V., Djakovitch L. // *Catalysis Today*. 2018. Vol. 309, P. 18-30.
- [3] Tarabanko V. E. // *Catalysts* 2021. Vol. 11(10), P. 1254.
- [4] Renders T., Van den Bosch S., Koelewijn S.-F., Schutyser W., Sels B. // *Energy & Environmental science*. 2017. Vol. 10(7), P. 1551-1557.
- [5] Spiridon I., Poni P., Ghica G. // *Cellul Chem Technol* 2018. Vol. 52(7-8), P. 543-550.
- [6] Borovkova V.S., Malyar Yu.N., Vasilieva N.Yu., Skripnikov A.M., Ionin V.A., Sychev V.V., Golubkov V.A., Taran O.P. // *Materials*. V.16(4). PP. 1525 (2023)

Получение наночастиц из этанолигнинов и изучение их свойств

Лебедева С.Д.¹

1 – Красноярский педагогический колледж №2

Sofiko4847@gmail.com

В современном мире, с каждым годом растет количество отходов лигноцеллюлозной биомассы. Из-за чего все больше набирают обороты направления по их утилизации и переработке в востребованные ресурсы. Одним из основным таких отходов является лигнин. Лигнин — это биополимер, ароматическая макромолекула, строение которой зависит от типа растения. Одним из способов утилизации лигнина является получение из него наночастиц. Наночастицы из-за ряда уникальных свойств можно использовать в разных областях промышленности, таких как фармацевтика, косметология, тканевая инженерия и т.д.

Получение наночастиц может быть осуществлено с помощью простого метода диализа. Данный метод не требует сложного дорогостоящего оборудования. Основным недостатком данного метода является длительность процесса до 24 часов.

Цель данной работы заключалось в том, чтобы показать возможность сокращения продолжительности процесса получения наночастиц лигнина путём диализа. А также сравнение наночастиц, полученных из лигнинов хвойной и лиственной древесины.

Лигнин растворяли в этаноле в соотношении 1гр/1литр. Затем каждый раствор фильтровали через шприцевой фильтр и вводили в диализный мешок, который затем погружали в избыток дистиллированной воды, процесс протекал при перемешивании 1000 об/мин с помощью магнитной мешалки. После чего растворитель удаляли с помощью роторного испарителя, чтобы избавиться от остатков этанола и затем снова добавляли воду в образцы [1].

По результатам динамического рассеяния света показано, что для этанолигнина сосны наименьшим размером (190 нм) обладают частицы, полученные при продолжительности процесса 1 ч. Дзета-потенциал, имеет значение -30 (Рис.1).

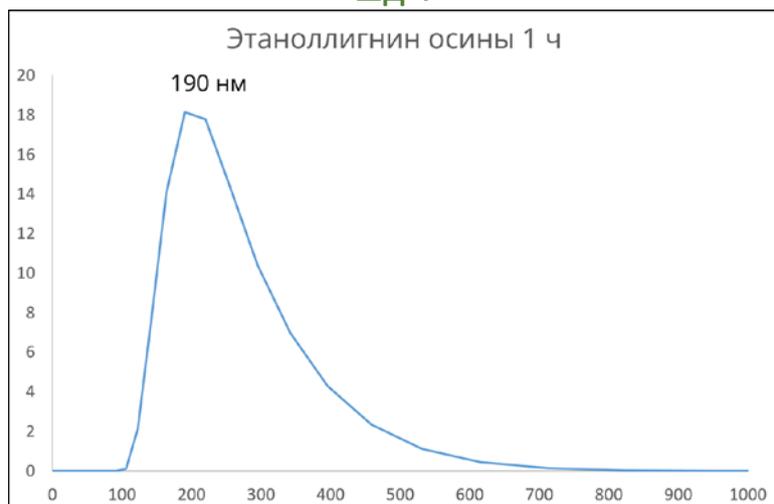


Рис. 1. Результаты по динамическому светорассеянию
(наночастицы этаноллигнина осины)

Результаты измерений наночастиц сопоставимы с результатами, полученными ранее при диализе этаноллигнина кедр в течение 24 ч, где размер частиц составлял 185 нм. Однако при более продолжительном процессе значение дзета-потенциала несколько выше (-42.8) (Рис.2).

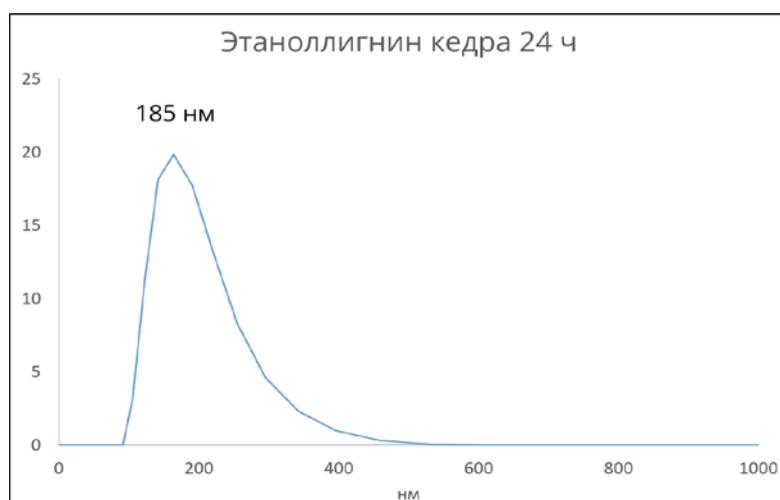


Рис. 2. Результаты по динамическому светорассеянию
(наночастицы этаноллигнина кедр)

Благодарности: Выражаю благодарность сотрудникам института химии и химической технологии СО РАН за предоставленные материалы и помощь в проведении анализа.

Литература:

[1] Porphyrin-Loaded Lignin Nanoparticles Against Bacteria: A Photodynamic Antimicrobial Chemotherapy Application, Nidia Maldonado-Carmona, Guillaume Marchand, Nicolas Villandier, Tan-Sothea Ouk, Mariette M. Pereira, Mário J. F. Calvete, Claude Alain Calliste, Andrzej Zak, Marta Piksa, Krzysztof J. Pawlik, Katarzyna Matczyszyn and Stéphanie Leroy-Lhez.

Выделение и исследование гемицеллюлоз листьев малины, полученных методом окислительной делигнификации

Пахомова К.А.¹, Боровкова В.С.^{1,2}

1 – МАОУ Лицей № 7 имени героя Советского союза Б.К. Чернышева, Красноярск, Россия

2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

fomka06@list.ru

Гемицеллюлозы (ГЦ) - это полисахариды клеточной стенки растений, которые являются вторыми по распространенности возобновляемыми растительными полимерами после целлюлозы в лигноцеллюлозных материалах. На сегодняшний день ГЦ являются не достаточно популярными в применении из-за сложности выделения в чистом виде без сопутствующих компонентов. Однако благодаря таким свойствам, как высокая биологическая активность, нетоксичность, экологичность, ГЦ являются перспективным материалом для использования их в различных областях, например, фармакологии и пищевой промышленности [1].

Целью данной работы является выделение ГЦ листьев малины методом окислительной делигнификации и физико-химическое исследование, полученных биополимеров. Условия делигнификации были подобраны согласно ранним исследованиям [2, 3]. Выход ГЦ составил 20 масс.%, при этом полученный продукт является достаточно очищенным, что подтверждается комплексом физико-химических методов. Методом газовой хроматографии установлено, что доминирующими моносахаридами ГЦ листьев малины являются глюкоза и галактоза (0.35 и 0.37 г/л, соответственно). Результаты ИК-спектроскопии показали (Рис.1А), что на спектрах присутствуют все характерные полосы поглощения для полисахаридов [4], а именно: полоса поглощения 885 см^{-1} указывает на β -конфигурацию гликозидных связей, а полоса поглощения в области 1403 см^{-1} указывает на колебания связей урановых кислот. Также методом ИК-спектроскопии установлено отсутствие полосы поглощения фенольных единиц лигнина при $\sim 1500\text{ см}^{-1}$, указывая на разрыв связей «ГЦ-лигнин».

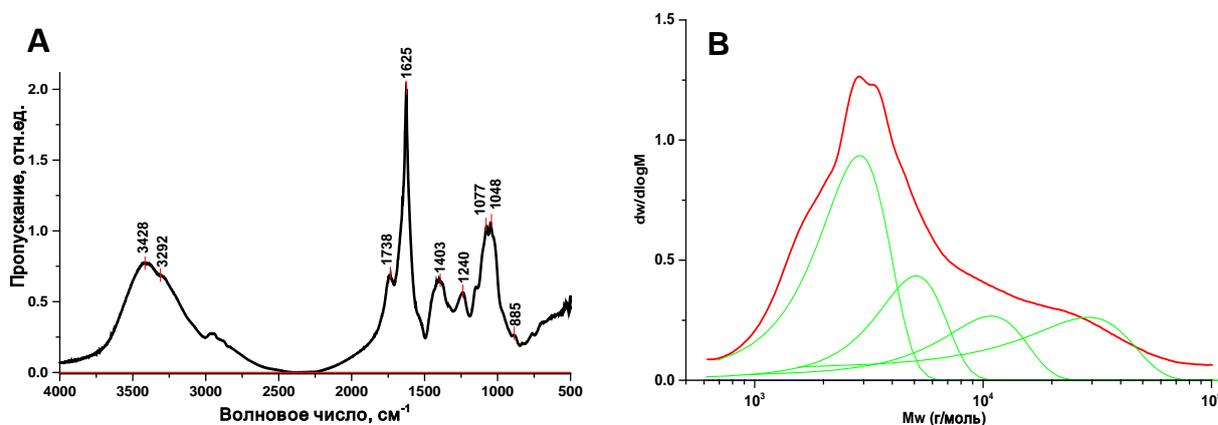


Рис. 1. А – ИК-Фурье-спектры гемицеллюлоз; В – кривые ГПХ гемицеллюлоз из листьев малины

ШД-5

Исследование молекулярно-массовых характеристик методом гель-проникающей хроматографии показало, что полученные ГЦ состоят из нескольких фракций (Рис. 1В), что характерно для лиственных и кустарниковых растений, также наблюдалась высокая разветвленность полисахаридов, на что указывает высокое значение полидисперсности (4.26).

Благодарности: Автор выражает благодарность научному коллективу ИХХТ СО РАН. Работа выполнена с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Литература:

- [1] Farhat, W., Venditti R. A., Hubbe M., Taha M., Becquart F., Ayoub A. ChemSusChem. 2016. V.10. №2. P. 305-323.
- [2] Chudina A.I., Malyar Y.N., Sudakova I.G., Kazachenko A.S., Skripnikov A.M., Borovkova V.S., Kondrasenko A.A., Mazurova E.V., Fetisova O.Y., Ivanov I.P. // Biomass Conv.Bioref. 2021.
- [3] Borovkova V.S., Malyar Y.N., Sudakova I.G., Chudina A.I., Skripnikov A.M., Fetisova O.Y., Kazachenko A.S., Miroshnikova A.V., Zimonin D.V., Ionin, V.A. et al. Molecules. 2022. V.27. P.266.
- [4] Базарнова, Н.Г. Методы исследования древесины и ее производных / Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков. - Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. 160 с.

Способ нейтрализации отходов, хранящихся в картах-накопителях Байкальского ЦБК, путём захоронения бентонитовой глиной

Рыжова А.А.¹, Колыбзева В.Н.¹, Голубков В.А.*²

1 – МАОУ «Лицей №7 имени Героя Советского Союза Б.К. Чернышева», Красноярск, Россия

* Научный руководитель

2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

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

Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат — промышленное предприятие, расположенное в городе Байкальске, крупнейший источник загрязнения Байкала. Комбинат прекратил свою работу 25 декабря 2013 года. В результате функционирования БЦБК накоплено большое количество отходов: в 14 бассейнах карт-шламонакопителей хранится более 6,2 млн м³ отходов IV класса опасности, в основном шлам-лигнин – сильно обводнённые твёрдые частицы, перемешанные с целлюлозным волокном, илом и почвой. Хранящиеся в картах-накопителях отходы производства БЦБК содержат большое количество воды. В водах карт и в почве содержатся опасные экотоксиканты - тяжёлые металлы, фенол и хлорфенолы [1,2]. Разрушение карт-накопителей, наводнения и опасная сейсмическая обстановка могут привести к разливу токсичных отходов и загрязнению прилегающей территории. Из-за близкого расположения к оз. Байкал ущерб от загрязнения при аварийной ситуации будет невероятно высок.

Разработка технологии утилизации данных отходов в настоящее время является актуальной задачей. Наиболее приемлемым вариантом является проведение инженерно-мелиоративных и агротехнических работ для создания оптимальных условий протекания естественных природных процессов нейтрализации опасных веществ. Мы предлагаем в качестве наполнителя карт-шламонакопителей бентонитовые глины. Они способны хорошо поглощать воду, иммобилизовать тяжёлые металлы, адсорбировать вещества фенольной природы, благодаря пластичным свойствам, укреплять стены карт-накопителей, останавливать и предотвращать их разрушение. Это делает бентонитовую глину перспективным объектом для нейтрализации отходов.

Активация карбонатом натрия увеличивает влагоёмкость глины почти в 2 раза (Табл. 1). Активация также ведёт к более быстрой иммобилизации экотоксикантов [3]. Наиболее целесообразно использовать активированную бентонитовую глину месторождения «Кайбальское-2».

Таблица 1. Влагоёмкость бентонитовых глин

Образец глины	Среднее значение влагоёмкости, мл/г
Природная глина «10-й Хутор»	0,73±0,024
Природная глина «Кайбальское-2»	0,77±0,001
Активированная глина «10-й Хутор»	1,25±0,002
Активированная глина «Кайбальское-2»	1,39±0,003

ШД-6

Исходя из способности к водопоглощению можно оценить верхнюю границу количества глины, необходимого для нейтрализации накопленных отходов.

$$K = H * V / C$$

где, К – необходимое количество глины, тыс. тонн

Н – влажность осадков карт-накопителей, % [4]

V – объём накопленных отходов, тыс. м³ [5]

С – водопоглощение, мл/г (м³/тонну)

Была оценена верхняя граница количества глины, необходимого для нейтрализации накопленных отходов (Табл. 2). Так, например, для карты-накопителя №2 с влажностью 82% и фактическим объёмом наполнения 235 тыс. м³ необходимое количество наполнителя – активированной бентонитовой глины, составляет 138 тыс. тонн. Однако требуемый технологический эффект может быть достигнут и при меньшем расходе материала, на что будут направлены наши дальнейшие исследования.

Таблица 3. Характеристики карт-накопителей и необходимое количество глины для их нейтрализации

№ Карты накопителя	Объём накопленных отходов, тыс. м ³	Влажность осадков карт-накопителей, %	Необходимое количество глины, тыс. тонн
1	326	70	164,2
2	235	82	138,6
3	235	83	140,3
4	384	75	207,2
5	478	44	151,3
6	321	75	173,2
7	531	79	301,8
8	693	86	428,8
9	595	72	308,2
10	331	79	188,1
Сумма	4129	-	2201,7

Литература:

- [1] Богданов А.В., Шатрова А.С., Качор О.Л. // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2017 Т.2, С. 47-53
- [2] Fedyaeva O.N., Morozov S.V., Vostrikov A.A. // Chemosphere. 2021. V 283, С. 131239
- [3] Гуска Р. В., Голубков В. А., Ворожцов Е. П. // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2020. Т.1(1), С. 201-204
- [4] Шатрова, А.С., А.В. Богданов, Качор О.Л. // Вестник Иркутского государственного технического университета. 2015 Т. 8 (103). С. 99-107.
- [5] Иметхенов, А. // Экология, охрана природы и природопользование: Учеб. для вузов. 2001 Улан-Удэ Изд-во ВСГТУ. р. 6-26.

Исследование промышленно добываемых бентонитовых глин Республики Хакасия

Сиделева А.Р.¹, Смолянец Д.Д.¹, Голубков В.А.*²

1 – МАОУ «Лицей №7 имени Героя Советского Союза Б.К. Чернышева», Красноярск, Россия

* Научный руководитель

2 – Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

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

Бентонитовые глины – глинистые горные породы, их основным компонентом является минерал монтмориллонит. Они широко используются в промышленности, например, как компонент для буровых растворов, формовочных смесей, катализаторов, адсорбентов и т.д.

Содержание монтмориллонита и его свойства зачастую являются определяющими факторами при выборе бентонитовых глин для промышленных нужд [1]. Из-за разных условий образования бентонитовые глины и монтмориллонит могут значительно различаться по свойствам. Эти отличия необходимо учитывать при переработке и применении глин для рационального использования ресурсов.

Нами изучены бентонитовые глины месторождений «10-й Хутор» и «Кайбальское-2», которые расположены в Республике Хакасия. Методом рентгенофлуоресцентного анализа определен химический состав порообразующих оксидов (Табл. 1). В глине «Кайбальское-2» отличительными особенностями являются высокое содержание железа.

Таблица 4. Химический состав порообразующих оксидов

Компонент	Доля в образце, мас.%	
	«10-й Хутор»	«Кайбальское-2»
SiO ₂	58,0	53,1
Al ₂ O ₃	13,9	13,4
Fe ₂ O ₃	5,0	10,7
MgO	3,5	2,8
CaO	2,2	0,8
TiO ₂	1,3	1,5
K ₂ O	1,2	1,4
Cl	0,6	0,7
SO ₃	0,2	0,3
ППП*	13,5	14,3

*ППП – потери при прокаливании

Минералогический состав изучен методом порошковой рентгеновской дифракции с полнопрофильным анализом по методу Ритвельда для количественного определения (Рис. 1 и Табл. 2) [2]. Монтмориллонита в глине «10-й Хутор» содержится 69,8%, а в глине «Кайбальское-2» 52,3%. Поскольку минералов, содержащих железо, не обнаружено предполагается, что железо содержится в монтмориллоните.

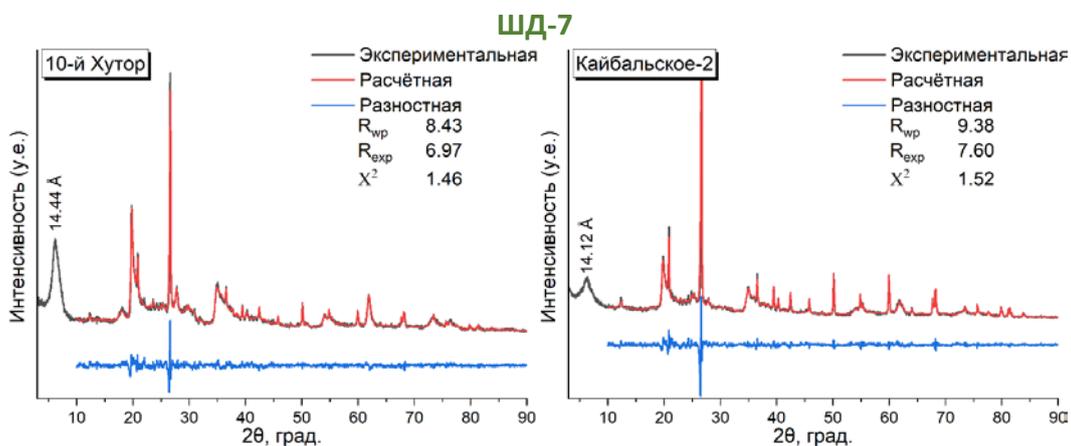


Рис. 1. Дифрактограммы бентонитовых глин

Таблица 2. Минералогический состав бентонитовых глин

Минерал	Доля, мас.%	
	«10-й Хутор»	«Кайбальское-2»
Монтмориллонит	69,8	52,3
Кварц	10,9	26,4
Каолин	1,6	9,5
Иллит	7,1	7,4
Анортит	6,9	3,3
Ортоклаз	2,6	-
Анализ	0,7	1,1
Кальцит	0,5	-

Методом синхронного термического анализа показано, что у глины «Кайбальское-2» низкая термическая стабильность, что характерно для богатых железом монтмориллонитов. Изоморфное замещение железом приводит к увеличению заряда слоя монтмориллонита и повышению емкости катионного обмена. Ёмкость катионного обмена – одно из основных свойств глин [3]. Для глин «10-й Хутор» и «Кайбальское-2» оно составило 29,3 и 27 мг*эquiv/100 г. Однако доля монтмориллонита в них отличается, а значит ёмкость катионного обмена монтмориллонита в образце «10-й Хутор» меньше, чем в «Кайбальское-2»: 42 и 52 мг*эquiv/100 грамм монтмориллонита.

Таким образом, глины промышленно значимых месторождений Хакасии имеют отличающийся состав минералов, разное содержание монтмориллонита, а монтмориллонит разных месторождений отличается по своим свойствам из-за изоморфного замещения железом.

Литература:

- [1] Белоусов П.Е. и Крупская В.В. // Георесурсы. 2019ю, Т. 21(3), С. 79-90.
 [2] Голубков В.А., Горенкова Г.А., Ворожцов Е.П., Беспалова М. А., Бортников С. В., Таран О. П. // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2023. Т. 16(3). С. 459–470.
 [3] Гуска Р.В., Голубков В.А., Ворожцов Е.П. // Международный журнал гуманитарных и естественных наук. 2020. Т.1 №. 1-1. С. 201-204.

Изучение влияния механо-химической обработки на строение композитного материала на основе лиственницы методом ИК-спектроскопии

Куц Сергей Алексеевич, Новоселов Степан Максимович

МАОУ Лицей №7 имени Чернышева, г. Красноярск, ул. Менжинского 15

Древесина активно используется в современном строительстве. Сейчас в России реализуется приоритетный национальный проект «Доступное и комфортное жилье - гражданам России», в рамках этого проекта предполагается строительство деревянных коттеджей. Кроме того, ежегодно используется 10-15 тысяч кубических метров клееной древесины для постройки большепролетных сооружений. Проблема сохранения построек и памятников архитектуры из древесины является важной актуальной задачей. Решением данной проблемы могло бы стать создание композиционных материалов на основе древесины, обладающих всеми её положительными свойствами, но не имея отрицательных. Для получения материалов с необходимыми свойствами вещество древесины подвергают специальной обработке (пластифицируют). Чаще всего это делается химическим способом с последующим механическим воздействием (уплотнением). Необходимость пластификации обусловлена тем обстоятельством, что наполнитель композита – лигнин или сульфатное мыло во время формирования нового материала должен находиться в вязкотекучем состоянии, в противном случае создать материал с заданными свойствами не удастся. При этом свойства полученного материала во многом обусловлены надмолекулярной структурой целлюлозы, поскольку именно эта составляющая древесины является структурообразующей. Поэтому возникновение связей между макромолекулами целлюлозы необходимо контролировать.[1]

Одним из основных методов такого контроля может является ИК-спектроскопия, которая хорошо фиксирует образование или разрушение каких-либо связей или уход функциональных групп.

Таким образом, целью исследования является установление влияния обработки полиметилметакрилатом и прессование под давлением на строение лиственницы методами ИК-спектроскопии.

Регистрация ИК-спектров всех образцов производилась на ИК-Фурье спектрометре Simex FT-801 в области от 4000 – 600 см⁻¹ при 26 сканах. Была использована приставка НПВО/ЗДО с разрешением 2 см⁻¹ с кристаллом ZnSe (угол падения 45°).

Пропитанные полиметилметакрилатом и прессованные пластины материала были предоставлены коллегами из СибГУ им. академика М.Ф. Решетнева. Пластины были помещены на приставку НПВО/ЗДО для снятия спектров поглощения. Для большей достоверности исследования, пластина была вскрыта и исследована ее внутренняя часть. Зафиксированные полосы поглощения не отличались от тех, что были зафиксированы для поверхности. Отнесение полос поглощения для образца и для исходной лиственницы приведены в таблице 1.[2]

ШД-8

Таблица 1 – Отнесение полос поглощения к функциональным группам

Исходная лиственница		Обработанная лиственница	
См ⁻¹	Функциональные группы	См ⁻¹	
3300	О–Н	3460–3300	
2938–2835	С–Н	3400–2800	
2135–2125	H ₂ O		
1760–1720	С=O (кето)		
1650–1630	НОН		
1610–1496	ароматика лигнина		
1435–1365	С–Н связи целлюлозы и лигнина		
1290–1250	С–О лигнин	1055–1045	
1116	С–О–С	1035–1028	
1040–1010	С–О целлюлоза		
910–870	С–Н целлюлоза		

На ИК-спектрах исходной лиственницы зафиксированы полосы поглощения в диапазоне 2200-1300 см⁻¹, характерные для лигнина и целлюлозы, на ИК-спектрах обработанного образца эти полосы поглощения отсутствуют, что указывает на разрушение лигнина и целлюлозы при термопрессовании композиционных материалов.

В итоге, при сравнении ИК-спектров, можно сказать, что обработка полиметилметакрилатом не повлияла на структуру, так как не было обнаружено его функциональных групп. В то же время произошло разрушение лигнина и целлюлозы под воздействием термопрессования.

Благодарности: Кафедре технологий композиционных материалов и древесиноведения института лесных технологий СибГУ им. академика Решетнева за предоставленные композиционные материалы.

Литература:

- [1] Покровская Е.Н. Химико-физические основы увеличения долговечности древесины. М.: Издательство АСВ, 2009, стр.11.
 [2] Роговин З.А.. Химия целлюлозы. М., 1972, стр.466.

Комплексная оценка загрязнения снегового покрова урбанизированной территории г. Красноярск

Богряцова З.Э.¹, Качанова И.В.¹, Лоренц А.Е.¹, Мельникова А.А.², Смольникова М.В.³

1 – МАОУ Гимназия № 13 «Академ», Красноярск, Россия

2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

3 – НИИ МПС ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

zlatabogryatsova@gmail.com

Постоянное возрастание антропогенной нагрузки на окружающую среду, в том числе в виде увеличивающихся объемов и номенклатуры загрязняющих веществ, обуславливает повышение требований, предъявляемых к методам и средствам контроля качества природной среды. Биотесты могут быть рекомендованы для непрерывного экспресс-контроля состояния окружающей среды промышленных районов и природно-хозяйственных комплексов. Снегаталая вода может содержать большое количество загрязняющих веществ, попавших в снег вследствие атмосферных осадков. Таким образом, при таянии загрязненного снежного покрова почва и водоёмы подвергаются риску попадания в них токсичных веществ. Поэтому целью работы являлось проведение комплексной оценки загрязнения снегового покрова урбанизированной территории г.Красноярск.

Материалы и методы исследования. Передвижной лабораторией были проведены отборы проб снеготалой воды в 5 районах города Красноярск: в мкрн. Ветлужанка, Солнечный, Черёмушки, Покровка и р-н Свердловский. Пробы были отобраны в момент введения в городе режима “Черного неба”, а также через 7 дней после. Проведены биологические анализы проб снеготалой воды: классическая биоиндикация с использованием семян кресс-салата и гороха, биолюминесцентное тестирование проб с использованием иммобилизованного реагента “Энзимолум”. Организацией КГБУ “ЦРМПиООС” были предоставлены химические анализы проб: рН, массовые концентрации Хлорид-ионов, Нитрит-ионов, Сульфат-ионов, Нитрат-ионов, Фторид-ионов, Фосфат-ионов, массовая концентрация нефтепродуктов, массовая концентрация фенолов (общих и летучих), общая жесткость, концентрация металлов (валовая и подвижная формы).

Результаты. В результате проведения классических биоиндикационных методов была рассчитана всхожесть прорастания семян кресс-салата и гороха. По результатам анализа всхожести можно сделать вывод о том, что пробы снеготалой воды во всех районах города Красноярск как во время введения режима “Черного неба”, так и через 7 дней, показали среднюю загрязненность проб. Самыми загрязненными районами оказались районы Черёмушки и Свердловский. Самый чистый район - Ветлужанка. Данные результаты относительно одинаковы как для биоиндикации с использованием кресс-салата, так и гороха.

Биолюминесцентный анализ проб проводился с измерением остаточной интенсивности свечения. Результаты анализа показали динамику изменения экологического состояния

ШД-9

снегового покрова во время режима "чёрного неба" и после, так как загрязняющие вещества накапливались в снеговом покрове и делали пробы гораздо загрязненными. Аналогично с классическими биологическими анализами, наиболее загрязненными районами оказались Свердловский и Черемушки. Самый чистый район - Покровка.

Сравнение биологических анализов с химическими показало аналогичные биOLUMИнесцентному анализу результаты. Большинство химических веществ (например, металлы, нефтепродукты, фосфаты, жесткость) накапливались с длительностью режима "Черного неба"

Заключение. Результаты, полученные в данной работе, свидетельствуют о том, что необходим постоянный качественный мониторинг атмосферного воздуха города Красноярска, а также устранение или ограничение опасных источников выбросов.

Взаимосвязь личностных особенностей подростков с использованием электронных устройств для курения

Клейн М.А.¹, Давыдова Н.Д.¹, Ермакова Л.С.¹, Шашкина Е.В.¹, Носков Е.А.¹, Копылова К.В., Смольникова М.В.²

1 – МАОУ "Гимназия №13 "Академ", Красноярск, Россия

2 – НИИ МПС ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

kleimila@mail.ru

Электронные сигареты (ЭС) - устройства, нагревательный элемент которых превращает в аэрозоль жидкость, содержащую никотин и ароматические добавки. В выделяемых парах часто присутствуют токсичные соединения. Научные исследования позволяют говорить об ассоциации свойств личности с фактом употребления психоактивных веществ. Установлено, что курящие юноши более агрессивны, чем некурящие респонденты. А курящие девушки имеют низкую самооценку [Кобзев Е. А., Кузьминов Н. Н., 2018]. В связи с этим, целью данной работы было изучение личностных особенностей подростков в зависимости от использования ЭС. Общее количество опрошенных юношей и девушек, обучающихся в школах всех районов г. Красноярска, составило 112 человек в возрасте 11–19 лет, из них 53,6% некурящих, 46,4% курящих. Среди опрошенных 69,1% подростков хотя бы раз пробовали курить, 47,3% пользуются ЭС на постоянной основе. Для оценки личностных особенностей использовался опросник TIPI (Ten-Item Personality Inventory), характеризующий выраженность черт модели личности «Большая пятерка» (экстраверсия, дружелюбие, добросовестность, эмоциональная стабильность, открытость опыту).

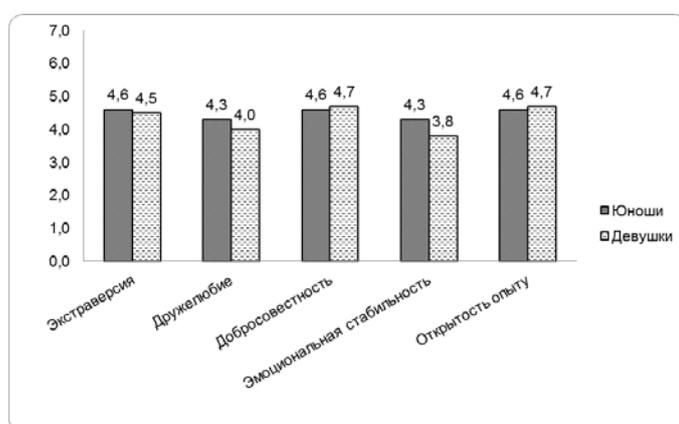


Рис. 1. Выраженность черт личности «Большой пятерки» у курящих девушек и юношей г. Красноярска.

По результатам работы выявлено наличие взаимосвязи между постоянным курением ЭС и преобладанием определенных личностных черт: по сравнению с некурящими у курящих юношей наблюдается большая выраженность черты личности “открытость опыту” по

ШД-10

сравнению с некурящими, а курящие девушки имеют менее выраженные черты личности “Большой пятерки”. По сравнению с курящими девушками юноши более эмоционально стабильны и дружелюбны (рисунок). Однако статистически достоверных значений при данном сравнении получено не было.

Для профилактики развития зависимого поведения, к которому относится табакокурение, в том числе с использованием ЭС, необходимо тщательно изучать психологические особенности детей и подростков, которые могут косвенно способствовать развитию аддикций. Кроме этого, совершенствование законодательства в вопросе оборота ЭС позволит ограничить воздействие токсичных веществ устройств на окружающих, снизит риск отравлений и пагубных последствий для здоровья в первую очередь для несовершеннолетнего населения.

Влияние сна на успеваемость учеников классов РАН г. Красноярск

Меркулова Д.А.¹, Ухова Д.М.¹, Селиванов К.Д.¹, Римацкая Н.В.², Смольникова М.В.³

1 – МАОУ Гимназия № 13 «Академ», Красноярск, Россия

2 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

3 – НИИ МПС ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

dasamandarin27@gmail.com

Сну присущи такие функции как: естественная перезагрузка всего тела, увиливание защиты от бактерий и вирусов, улучшение памяти, запуск метаболизма, нормализация гормонального фона и другие. Качественный сон крайне необходим нашему организму, и сильно влияет на состояние человека, в особенности школьника. Нарушения сна часто встречаются у подростков школьного возраста. Одной из причин этого является рассогласование между социальной и биологической активностью школьников. Известно, что у подростков с поздним типом суточного ритма (хронотипом) успеваемость ниже. Целью работы: оценка взаимосвязи качества и других особенностей сна и академической успеваемости школьников классов РАН г. Красноярск.

Материалы и методы. В исследование были включены 69 участников в возрасте от 12 до 17 лет (средний возраст $14,85 \pm 1,05$), учеников 8-10 классов проживающих в г. Красноярск. Для опроса использовали Google – формы для оценки основных параметров учащихся, их успеваемости и параметров сна: рост, вес, возраст (для определения хронотипа); средний бал успеваемости, физические и умственные нагрузки, время отхода ко сну и время пробуждения. Для эксперимента и наблюдения использовали «умные» часы – пульс, и другие параметры, видеокамера для исследования дневного сна. Для исследования дневного сна и его качества был проведен модельный эксперимент в мебельном салоне. Участие принимали 2 ученика 8 РАН класса: Костылева Дарья и Панько Тимофей, они в течение часа спали под наблюдением камер в мебельном салоне, видеосюжеты осматривали, и в результате оценивали фазы сна по движениям зрачка.

Результаты.

Анализ ночного сна, показал, что после 22.00 ложатся спать 92,0% мальчиков и 96,0% девочек; ночной сон продолжительностью менее 7 ч отмечают 7,7% мальчиков и 25% девочек, а субъективно недостаточную продолжительность сна отмечают 38% мальчиков и 51% девочек. При этом средний балл успеваемости у мальчиков $4,14 \pm 0,43$ при среднем количестве часов сна $7,73 \pm 0,43$, а у девочек $4,40 \pm 0,43$ при среднем количестве сна $7,73 \pm 0,97$.

В результате исследования дневного сна было показано, что в данной возрастной категории его наличие не влияет на успеваемость. Участники модельного эксперимента наглядно увидели, как меняется мимика лица при изменении фазы сна. По данным видео можно сделать вывод, что сон у Тимофея был спокойный, т.к. его зрачки двигались в

ШД-11

среднем темпе, и у него сменилось 2 фазы быстро сна. У Дарьи сон был беспокойный и фаза быстро сна сменилась трижды.

Также были исследованы хронотипы, 80% участников исследования относятся к «голуби» — слабый ранний и нормальный подъём, это тип имеет наибольшее соответствие к современным социальным условиям. Многие из опрошенных вынужденно встают в ранний промежуток времени, поэтому соответствуют хронотипу «голубь». Для точного определения хронотипов, необходимо пронаблюдать подъем и отход ко сну во время каникулярного времени.

В результате исследования было показано, что успеваемость зависит от количества часов ночного сна, чем больше часов школьник спит, тем лучше оценки.

Морфологическое состояние слизистой оболочки полости рта при использовании зубной пасты

Талантаева А.¹, Перетятыко О.В.², Мельникова А.А.³, Смольникова М.В.²

1 – МАОУ "Гимназия №13 "Академ", Красноярск, Россия

2 – НИИ МПС ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

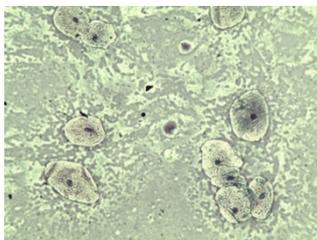
3 – Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

nastyas77777@gmail.com

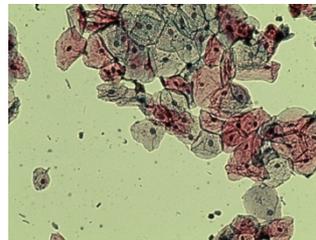
Здоровье полости рта зависит от качественного ухода. Буккальный эпителий обладает большой информативностью в оценке состояния полости рта. В настоящее время производители предлагают большое количество зубных паст разнообразных по составу, свойствам и оказываемому действию. В нашем исследовании мы выдвинули гипотезу, что зубная паста оказывает воздействие на морфологическое состояние слизистой оболочки полости рта. Таким образом, целью работы явилось сравнить морфологическое состояние слизистой оболочки полости рта до и после использования зубной пасты.

Материалы и методы. Объектом исследования являлся буккальный эпителий, собранный из полости рта. Были исследовали зубные пасты с различным составом и стоимостью («Лесной бальзам», «SILCAMED», «Aquafresh»). Основным методом исследования был выбран метод жидкостной цитологии с окраской по Романовскому-Гимза (для оценки клеточного состава), Папаниколау (для оценки степени зрелости эпителия) и Граму (для выявления микрофлоры) с визуализацией в световом микроскопе и оценкой количества клеточных элементов в полях зрения при увеличении в 100 раз и 1000 - при оценке микрофлоры.

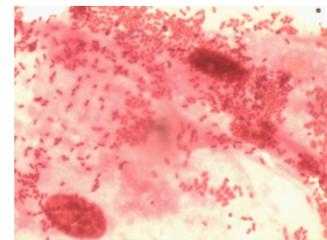
Результаты. В результате нашего исследования мы оценили морфологический состав слизистой оболочки полости рта и установили, что количество слизи (голубой фон препарата), лейкоцитов, незрелых клеток буккального эпителия (окрашивание в оттенки зеленого) и обсемененность бактериями Грам (-) выражено больше до использования зубной пасты (Рис. 1).



а)



б)



в)

Рис. 1.. Цитопрепарат буккального эпителия до использования зубной пасты:

а) увеличение $\times 100$. Окраска Романовский-Гимза; б) увеличение $\times 100$. Окраска Папаниколау;
в) увеличениех $\times 1000$. Окраска по Граму.

ШД-12

После использования зубной пасты различных производителей было отмечено снижение количества слизи, лейкоцитов и количества незрелых эпителиоцитов слизистой оболочки полости рта.

Таким образом, можно заключить, что микроскопическое строение буккального эпителия отличается до и после использования зубной пасты, а все испытываемые образцы оказывают одинаковое противовоспалительное и очищающее воздействие на морфологическое строение слизистой оболочки полости рта вне зависимости от своего состава и стоимости.

ШД-13

Питьевая вода в рационе ученика средней школы

Зуевский Е.М.¹, Калинина Е.А.¹, Проскурдин Б. Д.¹, Копылова К.В.², Смольникова М.В.²

1 – МАОУ "Гимназия №13 "Академ", Красноярск, Россия

2 – НИИ МПС ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

prostomailzxc@mail.ru

Ученики средней школы находятся в возрастном периоде от 11 до 16 лет. В данном возрасте необходимо достаточное поступление минеральных солей для обеспечения нормального развития скелета и обмена веществ. Помимо продуктов питания источником минеральных элементов в рационе является питьевая вода. Однако стремительно растущие потребности населения и возрастающее количество промышленных производств способствуют загрязнению окружающей среды. Перенос химических соединений в питьевую воду вызывает большую озабоченность в связи с потенциальными рисками для здоровья. Целью работы является оценка безопасности питьевой воды, употребляемой учениками средней школы Гимназии №13 "Академ". Для достижения этой цели были поставлены задачи: а) разработать, провести и проанализировать результаты опроса об употреблении питьевой воды среди учеников средней школы; б) оценить безопасность выявленных по результатам опроса источников питьевой воды с помощью биолюминесцентного метода.

В качестве тест-объекта была использована биферментная система светящихся бактерий НАДН: ФМН-оксидоредуктаза и люцифераза (R + L) в иммобилизованном виде в составе реагента «Энзимолюм». Анализ изменений активности ферментов в присутствии и отсутствие анализируемых веществ проводили оптическим методом с помощью люминометра LumiShot.

Для выявления наиболее популярных источников питьевой воды среди учеников средней школы был проведен социологический опрос, в котором приняли участие 32 человека. Среди опрошенных 42% не берут с собой воду из дома для употребления в течение дня, а пользуются водой из питьевого источника в школе. В связи с этим был проведен анализ влияния на систему светящихся бактерий и образца школьной питьевой воды (рисунок 1).

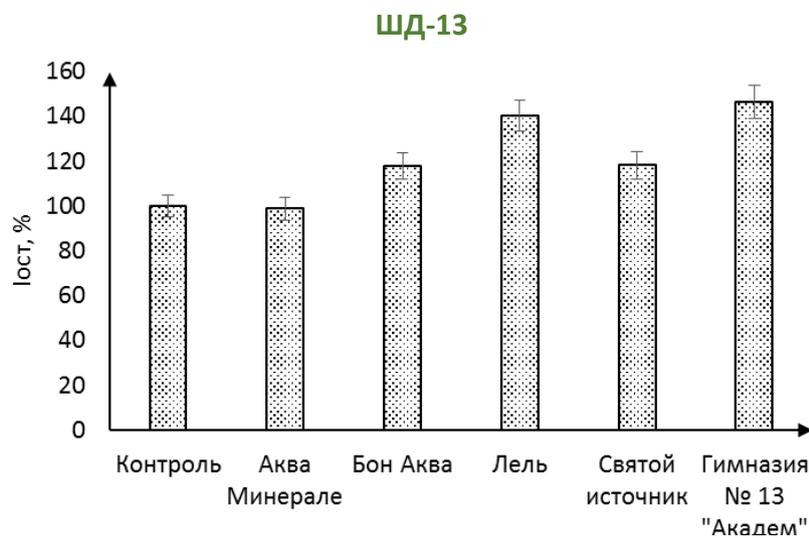


Рис. 1. Остаточная интенсивность свечения биолуминесцентной тест-системы в присутствии образцов питьевой воды.

Таким образом, из данных на рисунке видно, что образцы «Аква Минерале», «Бон Аква» и «Святой источник» являются условно безопасными. При этом образец воды из питьевого источника школы и «Лель» стимулируют свечение ферментной системы более чем на 20% процентов и не могут считаться условно безопасными для употребления.

Сферы из оксида кремния

Иконникова Д.Е.¹, Лукьяненко А.В.²

¹ – ФМШ СФУ, Красноярск, Россия

² – Институт физики им. Л.В. Куренского СО РАН, Красноярск, Россия

darya.ikonnikova.06@bk.ru

Сферы из оксида кремния применяются в фотонике. Актуальность работы заключается в том, что частицы для применения в опалах должны быть монодисперсными (для образования крупных упорядоченных кристаллов), быть стабильными и относительно просто синтезироваться.

Целью работы является определение факторов, влияющих на технологию создания монодисперсных сфер из кремнезема.

За основу был взят процесс получения частиц из статьи Гимире П. и соавт. [¹]. На первом этапе синтеза дистиллированная вода, TEOS, аммиак и этанол заливаются в стеклянный стакан, который потом устанавливался на магнитную мешалку. Прибор, состоящий из двух деталей: электродвигателя и магнитных элементов. В начале синтеза идёт процесс полимеризации, в результате которого получается суспензия сфер кремнезема в дистиллированной воде. По цвету и плотности получившаяся система напоминает молоко. Процесс полимеризации занял 24 часа.

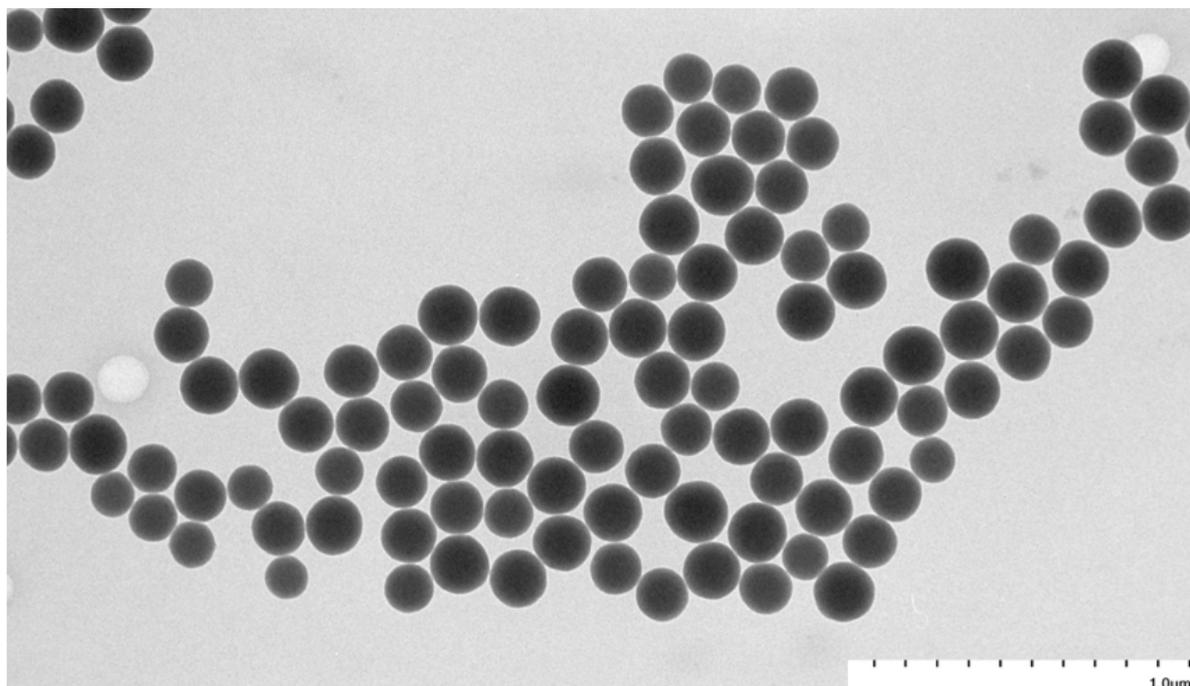


Рис. 1. Изображение просвечивающей электронной микроскопии полученных сфер кремнезема.

На втором этапе стояла задача отфильтровать частицы с помощью микроцентрифуги. Выбрав на микропипетке Eppendorf нужный объем, раствор был перелит по маленьким пробиркам Эппендорфа. Чтобы частицы осели на дно потребовалось 15 минут.

ШД-14

В работе были подсчитаны частицы со средним диаметром, отклонением и дисперсностью.

Во-первых, с помощью программы ImageJ и пакета Excel посчитан диаметр по формуле (1).

$$d = \sqrt{\frac{4S}{\pi}} \quad (1)$$

где d — диаметр сферы;

S — площадь проекции сферы (круга).

По формуле (2) был рассчитан средний диаметр, который равен $143,18 \pm 12,54$ нм.

$$d_{\text{cp}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad (2)$$

где d_{cp} — средний диаметр сферы;

n — количество диаметров.

Во-вторых, сначала было найдено отклонение от каждого диаметра (12,54 нм), возведя полученные значения в квадрат, рассчитано их среднее арифметическое. Тем самым вычислена дисперсность частиц, которая равна 172, 43.

Получение сфер кремнезёма не лишено трудностей. Размер частиц также зависит от многих параметров синтеза. Основными считаются температура эмульсии, при которой добавляют инициатор, концентрация компонентов синтеза, их взаимная растворимость и вязкость дисперсионной среды.

Литература:

[1] Гимире П. П., Яронец М. Возрождение метода Штебера для синтеза коллоидных частиц: новые разработки и возможности // Журнал науки о коллоидах и интерфейсах. – 2021. – Т. 584. – С. 838-865.

ШД-15

Компьютерная симуляция взаимодействия частиц света с электронами атома

Юдасин Л.А.¹

1 – МБОУ СОШ №10, Красноярск, Россия

levudasin@gmail.com

Часто какой-либо эксперимент сложно провести в реальности. В таких случаях используется компьютерная симуляция этого эксперимента [1, 2].

В данном проекте предлагается компьютерная симуляция, направленная на изучение взаимодействия фотона с электронной оболочкой атома.

Программа составлялась на движке *Unity3D* с использованием языка программирования *C#*. Она позволяет моделировать атомы с различными зарядами ядра и электронные оболочки разной формы (форма электронной оболочки зависит от квантовых чисел электрона [3] и описывается волновой функцией [4, 5, 6], с которой и работает программа). Однако взаимодействие с фотоном пока моделируется только для атома водорода.

После взаимодействия атома с фотоном состояние электрона меняется согласно правилам отбора, которые записаны в программу через условные операторы.

Также атом может излучить обратно поглощённый фотон. Излучение в программе реализовано как процесс, обратный поглощению (состояние электрона снова изменяется согласно правилам отбора).

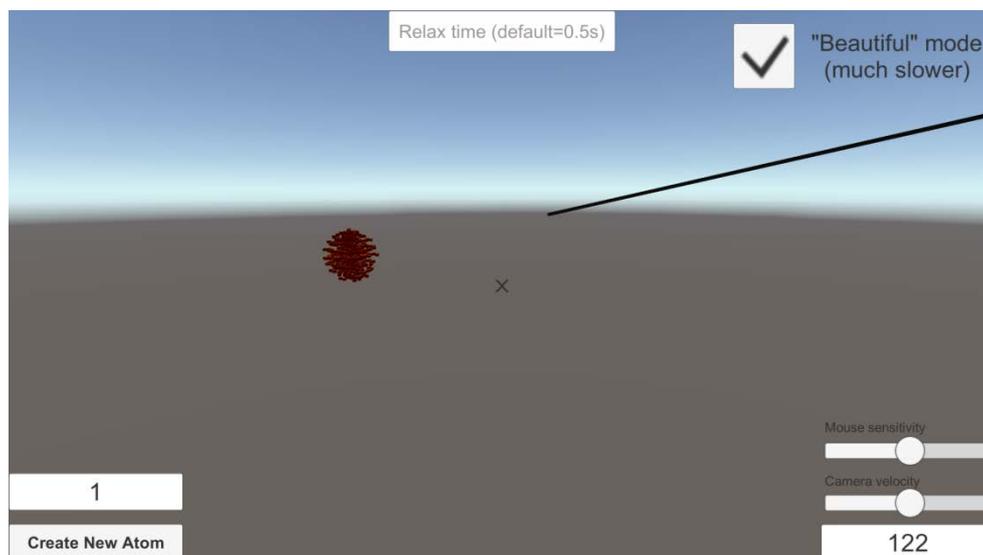


Рис. 1. Интерфейс программы, пример работы – атом водорода и фотон длиной волны 122 нм (изображается чёрным, т.к. не принадлежит видимому диапазону)

Благодарности: Проект выполнен при поддержке Краевого фонда науки. Автор выражает благодарность научному руководителю к.ф.-м.н. ФИЦ КНЦ СО РАН Морячкову Роману Владимировичу.

Литература:

[1] Молекулярное моделирование [Электронный ресурс]. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Молекулярное_моделирование.

ШД-15

- [2] Симуляция (наглядная модель) межатомных сил от университета Колорадо в Боулдере [Электронный ресурс]. URL: https://phet.colorado.edu/sims/html/atomic-interactions/latest/atomic-interactions_en.html.
- [3] Статья о квантовых числах электрона [Электронный ресурс]. URL: <https://chemistry.ru/course/content/chapter2/section/paragraph2/theory.html#.YHhU4egzY2w>.
- [4] Статья о волновой функции [Электронный ресурс]. URL: <http://nuclphys.sinp.msu.ru/spargalka/a03.htm>.
- [5] Материалы МФТИ о центральном поле [Электронный ресурс]. URL: https://mipt.ru/education/chair/theoretical_physics/upload/1d5/centr-arpe0hsklk7.pdf.
- [6] Дмитриев И. С. Электрон глазами химика: учебник. - Л.: Химия, 1986. - 228 с.

Нахождение распределения наночастиц золота по размеру

Жвания Арсений Имедавич

МБОУ СОШ № 10 с углубленным изучением отдельных предметов

им. академика Ю. А. Овчинникова

Наночастицы металлов, в том числе золотые, считаются учёными уникальными, что связано с их перспективностью применительно к медицине и биологии для лечения и диагностики опухолей и других заболеваний, направленной доставки лекарств, для создания сенсоров. Явлением, благодаря которому наночастицы металлов используются для создания оптических сенсоров, является поверхностный (локализованный) плазмонный резонанс.

Целью работы было нахождение распределения частиц золота по размеру. Для исследования мы использовали ПЭМ-изображения наночастиц золота, полученных цитратным методом (методом Туркевича), всего было проанализировано 136 наночастиц золота.

Наибольшее количество из проанализированных наночастиц золота имеют площади в полуинтервале (196;291], а наименьшее – в (671;766] nm^2 . Вторую и третью позицию занимают частицы площадью, \sim до 100 nm^2 больше нижней границы первого полуинтервала и \sim на 100 nm^2 меньше соответственно.

Количество наночастиц по радиусу, вычисланному по формуле радиуса круга, составляют наибольшее количество в полуинтервале (8;9], наименьшее – (14;16] нм. Средний радиус - $10,07 \pm 1,76$ нм, что видно на рис.1. Примерно равное количество наночастиц находится в полуинтервале (10;11] нм (по радиусу).

Была замечена тенденция, что наночастицы распределились по размерам больше меньшего, но меньше большего (то есть средний) по своему количеству в приведённых ранее интервалах, это на практике подтверждает закон нормального распределения.

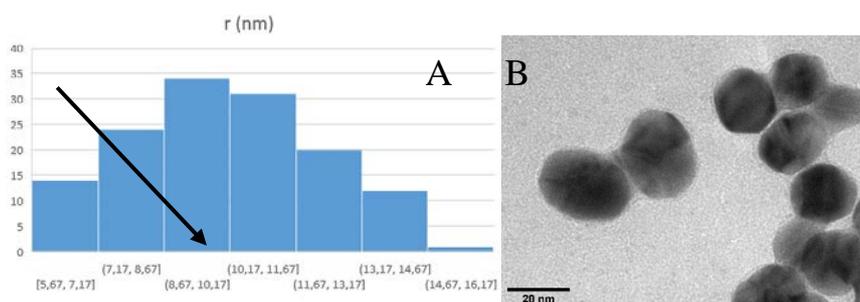


Рис. 1. А – Распределение частиц по радиусу; В – ПЭМ-изображение наночастиц золота.

Литература:

- [1] Щербаков А. Б., Иванов В. К. Практикум по наноматериалам и нанотехнологиям // М.: Издательство Московского Университета. – 2019.
- [2] Qi Jin, Chenjie Zhang, Jing Zhang, Yaxian Yuan,*Minmin Xu and Jianlin Yao. In situ construction of polymer-encapsulated Au nanoparticle dimers based on a C–C coupling reaction. RSC Advances, 2017.
- [3] Д. В. Сотников, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев. Детекция межмолекулярных взаимодействий, основанная на регистрации поверхностного плазмонного резонанса. Успехи биологической химии, т. 55, 2015, с. 391–420

Содержание

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ.....	5
Носков А.С. Перспективы и задачи развития нефте(газо)химии в России.....	6
Белкова Н.В. Разнообразие механизмов реакций (де)гидрирования, катализируемых бифункциональными системами на основе переходных металлов	7
Ростовщикова Т.Н. Организация наночастиц на поверхности носителя как фактор управления каталитическими свойствами	9
<u>Бухтияров А.В., Стахеев А.Ю., Бухтияров В.И.</u> Адсорбционно-индуцированная сегрегация как способ управления составом поверхности и свойствами биметаллических катализаторов	10
Лазарев М.А. Путь от науки к инновационному производству.....	12
Марченко Р.А. Глубокая переработка растительного сырья	13
Тарабанько В.Е. Массоперенос в процессах парциального окисления лигнинов в ценные химические продукты ...	15
<u>Степанова Л.Н., Лавренов А.В.</u> Современный уровень промышленных и перспективных катализаторов гидрирования фурфурола	17
<u>Маляр Ю.Н.</u> Древесные гемицеллюлозы — перспективные биоактивные полимеры и матрицы.....	18
Степанов А.Г. ЯМР спектроскопия твердого тела в исследованиях активации и превращения малых алканов на металл-модифицированных цеолитах.....	20
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ.....	22
<u>Бородина О.А.^{1,2}, Елецкий П.М.^{1,2}, Лебедева М.В.^{1,2}, Мозылева М.А.^{1,2}</u> Получение активированных углей из скорлупы кедрового ореха для электродов суперконденсаторов на неводных электролитах	23
<u>Черенков И.А., Медведева Т.Б., Лукоянов И.А., Панченко В.Н., Тимофеева М.Н., Громов Н.В., Пармон В.Н.</u> Получение муравьиной кислоты из Мискантуса Сибирского методом одностадийного гидролиза-окисления в присутствии растворимых бифункциональных Mo-V-P катализаторов.....	25
<u>Черепанова К.С., Медведева Т.Б., Жужгов А.В., Громов Н.В., Пармон В.Н.</u> Получение 5-гидроксиметилфурфурола из целлюлозы, выделенной из Мискантуса Сорановского, в присутствии серосодержащих циркониевых катализаторов	27

Киреев Г.А.

Изомеризация ксилолов в присутствии цеолитсодержащих катализаторов, синтезированных с использованием различных типов связующих 29

Каплин И.Ю., Городнова А.В., Ужуев И.К., Локтева Е.С., Маслаков К.И., Голубина Е.В.

Катализаторы $\text{CrO}_x\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ для неокислительного дегидрирования пропана: влияние различных методов синтеза и природы прекурсора циркония 31

Милюшина А.С., Мыркина Д.А., Чесноков В.В.

Гидрокрекинг гудрона в присутствии муравьиной кислоты и углеродных нановолокон 33

Четырин И.А., Бухтияров А.В., Панафидин М.А., Просвирин И.П., Смирнова Н.С., Машковский И.С., Стахеев А.Ю., Зубавичус Я.В., Бухтияров В.И.

Изучение эффекта СО-индуцированной сегрегации как инструмента контроля состава поверхности и каталитических свойств $\text{Pd-Ag/Al}_2\text{O}_3$ катализаторов 35

Левданский А.В., Казаченко А.С., Кондрасенко А.А.

Изучение этаноллигнина коры кедр сибирского методом 2D ЯМР 37

Ревякин М.Е., Казаков М.О., Пахарукова В.П., Климов О.В., Носков А.С.

Исследование влияния условий приготовления связующего на физико-химические и каталитические свойства NiW цеолитсодержащих катализаторов гидрокрекинга 39

Орлов Т.С., Суслов Д.С., Быков М.В., Пахомова М.В., Абрамов З.Д.

Каталитические свойства систем на основе катионных η^5 -циклопентадиенильных комплексов палладия(II) с фосфорорганическими лигандами в аддитивной полимеризации норборнена 41

Щербакова-Санду М.П., Батулин В.С.

Изучение локального окружения палладий-висмутовых катализаторов, используемых для процесса окисления глюкозы 43

Сучкова А.В., Суслов Д.С., Быков М.В., Абрамов З.Д., Ершукова К.Н., Бородин Т.Н.

Исследование структурных особенностей, спектральных и каталитических свойств комплексов никеля с оксадитиоэфирными лигандами 45

Ковалевская К.С., Кукушкин Р.Г., Заикина О.О., Яковлев В.А.

Особенности приготовления Ni-Mo/ZSM-23 катализаторов для процесса гидропереработки смеси жирных кислот с получением изо-алканов 47

Корешкова Д.А., Симакова И.Л.

Исследование влияния добавки связующего бентонита на свойства Ni катализатора в каскадном синтезе ментола 49

Макова А.С., Зубкова Е.Ю., Тимофеева М.Н., Кустов Л.М., Тер-Акопян М.Н., Пестряк И.В.

Получение цеолита микроволновым способом для реакции циклоконденсации 1,2-фенилендиамина с ацетоном 51

Городнова А.В., Каплин И.Ю., Локтева Е.С., Исайкина О.Я., Маслаков К.И., Голубина Е.В.

Катализаторы $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ в неокислительном дегидрировании пропана: влияние введения CeO_2 на каталитические свойства 53

Зорина А.А., Каплин И.Ю., Маслаков К.И., Камаев А.О., Локтева Е.С.

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ на оксидных катализаторах $\text{Ni/CeO}_2\text{-SnO}_2$: влияние природы темплата и способа введения никеля 55

<u>Землянский П.В.</u> Микроволновый синтез оксидных катализаторов очистки сточных вод от фенола	57
<u>Корнаухова Т.А.,</u> Скрипов Н.И., Стеренчук Т.П., Миленская Е.А., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К. Модифицирующее действие фосфора на свойства палладиевых катализаторов получения пероксида водорода	58
<u>Коваленко С.А.,</u> Осипова Е.С., Гуляева, Е.С., Филиппов О.А., Белкова Н.В., Шубина Е.С. Карбонилсодержащие гидриды марганца(II): реакционная способность и каталитическая активность	60
<u>Квиткина А.К.</u> Влияние минеральных форм азота и иллита на преобразование основных компонентов растительных субстратов	62
<u>Бережная Я. Д.,</u> Казаченко А. С. Модификация агарозы сульфаминовой кислотой	64
<u>Боровкова В.С.,</u> Маляр Ю.Н., Казаченко А.С., Дрозд Н.Н. Экстракционная каталитическая переработка древесины лиственницы <i>Larix sibirica</i> с получением функциональных водорастворимых полисахаридов	66
<u>Зайцева Ю.Н.,</u> Быкова М.Е. Синтез катализатора Mo/SBA-15 и его исследование в процессе каталитического окисления гемицеллюлозы древесины осины	68
<u>Голубков В.А.,</u> Зайцева Ю.Н., Сычев В.В., Кирик С.Д., Новикова С.А., Еремина А.О., Таран О.П. Рутениевые катализаторы на силикате SBA-15, модифицированном оксидами циркония и ниобия, для процесса гидрирования ксилозы	70
<u>Гулевич С.А.,</u> Щербакова-Санду М.П. Катализаторы xPd-yBi/Al ₂ O ₃ для эффективного окисления глюкозы в глюконовую кислоту	72
<u>Богданов И.А.,</u> Алтынов А.А., Соснина Д.В. Получение компонентов моторных топлив из растительных масел в процессах гидрооблагораживания.....	74
<u>Ионин В.А.,</u> Таран О.П. Экстракционно-каталитическая переработка коры сосны с получением твердых пен.....	76
<u>Мирошникова А.В.,</u> Сычев В.В., Казаченко А.С. Восстановительное каталитическое фракционирование костры льна в присутствии биметаллических RuNi катализаторов.....	78
<u>Кокорина Ю.С.,</u> Богданов И.А., Алтынов А.А., Соснина Д.В. Получение углеводов топливного ряда из растительного масла.....	79
<u>Муянов К.Д.,</u> Дубинин Ю.В., Языков Н.А., Яковлев В.А. Исследование процесса термокatalитической переработки биомассы в реакторе кипящего слоя	81
<u>Сумина А.А.,</u> Селищева С.А., Ермаков Д.Ю., Булавченко О.А., Герасимов Е.Ю., Сараев А.А., Яковлев В.А. Исследование высокопроцентных NiCu-содержащих катализаторов гидрооблагораживания фурфурола	83

<u>Сычев В.В.,</u> Мирошникова А.В., Казаченко А.С., Таран О.П., Тарабанько В.Е. Наноразмерные Ru/C катализаторы для процессов переработки компонентов растительной биомассы в ценные химические продукты.....	86
<u>Ли Сяоминь,</u> Мирошникова А.В., Сычев В.В., Казаченко А.С. Гидрирование древесины березы в присутствии Ni-содержащих катализаторов, нанесенных на HfO ₂	88
<u>Зимонин Д.В.,</u> Бурмакина Г.В., Сычев В.В., Верпекин В.В. Изучение процесса электрохимического восстановления левулиновой кислоты до γ-валеролактона и валериановой кислоты на различных электродах материалах.....	89
<u>Зосько Н.А.,</u> Кенова Т.А., Пятнов М.В., Таран О.П. Синтез и фотоэлектрокаталитическая активность фотоннокристаллических TiO ₂ нанотрубок.....	91
<u>Соснина Д.В.,</u> Богданов И.А., Алтынов А.А., Киргина М.В. Вовлечение возобновляемого сырья в процесс получения компонентов моторных топлив на цеолитном катализаторе	92
<u>Тимофеев К.Л.,</u> Мориллов Д.П., Харламова Т.С., Водянкина О.В. Влияние окислительно-восстановительной природы носителя на каталитические свойства нанесенных PdAu катализаторов окисления 5-гидроксиметилфурфурола.....	94
<u>Троцкий Ю.А.,</u> Скрипников А.М., Сычев В.В., Таран О.П. Твердые кислотные ZrO ₂ -SBA-15 катализаторы гидролиза арабиногалактана	96
<u>Шаер Я.Р.,</u> Новикова С.А. Синтез бифункционального катализатора ZrO ₂ на основе SBA-15, исследование его свойств и испытание в реакции получения муравьиной кислоты из гемицеллюлозы древесины осины	98
<u>Шашкина С.С.,</u> Евстафьев С.Н. Делигнификация соломы пшеницы в среде глубокого эвтектического растворителя.....	101
<u>Капаева С.Н.,</u> Корниенко Г.В., Таран О.П. Непрямое электрокаталитическое окисление крахмала в водных электролитах.....	102
<u>Кюннап Н.В.,</u> Бодрикова Е.Р., Титов Е.Ю. Оптимизация условий окислительного обессеривания бункерного топлива на углеродных катализаторах.....	104
<u>Ларина С.О.,</u> Сапунов В.Н. Переэтерификация МЭЖК продуктами ацетализации глицерина как способ получения моноглицеридов.....	106
<u>Капустин Р.В.,</u> Агрба А.И. Высокоселективная переработка природного газа в ацетилен в СВЧ-плазме	108
<u>Громов Н.В.,</u> Медведева Т.Б., Черепанова К.С., Огородникова О.Л., Пархомчук Е.В., Исупова Л.А., Таран О.П., Пармон В.Н. Получение 5-гидроксиметилфурфурола из углеводсодержащего сырья в присутствии твердых каталитических систем.....	110

<u>Перебейнос А.А.</u> , Гуровский В.В., Яценко Д.А., Мищенко Т.И., Громов Н.В. Исследование процесса глубокого каталитического пероксидного окисления фенола в водной среде в присутствии катализаторов на основе оксидов металлов $MeFe_2O_4$ (Me – Cu, Mn, Mg, Co, Zn) и целлюлозы	112
<u>Медведева Т.Б.</u> , Громов Н.В., Черенков И.А., Лукоянов И.А., Панченко В.Н., Тимофеева М.Н., Пармон В.Н. Синтез МК из углеводсодержащего сырья в присутствии бифункциональных Mo-V-P твердых и мицеллярных каталитических систем.....	113
ШКОЛЬНЫЕ ДОКЛАДЫ	114
Берш Д.А., Продайвода М.В. Каталитическое фракционирование растительных отходов. Сравнение химического состава получаемых продуктов.....	115
Гельфанова Анастасия Геннадьевна Разработка методики идентификации ионов тяжелых металлов в речной воде	117
<u>Карамалла Н.М.</u> , Голубков В.А. Модификация лигнина реакцией азосочетания для получения солнцезащитных средств для кожи	119
Лебедева С.Д. Получение наночастиц из этаноллигнинов и изучение их свойств	121
<u>Пахомова К.А.</u> , Боровкова В.С. Выделение и исследование гемицеллюлоз листьев малины, полученных методом окислительной делигнификации	123
Рыжова А.А., <u>Колыбзева В.Н.</u> , Голубков В.А. Способ нейтрализации отходов, хранящихся в картах-накопителях Байкальского ЦБК, путём захоронения бентонитовой глиной	125
<u>Сиделева А.Р.</u> , <u>Смолянец Д.Д.</u> , Голубков В.А. Исследование промышленно добываемых бентонитовых глин Республики Хакасия	127
<u>Куц Сергей Алексеевич</u> , Новоселов Степан Максимович Изучение влияния механо-химической обработки на строение композитного материала на основе лиственницы методом ИК-спектроскопии	129
<u>Богряцова З.Э.</u> , Качанова И.В., Лоренц А.Е., Мельникова А.А., Смольникова М.В. Комплексная оценка загрязнения снегового покрова урбанизированной территории г. Красноярск	131
<u>Клейн М.А.</u> , Давыдова Н.Д., Ермакова Л.С., Шашкина Е.В., Носков Е.А., Копылова К.В., Смольникова М.В. Взаимосвязь личностных особенностей подростков с использованием электронных устройств для курения	133
<u>Меркулова Д.А.</u> , Ухова Д.М., Селиванов К.Д., Римацкая Н.В., Смольникова М.В. Влияние сна на успеваемость учеников классов РАН г. Красноярск.....	135
<u>Талантаева А.</u> , Перетяцько О.В., Мельникова А.А., Смольникова М.В. Морфологическое состояние слизистой оболочки полости рта при использовании зубной пасты	137

<u>Зуевский Е.М., Калинина Е.А., Проскурдин Б. Д., Копылова К.В., Смольникова М.В.</u>	
Питьевая вода в рационе ученика средней школы.....	139
<u>Иконникова Д.Е., Лукьяненко А.В.</u>	
Сферы из оксида кремния	141
<u>Юдасин Л.А.</u>	
Компьютерная симуляция взаимодействия частиц света с электронами атома	143
Жвания Арсений Имедавич	
Нахождение распределения наночастиц золота по размеру	145
Содержание.....	146

Научное издание

**НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ
УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И БИОМАССЫ**

Седьмая школа молодых учёных
2-6 октября, 2023 г., Красноярск, Россия

Сборник тезисов

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

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

Составитель: Суворова М.С.
Компьютерная обработка: Суворова М.С., Макаренко Д.А.
Обложка: Иммен А.Р.

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: <http://conf.nsc.ru/sconf-2023/ru/>

Издательский отдел Института катализа СО РАН

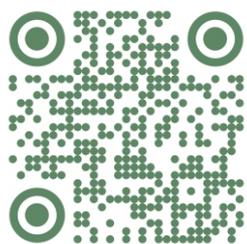
E-mail: pub@catalysis.ru Тел. (383) 326-97-15

Объём: 7,9 Мб. Подписано к размещению: 28.09.2023

Адрес размещения: <http://conf.nsc.ru/sconf-2023/ru/>

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

ISBN 978-5-906376-51-0



Сайт школы