

Сборник тезисов научной школы молодых ученых
1 - 2 октября 2019, Томск

Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики



Российский
научный
фонд



Национальный исследовательский Томский государственный университет

Новые катализаторы и каталитические процессы
для решения задач экологически чистой и
ресурсосберегающей энергетики

Сборник тезисов научной школы молодых ученых

1 – 2 октября 2019

Томск 2019

УДК 544.47/544.72+661.7

ББК 24.54

Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики [Электронный ресурс]: сборник тезисов научной школы молодых ученых. Россия, Томск, 1 – 2 октября 2019 г. / под ред. О.В. Водянкиной – Томск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2019. – 44 с. – URL: nccp.tsu.ru

Сборник содержит тезисы пленарных лекций и постерных докладов научной школы молодых ученых «Новые катализаторы и каталитические процессы для решения задач экологически чистой и ресурсосберегающей энергетики». Тезисы представлены на русском и английском языках. Сборник будет интересен студентам, аспирантам и ученым, занимающимся исследованиями в области катализа, физической химии и ресурсосберегающей энергетики.

Школа проводится при поддержке Российского Научного Фонда на основании соглашения №19-73-30026 от 29.04.2019.

УДК 544.47/544.72+661.7

ББК 24.54

Редакционная коллегия

О.В. Водянкина, д.х.н., профессор

В.П. Тугульдурова, КФКХ ХФ ТГУ

Ю.А. Белик, КФКХ ХФ ТГУ

Председатель:

О.В. Водянкина д.х.н., профессор, зав. кафедрой физической и коллоидной химии ХФ

Члены организационного комитета:

В.А. Светличный	к.ф.-м.н., зав. лабораторией новых материалов и перспективных технологий СФТИ
Т.С. Харламова	к.х.н., доцент каф. физической и коллоидной химии ХФ
Н.В. Дорофеева	к.х.н., ст. преподаватель каф. физической и коллоидной химии ХФ
А.С. Савельева	к.х.н., с.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
М.А. Салаев	к.х.н., с.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
В.П. Тугульдурова	м.н.с. лаборатории органического синтеза научного управления
М.В. Грабченко	м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
О.Ю. Водорезова	м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
Д.Ю. Савенко	м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
Т.А. Бугрова	м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
С. Тен	м.н.с. лаборатории каталитических исследований ХФ
Ю.А. Белик	лаборант-исследователь лаборатории каталитических исследований ХФ
А.В. Котов	лаборант-исследователь лаборатории каталитических исследований ХФ
Е.В. Романова	инженер-исследователь Центра коллективного пользования сорбционных и каталитических исследований научного управления
Т.В. Едгулова	инженер лаборатории каталитических исследований ХФ

Оглавление

Пленарные лекции	8
Co ₃ O ₄ and Co ₃ O ₄ -CeO ₂ mixed oxides for VOC, methane and soot oxidation.....	9
Catalytic processes of biofuels transformation into syngas and hydrogen: fundamental problems of nanocomposite active components design, kinetics and reaction mechanism, operation parameters of reactors with structured catalysts and oxygen/hydrogen permeation membranes, their mathematical modeling	10
Pd supported on silica doped by TiO ₂ . Methane oxidation activity and SO ₂ tolerance	11
Catalytic Partial Methane Oxidation over supported Ni based samples.....	12
Каталитическая конверсия жидких отходов переработки биомассы в условиях, соответствующих требованиям "зеленой химии"	13
Sustainable selective oxidation of aliphatic alcohols in the liquid phase	14
Мир без нефти: настоящее и будущее	15
Coke-resistant catalysts for dry and steam reforming of methane	16
Фотоактивные нанокомпозитные материалы.....	17
New approaches to the synthesis of semiconductor photocatalysts for the hydrogen evolution under visible light.....	18
Постерные доклады	19
Study of the effect of extra irradiation on the structure, optical and photocatalytic properties of titanium dioxide obtained via pulsed laser ablation in water.....	20
The oxyl mechanism of the H abstraction from methane on the [FeO] ²⁺ unit containing zeolite like species: DFT computation	21
Zinc- and nickel-containing photocatalysts: correlation between photocatalytic activity and photoelectrochemical parameters	22
Thermal analysis and XPS study of perovskite-supported catalysts	23
Влияние источника алюминия на морфологию алюмофосфата AlPO ₄ -11.....	25
Влияние органических добавок на свойства CoMo/МУНТ катализаторов гидроочистки	26
Монолитный диоксид кремния с иерархической пористостью.....	27
Получение каталитически активных сферических агломератов на основе NiO.....	28
Исследование стабильности и каталитической активности перовскита La _{0.5} Ca _{0.5} Mn _{0.5} Co _{0.5} O ₃	29
Высокочастотная безэлектродная плазма водорода как способ активации поверхности сложных ванадатов висмута, допированных ионами железа(III).....	30
Механохимический синтез NiMgAl – СДГ и исследование их свойств в реакции гидрирования фурфурола.....	31
Влияние природы щелочноземельного металла на каталитические свойства катализатора Cu/Me-Al ₂ O ₃ в реакции конденсации ацетона с метанолом	32
Получение водорода, не загрязненного CO _x , разложением аммиака на рутениевых катализаторах, нанесенных на Нафен.....	33
Исследование способа получения чистого водорода методом каталитического разложения смеси пропана и бутана технической.....	34
Влияние способа синтеза и содержания активатора на кислотно-основные свойства оксисульфидного люминофора Gd ₂ O ₂ S:Tb	35

Синтез и исследование катализаторов селективного гидрирования диенов в составе бензина каталитического крекинга.....	36
Разработка катализаторов Ag-CeO ₂ /SBA-15 для восстановления 4-нитрофенола	37
Ni-содержащие оксиды La ₂ O ₃ и Mn ₂ O ₃ как прекурсоры катализаторов углекислотной конверсии метана.....	38
Кинетика восстановления водородом CuO, NiO и CuO-NiO оксидов – модельных катализаторов облагораживания биомассы	39
Влияние температуры обработки сибунита на активность рутениевых катализаторов синтеза аммиака	40
Формирование промежуточных фаз при кристаллизации алюмофосфата AlPO ₄ -11	41
Промотирование катализаторов для получения водорода в реакции автотермического риформинга этанола	42
Алфавитный указатель	44

Пленарные лекции

Все для вашей лаборатории!



Аналитические приборы

- ВЭЖХ и УВЭЖХ Hitachi Chromaster
- Хромато-масс-спектрометры
- Препаративные хроматографы PuriFlash
- Спектрофотометры и спектрофлуориметры

Все для хроматографии

Колонки для ГХ и ВЭЖХ, растворители, сорбенты, виалы, крышки, шприцевые фильтры

Лабораторное оборудование и расходные материалы

- Проточные реакторы, мешалки, насосы, сушильные шкафы, центрифуги, испарители
- Лабораторное стекло и пластик

Реактивы и стандартные образцы

- Реактивы производства Sigma-Aldrich, Merck, ABCR, Alfa-Aesar, ChemPure, Fluorochem, J&K
- Аналитические стандарты Supelco, Dr. Ehrenstorfer
- Фармакопейные стандарты USP, LGC Standarts



Co₃O₄ and Co₃O₄-CeO₂ mixed oxides for VOC, methane and soot oxidation

L. F. Liotta*

Istituto per lo Studio dei Materiali Nanostrutturati (ISMN)-CNR, Palermo, Italy

*leonardafrancesca.liotta@cnr.it

In order to guarantee cleaner air for the environment, exhaust gas emission regulations are getting tighter and tighter all over the world. When traditional catalysts are applied, three times higher noble metal content is required to meet the new severe regulations. In particular, demand for Pd used in automotive catalytic devices, has increased from 15 to 150 tons per year, over the last decade. Considering the relevant cost of precious metals and the easy poisoning by sulphur and in presence of water, the development of alternative and cheaper technologies is urgently required.

Cobalt oxide catalysts have been extensively investigated during the last years as possible substitutes to precious metals for their catalytic properties in several oxidation reactions for VOCs abatement [1] and diesel soot combustion as well [2]. The active behavior of Co-based catalysts, typically as Co₃O₄, is most likely related to high bulk oxygen mobility and the facile formation of highly active oxygen species. Moreover, the role of surface acidity of Co₃O₄ in catalytic oxidation has been recently claimed [1]. All these properties are mainly related to the preparation methods and crystallite size. Doping Co₃O₄ by addition of a second oxide may also affect acid, electronic, redox and structural properties of the resulting system.

Different combinations of Co₃O₄ with various oxides have been proposed, as function of the Co-Ce composition, preparation method and nature of pre-treatments.

In our group, we have explored the combination of Co₃O₄ with CeO₂ to obtain active methane combustion catalysts. Binary oxides of Co₃O₄/CeO₂ with different amount of cobalt oxide were prepared by co-precipitation method. The best methane oxidation activity was attained in correspondence of Co/Ce atomic ratio ~1 [3, 4]. In this sample, the presence of highly dispersed Co₃O₄ particles in good contact with CeO₂ was claimed as the key factor for the improved redox properties and catalytic performances. High lattice oxygen mobility and formation of surface anionic vacancies in such Co₃O₄-CeO₂ system were also relevant to propene and toluene oxidation activity [5, 6].

Recently, we also addressed the use of Co₃O₄-Cu₂O-CeO₂ mixed oxides for diesel soot oxidation.

This work was financially supported by the Université Claude Bernard Lyon 1 and CNRS (PICs program PROXIVOC 2015–2017) and is carried out in the field of the COST Action 17136 (Indoor Air Pollution Network).

References

1. B. de Rivas, R. López-Fonseca, C. Jiménez-González, J. Gutiérrez-Ortiz, *J. Catal.*, **2011**, 281, 88 – 97.
2. V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, *J. Catal.*, **2003**, 220, 424 – 432.
3. L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, A.M. Venezia, G. Deganello, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2006**, 66, 217 – 227.
4. L.F. Liotta, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, *Appl. Catal. B: Environmental*, **2007**, 70, 314 – 322.
5. L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, G. Marci, L. Retailleau, A. Giroir-Fendler, *Appl. Catal. A*, **2008**, 347, 81 – 88.
6. L.F. Liotta, M. Ousmane, G. Di Carlo, G. Pantaleo, G. Deganello, A. Boreave, A. Giroir-Fendler, *Catal. Lett.*, **2009**, 127, 270 – 276.

**Catalytic processes of biofuels transformation into syngas and hydrogen:
fundamental problems of nanocomposite active components design, kinetics and
reaction mechanism, operation parameters of reactors with structured catalysts and
oxygen/hydrogen permeation membranes, their mathematical modeling**

V. A. Sadykov^{1,2*}, N. F. Ereemeev¹, L. N. Bobrova¹, Y. N. Bepalko^{1,2}, A.-C. Roger³

¹Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

²Boriskov Institute of catalysis, Novosibirsk, Russia

³University of Strasbourg, Strasbourg, France

*sadykov@catalysis.ru

Transformation of biofuels into syngas/hydrogen is now one of the most important task in the energy-related fields. Due to a high reactivity of biofuels a heavy coking is observed leading to the catalyst deactivation. To deal with this phenomenon, active components comprised of complex perovskite, fluorite or spinel oxides with a high lattice oxygen mobility (bulk or loaded on mesoporous MgAl₂O₄) promoted by Ni/Co-based alloys were designed and supported on monolithic substrates with a good thermal conductivity to prevent emergence of cool/hot zones deteriorating performance in biofuels steam/autothermal reforming. They were also tested in catalytic membrane reactors producing syngas/H₂ from biofuels conjugated with reagent (oxygen) or products (hydrogen) separation. In this lecture next problems are considered:

1) Atomic-scale factors controlling oxygen mobility and reactivity in these catalysts as revealed by combination of sophisticated structural, spectroscopic and kinetic methods.

2) Effect of the active component composition, specificity of the surface sites and nature of oxidant on mechanism of biofuels transformation into syngas elucidated by transient methods (*in situ* FTIRS, SSITKA, pulse microcalorimetry).

3) Structured catalysts performance in pilot-scale reactors operating on concentrated feeds and its mathematical modeling.

4) Design of asymmetric supported membrane reactors permeable for oxygen or hydrogen with layers of nanocomposite active components on the fuel side, studies of their performance in real feeds and its mathematical modeling.

For optimized active components a high mobility and reactivity of the surface oxygen provides realization of step-wise redox mechanism of biofuels transformation into syngas with the rate determining stage being the rupture of C-C bond in activated fuel molecule.

Optimized structured catalysts provide a high yield of syngas in the intermediate temperature range both in steam and autothermal reforming of biofuels approaching equilibrium and stable performance without coking. Mathematical modeling demonstrated the absence of any heat- and mass-transfer effects.

For catalytic oxygen-permeable membrane reactors a high oxygen flux (up to 15 cm³ O₂/cm²min) was achieved under air/CH₄ (+ CO₂ + biofuel) feeds gradients at ~ 900 °C, providing a high yield of syngas. For hydrogen-permeable membranes at ~ 700 °C complete EtOH conversion in steam reforming and a high hydrogen permeation (≥ 1 ml H₂ cm⁻² min⁻¹) were demonstrated. Membranes remained stable after operation in real feeds without any deterioration of performance or coke deposition.

This work was supported by the Russian Science Foundation (Project 16-13-00112) and Russian -French network GDRI "Catalytic valorization of biomass" (RFBR-CNRS 18-58-16007_a Project).

Pd supported on silica doped by TiO₂. Methane oxidation activity and SO₂ tolerance

G. Pantaleo*

Istituto per lo studio dei materiali nanostrutturati (ISMN-CNR), Palermo, Italy

*giuseppe-pantaleo@cnr.it

Pd-based catalysts are the most active ones for methane oxidation at low temperatures [1, 2]. In several studies it is pointed out that their catalytic activity depends strongly on the nature of the support [1 – 3], on the palladium precursors and on [4] the size of the PdO particles considered as the active phase [1].

Natural gas is considered a suitable alternative fuel because combustion of natural gas produces less greenhouse gas emissions per unit of energy than gasoline or diesel.

In this work titania-modified silica with different weight percentage of TiO₂ were investigated. Test reactions were consecutively performed in order to evaluate the thermal stability and poisoning reversibility. The modification of silica by small amounts of titania improved the catalytic activity on the methane oxidation reaction, with an optimum doping silica with 10 wt.% TiO₂.

In addition, the catalysts containing titania showed a higher tolerance towards SO₂ either adding it as reagent in the feed or after an overnight pretreatment at 350 °C in sulfur containing atmosphere.

The catalysts were characterized by XPS, XRD, FT-IR and BET measurements. According with both structural and surface analysis, the samples containing Si-O-Ti linkages were interpreted as responsible for the enhanced intrinsic activity with respect to PdO on pure SiO₂ or pure TiO₂. The combination of the right quantities of two chemically different oxides like TiO₂ and SiO₂ increases the tolerance of the PdO phase poisoning by SO₂. The preferential interaction of the sulfur molecule with TiO₂ and the easy SO_x desorption from high surface area silica were recognized key factors for the increased sulfur tolerance of the TiO₂-doped catalysts.

This work was supported by the European Community, Network of Excellence (NoE) IDECAT (Integrated Design of Catalytic Nanomaterials for Sustainable Production) and COST D36 action.

References

1. Fujimoto K., Ribeiro F.H., Borja M.A., Iglesia E., *J. Catal.*, **1998**, 179, 431.
2. Yoshida H., Nakajima T., Yazawa Y., Hattori T., *Appl. Catal. B*, **2007**, 71, 70.
3. Shmal M., Souza M.M.V.M., Alegre V.V., Pereira da Silva M.A., Cesar D.V., Perez C.A.C., *Catal. Today*, **2006**, 118, 392.
4. Simplicio L.M.T., Brandao S.T., Sales E.A., Lietti L., Bozon-Verduraz F., *Appl. Catal. B*, **2006**, 63, 9.

Catalytic Partial Methane Oxidation over supported Ni based samples

V. La Parola*

Istituto per lo studio dei materiali nanostrutturati (ISMN-CNR), Palermo, Italy

*valeria.laparola@cnr.it

Methane is the predominant component of natural gas and it is expected to outlast fossil fuel. Besides a direct use of methane as fuel, ways to transform it into high values products are implemented. The most practical way to use methane is to transform it into syngas, a mixture of CO and H₂ at various molar ratios, used as building block for Fischer Tropsch or methanol synthesis [1-2]. The composition of syngas can be varied by using the appropriate reactions: Dry Reforming (DR H₂/CO = 1), Steam Reforming (SR H₂/CO = 3), Catalytic Partial Oxidation (CPO H₂/CO = 2). Industrial plants for the production of syngas are actually based on the reforming processes, which are highly endothermic. However, CPO, which is an exothermic process, has several advantages with respect to the reforming processes. Indeed it is energy and cost effective and allows the use of smaller reactor since it is a much faster reaction.

As follow up of our previous works, we aim to maximize the catalytic and the cost efficiency of a CPO nickel catalyst by supporting NiO and CeO₂ over a high surface area support [3 – 5]. In order to gain a deeper insight on the effects of the supposedly CeO₂ promoter, we compared the CPO behavior of the supported mixed oxide with the behavior of the supported nickel oxide. The results in terms of activity and stability were related to the ability of the nickel particles to activate methane, controlled by electronic interaction with the support and/or with the promoter. The structural properties of the catalysts were investigated by XRD, TPR, and XPS. The catalytic behavior of the catalysts was tested in a methane partial oxidation reaction performed at 1 atm in a temperature range of 400 – 800 °C with different experimental conditions and in a long run at 650 °C. The differences in activity are explained by looking at the different interactions between the Ni nanoparticles and the support found between the two catalysts. The obtained catalysts are stable up to 80 h, without any loss of activity.

This work was supported by The Executive Programme for Cooperation between Italy and India (Prot. No. MAE01054762017).

References

1. Luk H.T., Mondelli C., Ferrè D.C., Stewart J.A., Pèrez-Ramírez J., *Chem. Soc. Rev.*, 46, **2017**, 1358 – 1426.
2. Sikarwar V.S., Zhao M., Fennell P.S., Shah N., Anthony E.J., *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, **2017**, 189 – 248.
3. Pantaleo G., Parola V. La, Deganello F., Caloatizzo P., Bal R., Venezia A.M., *Appl. Catal. B Environmental*, 164, **2017**, 135 – 143.
4. Pantaleo G., Parola V. La, Deganello F., Singha R. K., Bal R., Venezia A. M., *Appl. Catal. B Environmental*, 189 **2016**, 233 – 341.
5. Parola V. La, Pantaleo G., Venezia A.M., *Catalysts*, 8, **2018**, 220 – 233.

Каталитическая конверсия жидких отходов переработки биомассы в условиях, соответствующих требованиям "зеленой химии"

А. Н. Пестряков*

Томский политехнический университет, Томск, Россия

*pestryakov2005@yandex.ru

Селективное окисление спиртов, которые в больших количествах содержатся в продуктах переработки биомассы, в ценные карбонильные и карбоксильные соединения, играет важную роль в тонком органическом синтезе и имеет большое промышленное значение. Традиционно, реакции окисления проводят с использованием стехиометрических окислителей, таких как KMnO_4 , реагент Джонса, пиридин-дихромат и др., которые приводят к образованию большого количества токсичных отходов. В связи с этим, в методах переработки биомассы все большее внимание уделяется гетерогенным катализаторам на основе благородных металлов с возможностью их повторного использования, а также применению экологически чистых и дешевых окислителей, таких как молекулярный кислород или воздух, в мягких условиях, соответствующих требованиям «зеленой химии».

В настоящее время показано, что нанесенные золотые катализаторы в жидкофазном окислении спиртов отличаются высокой активностью, высокой селективностью и лучшей устойчивостью к дезактивации по сравнению с катализаторами на основе Pt и Pd.

В ТПУ было проведено комплексное сравнительное исследование нанозолотых катализаторов, нанесенных на сложные оксиды, включающее в себя изучение структурных, электронных, а также каталитических свойств этих систем в процессах жидкофазного окисления ряда спиртов (фенилэтанол, глицерин и т.д.) и НМФ. Подробно рассмотрено совместное влияние ряда параметров – содержания золота, природы модификатора и атмосферы предварительной обработки – на формирование активной поверхности золотосодержащих катализаторов и, как следствие, на их каталитические характеристики (активность и селективность) в процессе окисления спиртов и НМФ. Определены параметры, позволяющие целенаправленно влиять на активность и селективность золотосодержащих катализаторов в процессе окисления спиртов и НМФ. Была установлена прямая корреляция между каталитической активностью и содержанием $\text{Au}^+(\text{Au}^{\delta+})$ ионов. На основе полученных данных была экспериментально доказана катионная природа активного центра.

Исследовано влияние кислотно-основных свойств носителя на стабилизацию активных центров золота. Показано, что функциональные группы поверхности носителя (Бренстедовские и Льюисовские кислотные и основные центры) выступают не только как инструмент формирования и стабилизации Au^+ центров, но также участвуют в процессе конверсии спирта, в частности, определяют селективность процесса (образование кислоты или эфира).

Sustainable selective oxidation of aliphatic alcohols in the liquid phase

V. Cortés Corberán*

Institute of Catalysis and Petroleum chemistry (ICP), CSIC, Madrid, Spain

*vcortes@icp.csic.es

Selective oxidation of alcohols plays a key role in industry: more than 100 million tons of carbonyl compounds are produced yearly by alcohol oxidation. The high environmental impact of conventional processes, that use stoichiometric and toxic oxidants (transition metal salts and oxides), has driven the research of alternative sustainable catalytic processes. However, oxidability of alcohols depends on their molecular structure: the less reactive are the primary C₆₊ linear alkanols (often called higher or fatty alcohols). Their low reactivity, jointly with to their physico-chemical properties, make their oxidation the most challenging [1].

To overcome these difficulties, we investigated systematically the use of nanometal (Au, Ag) catalysts under demanding green chemistry conditions (low temperature, liquid phase, oxygen as oxidant at atmospheric pressure), using n-octanol and n-tetradecanol as model molecules, and showed the feasibility of their oxidation under such soft conditions by using supported nanogold catalysts [2, 3], as well as the role of bare support surface in the reaction mechanism and the primary nature of the ester formation [4].

The strong influence of the support nature on the catalytic properties motivated further research looking for the improvement of catalytic performance. The effect of catalyst components (both active metal and support) is currently being studied with nanogold and silver catalysts. This has shown the role of the metal-support interactions in determining the catalytic activity and that the effect of the metal content depends on the nature and surface properties of the oxidic support [5, 6], which opens the way to increase catalyst efficiency by modifying such surface.

This work was supported by MINECO project CTQ2017-86170-R.

Collaboration with the research teams of ICMS, CSIC (Spain), TPU (Russia), CNN, UNAM (Mexico) and AMU (Poland) is gratefully acknowledged.

References

1. Cortés Corberán V., González-Pérez M.E., Martínez-González S., Gómez-Avilés A., *Appl. Catal. A: Gen.*, **2014**, 474C, 211 – 223.
2. Gómez-Avilés A., Martynyuk O., Pestryakov A., Bogdanchikova N., Cortés Corberán V., *Catal. Today*, **2014**, 227, 65 – 70.
3. Cortés Corberán V., Gómez-Avilés A., Martínez-González S., Ivanova S., Dominguez M.I., González-Pérez M.E., *Catal. Today*, **2014**, 238, 49 – 53.
4. Martínez-González S., Ivanova S., Dominguez M.I., Cortés Corberán V., *Catal. Today*, **2016**, 278, 113 – 119.
5. Kotolevich Y., Kolobova E., Mamontov G., Khramov E., Cabrera Ortega J.E., Tiznado H., Farias M.H., Bogdanchikova N., Zubachivus Y., Mota-Morales J.D., Cortés Corberán V., Zanella R., Pestryakov A., *Catal. Today*, **2016**, 278, 104 – 112.
6. Kolobova E., Pakrieva E., Pascual L., Cortés Corberán V., Bogdanchikova N., Farias M., Pestryakov A., *Catal. Today*, **2019**, 333, 127 – 132.

Мир без нефти: настоящее и будущее

А. В. Лавренов*, Е. А. Булучевский, Т. Р. Карпова, А. А. Непомнящий, Е. Д. Федорова

Центр новых химических технологий Института катализа СО РАН, Омск, Россия

*lavr@ihcp.ru

В настоящее время нефть является основным сырьем для производства всех видов моторного топлива. Ведущую роль нефти в производстве моторного топлива отражает увеличивающийся на нее мировой спрос. По прогнозам IEA и OPEC общее потребление нефти будет увеличиваться от 97 млн. баррелей/день в 2015 г. до 112 млн. баррелей/день в 2040 году.

Ухудшение экологической обстановки в мире, вызванное выбросами загрязняющих веществ и парниковых газов, образующихся в процессе сжигания углеводородов, привело к ужесточению экологических требований к моторным топливам. Это в свою очередь способствовало поиску альтернативных топлив, таких как синтетическое и биотопливо. Сырьем для производства альтернативного углеводородного топлива может быть природный газ, уголь, а также растительная биомасса.

Наиболее перспективной основой для производства моторного топлива считается растительная биомасса, главные достоинства которой – быстрая возобновляемость и возможность снижения содержания углекислого газа в атмосфере за счет его поглощения в производственном цикле получения биотоплив. На сегодняшний день разработаны два поколения технологий получения биодизельных топлив из масложирового сырья. Технологии первого поколения основаны на процессе переэтерификации триглицеридов с получением метиловых эфиров жирных кислот. В основе технологий второго поколения лежат процессы гидропереработки жиров с получением смесей углеводородов дизельной и керосиновой фракций. Главным недостатком действующих промышленных процессов получение углеводородного дизельного топлива на основе растительных масел является двухстадийность и необходимость использования отдельных катализаторов и условий для осуществления каждой из стадий. На первой стадии осуществляется гидрокрекинг на сульфидных катализаторах Co(Ni)-Mo(W)-S, на второй проводится гидроизомеризация смеси высокомолекулярных алканов на бифункциональном катализаторе для обеспечения требуемых низкотемпературных характеристик дизельного топлив. Дальнейшее совершенствование гидропереработки масложирового сырья может быть основано на реализации одностадийного процесса без использования сульфидных катализаторов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.47, проект № V.47.1.3 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450099-9).

Coke-resistant catalysts for dry and steam reforming of methane

F. J. Cadete Santos Aires^{1,2,*}

¹*IRCELYON, UMR 5256 CNRS/UCB Lyon1, Université de Lyon, , France*

²*LCR, National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

*francisco.aires@ircelyon.univ-lyon1.fr

Methane (CH₄) and carbon dioxide (CO₂) are the main contributors to the greenhouse effect. Dry reforming of methane (DRM) is a pathway to valorize these gases and to decrease their emissions. Both CO₂ and CH₄ are abundantly available and CO₂ provides a clean oxygen source for the DRM into syngas (CO+H₂) usable for hydrogen, methanol or fuel production. The ratio of H₂/CO is crucial for the subsequent application of syngas. Since DRM H₂/CO ratio is usually less than one (due to side reactions), combined steam/dry reforming of methane (SRM/DRM) is of great interest to enhance and adjust the hydrogen content in syngas. Among other issues not discussed here, the main barrier for methane reforming (both dry and steam) is that classic nickel catalysts deactivate mainly due to the surface coking. In this context and in order to increase the stability of the catalysts towards coking, the use of noble metals may be considered, despite the fact they are expensive. Our results tend to show that ceria-supported Ir catalysts may be good candidates both for DRM and SRM.

Фотоактивные нанокompозитные материалы

А. В. Емелин*

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

*alexei.emeline@spbu.ru

Фотоактивными материалами называют твердотельные соединения, способные к взаимодействию со светом, вызывающим тот или иной физико-химический отклик в объеме и/или на поверхности материала. По своей функциональности фотоактивные материалы делятся на две группы: материалы энергетического и информационного преобразования квантов света (см. схему).



Схема классификации фотоактивных материалов

В докладе будут представлены основные механизмы и концепции применения новых фотоактивных материалов в технологиях энергетического преобразования света, таких как:

- 1) гетерогенный фотокатализ;
- 2) фотоэлектрохимическое преобразование энергии света в «солнечное топливо»;
- 3) самоочищающиеся поверхности;
- 4) фотовольтаика,

и в технологиях информационного преобразования света, таких как:

- 1) оптоэлектроника;
- 2) информационная фотоника;
- 3) материалы ап-конверсионной люминесценции.

Также будут представлены основные подходы по формированию фотоактивных материалов нового поколения, основанные на поиске и разработке методик синтеза новых фотоактивных материалов, их химической модификации, конструирования гетеросистем на их основе и т.д. В частности, детальное внимание будет уделено методам допирования фотокатализаторов на основе оксидов металлов и наноконструирования гетероструктур на их основе, формированию элементов фотовольтаики и оптоэлектроники на основе галоидных перовскитных материалов и структур, создания и оптимизации фотоактивных материалов на основе металл-органических каркасных структур и др.

Изложенные механизмы, концепции и подходы будут проиллюстрированы результатами исследований, проводимых в лаборатории СПбГУ «Фотоактивные нанокompозитные материалы» и на базе ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Нанофотоника».

New approaches to the synthesis of semiconductor photocatalysts for the hydrogen evolution under visible light

E. A. Kozlova^{1,2*}, D. V. Markovskaya^{1,2}

¹*Bereskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

*kozlova@catalysis.ru

Solar energy is known to be an original source of all fossil fuels used by mankind because it was stored by plants which further transformed to coal, petroleum, and gas during several geological periods. However, the limitation of its stocks encourages scientists to search new types of the fuels. Hydrogen is an ideal energy source due to its high heating value and the prevalence on the planet. One of the most interesting alternative ways of H₂ generation is the photocatalytic reactions from aqueous solutions of inorganic compounds. The photocatalysts based on CdS or the solid solution of CdS and ZnS are mostly used for the hydrogen evolution from aqueous Na₂S/Na₂SO₃ solutions [1].

Another approach of solar energy utilisation is its direct conversion to electricity with solar cells or photogalvanic devices [1]. It should be noted that the latter devices can include photoelectrodes which combine a conductive material and the photocatalyst. Nowadays, photoelectrodes based on fluorine-doped tin oxide (FTO) and CdS, CdS/TiO₂, CdS/ZnO are described. One can see that the same methods are used for the improvement of both the photocatalytic and photoelectrochemical properties. From this point of view, establishing the correlations between the photocatalytic activity and photoelectrochemical parameters like a short-circuit current density and a power conversion efficiency is an important task.

It is important to investigate this phenomenon in the case of the solid solutions of CdS and ZnS modified by some transition metals species, because cadmium and zinc sulfide solid solutions are very active photocatalysts of the hydrogen production under visible light. Earlier, we prepared the photocatalysts consisted of Cd_{0.3}Zn_{0.7}S and different co-catalysts such as Ni(OH)₂ [2], Zn(OH)₂ [3], and NiS [4] and tested them in the photocatalytic hydrogen production from aqueous Na₂S/Na₂SO₃ solution under visible light irradiation. In this research the photoelectrodes based on FTO and Cd_{0.3}Zn_{0.7}S were synthesized, their surfaces were modified by 0.06 % Ni(OH)₂, 20% Zn(OH)₂ or 0.3% NiS co-catalysts. The synthesized samples were studied in the electrolyte containing sodium sulfide. The influence of the co-catalyst nature on the short-circuit current density, open-circuit voltage, and power conversion efficiency was studied.

Photonic efficiency and power conversion efficiency were crucial parameters for the studied processes. The changes in photonic and power conversion efficiencies were the same as those in the photocatalytic activity and short-circuit photocurrent density. The changes in target parameters were observed in the following consequence Cd_{0.3}Zn_{0.7}S/FTO – ZnOH-20/FTO – NiOH-0.06/FTO – NiS-0.3/FTO. The enhancement of the photocatalytic activity was fixed in the similar consequence. The correlation between the photocatalytic activity and photoelectrochemical parameters were established for the Cd_{0.3}Zn_{0.7}S/FTO modified by the different nickel- and zinc-containing compounds for the first time. Also, established patterns can be successfully applied to the process of CO₂ reduction.

This work was supported by RFBR project 18-03-00775 and President of Russian Federation Scholarship SP-1029.2019.1.

References

1. Kozlova E.A., Parmon V.N., *Russ. Chem. Rev.*, **2017**, 86, 870 – 906.
2. Markovskaya D.V., Gerasimov E.Yu., Kozlova E.A., Parmon V.N., *Mater. Today:Proc.*, **2017**, 4, 11331 – 11335.
3. Markovskaya D.V., Kozlova E.A., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu., Parmon V.N., *Top. Catal.*, **2016**, 59, 1297 – 1304.
4. Markovskaya D.V., Kozlova E.A., Cherepanova S.V., Kolinko P.A., Gerasimov E.Yu., Parmon V.N., *ChemPhotoChem.*, **2017**, 1, 575 – 581.

Постерные доклады

Study of the effect of extra irradiation on the structure, optical and photocatalytic properties of titanium dioxide obtained via pulsed laser ablation in water

Z. P. Fedorovich*, E. D. Fakhrutdinova

Tomsk State University, Tomsk, Russia

*zhanna.fedorovich.99@gmail.com

Nowadays nanodispersed titanium dioxide is widely used in photovoltaic devices, in the "green technologies" of solar energy, as well as in the production of bactericidal materials and sunscreens. However, heterogeneous photocatalysis is the most promising area of its application.

Currently, new technologies to synthesize titania-based materials, which absorb light in the visible region and have high photocatalytic activity, are developed. Pulsed laser ablation (PLA) has attracted a great interest, since this technique allows obtaining pure nanocolloids and nanocrystalline powders during ablation in liquids or vacuum or gaseous media. Earlier, we obtained highly defective dark blue titanium dioxide with intense absorption in the visible spectral region using pulsed laser ablation method [1]. It is known that the parameters of laser radiation, the media where the ablation process is carried out, as well as the secondary interaction of laser radiation, have a significant effect on the properties of the final material. In this work we studied the effect of extra laser irradiation during the synthesis of a material by pulsed laser ablation on the structure, optical and photocatalytic properties of titanium dioxide.

The synthesis of TiO₂ powder materials was carried out as follows. Using PLA of bulk targets in water, 100 ml of a colloidal solution was obtained. For pulsed laser ablation, we used the fundamental harmonic radiation of an Nd: YAG laser (LOTIS TII, model LS2131M-20) with a wavelength of 1064 nm and a pulse energy of up to 180 mJ. The pulse duration and pulse repetition rate were 7 ns and 20 Hz, respectively. A metal Ti plate (99.9% purity), 10×25×1 mm in size, was used as a target. After ablation, the solution was divided into 2 parts. The first part was subjected to additional laser irradiation for 1 hour with stirring with the same laser parameters. Then both parts of the colloidal solution (irradiated and non-irradiated) were dried in open glass containers at a temperature of ~ 60 °C. Thus, powder materials were obtained. Then, the samples were annealed at 250 °C and were used for further studies.

Based on X-ray diffraction and diffuse reflection spectroscopy data, it was found that additional irradiation leads to changes in the structure and, as a consequence, the optical properties of materials. The photocatalytic activity of the materials was evaluated using the photodegradation of aqueous solutions of Rhodamine B and phenol under visible light irradiation.

This work was supported by the Russian Science Foundation; Project No. 19-73-30026.

References

1. Fakhrutdinova E.D., Palatova A.V., Svetlichnyi V.A., *IEEE Proc. International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM)*, **2018**, V. 2018-July, No. 8434990, P. 3 – 7.

The oxyl mechanism of the H abstraction from methane on the $[\text{FeO}]^{2+}$ unit containing zeolite like species: DFT computation

V. Yu. Kovalskii^{1,*}, A. A. Shubin^{1,2}, S. Ph. Ruzankin¹, I. L. Zilberberg^{1,2}

¹Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

²Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

*vyukoval@catalysis.ru

The $[\text{FeO}]^{2+}$ group is known to be key intermediate in the oxidation catalysis by the non-heme iron enzymes and by the FeZSM-5 species called Panov's α -oxygen (α -O). Especially fascinating is the fact that α -oxygen is able to oxidize methane to methanol at the negative temperatures. The origin of such extraordinary reactivity has been debated in the literature for decades without any convincing outcome. There are few competing points of view. First one belongs to Baerend's group, who attributes the α -O reactivity to its ground state ferryl configuration $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ and to its low-lying empty $\sigma^*(d_z^2(\text{Fe})-p_z(\text{O}))$ orbital capable of accepting electron from C-H group of methane [1]. Second mechanism (we called oxyl one) is presented in our paper [2] and in work [3] by Solomon's group, assigning the reactivity to the excited oxyl $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^{\bullet}$ configuration. The latter configuration appears from the ferryl-type ground state configuration $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ via to electron transfer from terminal oxygen to the iron cation in the course of the H abstraction process. A distinct model proposed by Panov and coworkers associates reactivity of the $[\text{FeO}]^{2+}$ group with oxyl configuration $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{O}^{\bullet}$ in the ground state. The latter assigning is based on the single $[\text{FeO}]^{2+}$ model having oxyl ground state with the use of M06-2X functional [4].

This work presents additional arguments to support oxyl mechanism with the use of model $[\text{FeO}]^{2+}$ -unit containing complexes – from simple $[\text{O}=\text{Fe}(\text{OM}(\text{OH})_2)_2]$, (M=Al, Ga) to complex (active site of FeZSM-5 zeolite) – in the methane oxidation: $\text{O}=\text{Fe}(\text{L})_2+\text{CH}_4 \rightarrow \text{HO}-\text{Fe}(\text{L})_2 + \text{CH}_3$. Calculated hydrogen abstraction transfer (HAT) barrier for different models shows that for the most relaxed model $[\text{O}=\text{Fe}(\text{OM}(\text{OH})_2)_2]$ appears to be largest (16 kcal/mol), while for ring models, $\text{O}=\text{Fe}(\text{M}(\text{OH})_2)_2(\mu\text{-O})_4(\text{Si}(\text{OH})_2)_2$ and $\text{FeM}_2\text{Si}_5\text{H}_{12}\text{O}_{21}$ (6-ring model of zeolite), the barrier is only 1.7 and 4 kcal/mol, respectively. The negative spin density on the methyl radical for all models reveals the oxyl mechanism. The switching from the ground-state ferryl and excited-state oxyl terms of the same symmetry in the H abstraction process is explained qualitatively in terms of the avoided-crossing mechanism.

The results will allow one to obtain a coherent and consistent mechanism for methane oxidation by ferryl unit and to give grounds for a search of new potentially reactive ferryl-containing systems.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 18-33-00932.

The Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (SB RAS) Siberian Supercomputer Center is gratefully acknowledged for providing supercomputer facilities.

References

1. Michel C., Baerends E.J., *Inorg. Chem.*, **2009**, 48, 3628 – 3639.
2. Zilberberg I.L., Shubin A.A., Ruzankin S.P., Kovalskii V.Y., Ovchinnikov D.A., Parmon V.N., *AIP Conf. Proc.*, **2016**, 1790, 1 – 5.
3. Snyder B.E.R., Vanelderden P., Bols M.L., Hallaert S.D., Böttger L.H., Ungur L., Pierloot K., Schoonheydt R.A., Sels B.F., Solomon E.I., *Nature*, **2016**, 536, 317 – 321.
4. Malykhin S., *Chem. Phys. Lett.*, **2015**, 622, 69 – 74.

Zinc- and nickel-containing photocatalysts: correlation between photocatalytic activity and photoelectrochemical parameters

D. V. Markovskaya^{1,2,*}, E. N. Gribov^{1,2}, E. A. Kozlova^{1,2}

¹*Borshkov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia*

²*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

*madiva@catalysis.ru

Solar energy is considered a renewable and sustainable resource. There are two important ways of its conversion to chemical bond energy with photocatalysts and to electric one with solar cells. These phenomena have the common key stages such as generation of electron-hole pairs, charge consumption, target processes, and recombination. Therefore, it is reasonable to assume the presence of correlation between photocatalytic activity and photoelectrochemical parameters of the samples. This study was aimed at the establishment of this correlation for active photocatalysts used for hydrogen photoproduction and photoelectrodes with the same phase composition.

Earlier the Cd_{0.3}Zn_{0.7}S photocatalyst modified with Ni(OH)₂ [1], Zn(OH)₂ [2], and NiS [3] were tested in the photocatalytic hydrogen production from Na₂S/Na₂SO₃ solution. The most active samples were 0.06% Ni(OH)₂/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S, 20% Zn(OH)₂/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S, and 0.3% NiS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S. It is worth noting that the increase in photocatalytic activity is observed in the following consequence: Cd_{0.3}Zn_{0.7}S ≈ 20% Zn(OH)₂/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S < 0.06% Ni(OH)₂/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S < 0.3% NiS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S.

In this work the photoelectrodes made of fluorine-doped tin oxide (FTO), Cd_{0.3}Zn_{0.7}S, and some co-catalysts were prepared via the successive ionic layer adsorption and reaction method. The photoelectrochemical properties of the synthesized samples were studied by cyclic voltammetry and impedance spectroscopy. The photoelectrochemical cell has been fabricated by sandwiching the counter electrode and the tested photoanode using a parafilm spacer. The Cu₂S/brass was used as a counter electrode. The electrolyte consisted of 1 M Na₂S_n, 0.1 M NaCl.

The obtained I-V curves demonstrate the stability of all photoanodes in the range from -0.8 V to 0.8 V. The deposition of the co-catalysts to the photoanode Cd_{0.3}Zn_{0.7}S/FTO surface leads to the growth of the target parameters and the falling of the resistivity. Note that the increase in the short-circuit current density, power conversion efficiency, and electron lifetime is observed in the following consequence: Cd_{0.3}Zn_{0.7}S/FTO < 20% Zn(OH)₂/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S/FTO ≈ 0.06% Ni(OH)₂/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S/FTO < 0.3% NiS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S/FTO for the studied photoanodes. The similar trend is earlier demonstrated for the catalytic activities of the modified photocatalysts with the same phase composition. Moreover, the correlation between the photocatalytic activity and photoelectrochemical parameters is found. It is important to note that other characteristics of the photoanodes such as the changes in the short-circuit current density during several runs differ in the same consequence as electron lifetime.

Finally, the correlation between the photocatalytic activity and the photoelectrochemical properties of Cd_{0.3}Zn_{0.7}S solid solution modified with co-catalysts is established. However, the photocatalytic and photoelectrochemical processes are complicated; therefore, such correlations require further detailed analysis.

This work was supported by President of Russian Federation Scholarship SP-1029.2019.1.

References

1. Markovskaya D.V., Gerasimov E.Yu., Kozlova E.A., Parmon V.N., *Mater. Today: Proc.*, **2017**, 4, 11331 – 11335.
2. Markovskaya D.V., Kozlova E.A., Cherepanova S.V., Saraev A.A., Gerasimov E.Yu., Parmon V.N., *Top. Catal.*, **2016**, 59, 1297 – 1304.
3. Markovskaya D.V., Kozlova E.A., Cherepanova S.V., Kolinko P.A., Gerasimov E.Yu., Parmon V.N., *ChemPhotoChem*, **2017**, 1, 575 – 581.

Thermal analysis and XPS study of perovskite-supported catalysts

L. V. Yafarova^{1,*}, G. V. Mamontov², I. V. Chislova¹, I. A. Zvereva¹, T. F. Sheshko³

¹*Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia*

²*National Research Tomsk State University, Tomsk, Russia*

³*Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, Russia*

*liliyayafarova@gmail.com

Perovskite oxides (ABO_3) have important applications in heterogeneous catalysis because of their unique structural and chemical properties. The A and B sites in the ABO_3 structure can both be partially substituted by other cations to form $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_{3-\delta}$ (A, A' = metal of s-, d- or f-element, B, B' = transition metal) composite oxides which show excellent performances in many catalytic reactions [1]. In perovskite-based catalysts, the surface structure of the catalyst depends sensitively on the pretreatment conditions. The chemical composition, atomic structure, and chemical state of the catalyst surface often exhibit dynamic changes in various gaseous environments. Among many pretreatment conditions, reduction and oxidation are the most frequently used processes. The redox pretreatments affect the surface structure and, thus, the activity of the catalyst. Changes in the catalyst structure in response to various redox pretreatments may help in understanding the mechanisms of catalyst activation and deactivation.

This paper presents the results of obtaining and studying the phase composition, the structure, the surface morphology, the states of atoms of transition elements and the redox properties of Co- and Fe-containing oxides with a perovskite structure and their solid solutions – $GdFe_{1-x}Co_xO_3$ ($x = 0; 0.2; 0.5; 0.8; 1$).

The structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), Thermogravimetric analysis (TG), transmission electron micrograph (TEM), temperature-programmed reduction (TPR) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) techniques. It was found that the reduction treatment under H_2 atmosphere results in an intermediate phase such as $Gd_2Co_2O_5$ and $FeOx/CoOx/Gd_2O_3$ as stable system at 800 °C. Reduction temperatures of the catalysts were shifted to higher values with replacement of cobalt by iron. The presence of partially reduced cobalt in the surface may act as an activity promotor that diminishes the coke deposition on the catalyst surface. This aspect was observed on the $GdFe_{0.2}Co_{0.8}O_3$ catalyst that showed the highest activity and lower coke deposition.

Scientific research was performed at the Research Park of St. Petersburg State University: Center of Thermal Analysis and Calorimetry, Center of X-ray Diffraction Studies and Interdisciplinary Center of Nanotechnology.

This work was supported by RFBR (grants № 18-33-01209 and № 19-33-50079) and Scholarship of the president of the Russian Federation (№ CII-1164.2019.1).

References

1. D. Wood, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, **2015**, 26, 772 – 779.
2. V. Galvita, K. Sundmacher, *Journal of Materials Science*, **2007**, 42 (22), 9300 – 9307.



THALESNano

ThalesNano Nanotechnology Inc.

ПРОТОЧНЫЕ РЕАКТОРЫ для органического синтеза



- Гидрирование (дейтерирование)
- Окисление
- Кросс-сочетание
- Озонолиз
- Нитрование
- Карбонилирование
- Реакции с магнием и литий-органикой
- Реакции замещения

ГАЛАХИМ

www.galachem.su
mailbox@galachem.su

Влияние источника алюминия на морфологию алюмофосфата $\text{AlPO}_4\text{-11}$

М. Р. Аглиуллин^{1,*}, З. Р. Хайруллина², Р. З. Куватова¹, Б. И. Кутепов¹

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

*maratradikovich@mail.ru

Среди большого разнообразия алюмофосфатов $\text{AlPO}_4\text{-n}$ особый интерес вызывает структура $\text{AlPO}_4\text{-11}$ (AEL) благодаря наличию одномерной канальной системы с эллиптическим порами размером $4.0 \times 6.5 \text{ \AA}$, которые сопоставимы по размеру с многими промышленно важными органическим молекулами. Так Si (SAPO-11) и Mg (MAPO-11) содержащие молекулярные сита являются перспективными катализаторами для гидроизомеризации n -парафинов C_{7+} , изомеризации n -бутена в изобутилен, изомеризации циклогексаноноксима в капролактам, метилирование ароматических углеводородов [1]. Однако, несмотря на большой достигнутый успех в области синтеза и применения в катализе молекулярных сит со структурой AEL, для них все еще остаются мало изученными способы управления их морфологией и характеристиками пористой структуры. Решение подобных задач позволит перейти не только к созданию более эффективных каталитических систем, но к адсорбентам и мембранам на их основе.

В данной работе исследовано влияние природы источника алюминия на морфологию и пористую структуру алюмофосфата $\text{AlPO}_4\text{-11}$. В качестве источника алюминия использовали бемит, псевдобемит и изопропоксид Al.

Молекулярные сита $\text{AlPO}_4\text{-11}$ были получены по методике, описанной в [2], из реакционного геля состава $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1.0\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.3\text{SiO}_2 \cdot 1.0\text{DPA} \cdot 50\text{H}_2\text{O}$ при $200 \text{ }^\circ\text{C}$ с продолжительность кристаллизации от 1 до 48 ч.

Полученные продукты кристаллизации охарактеризованы с помощью РФА, СЭМ и низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Показано, что реакционная способность источника алюминия значительно влияет на морфологию кристаллов $\text{AlPO}_4\text{-11}$. $\text{AlPO}_4\text{-11}$, синтезированные с использованием гидратированных оксидов алюминия, представляют собой прямоугольные пластины или вытянутые призмы размером от 1 до 2 мкм. Образец алюмофосфата $\text{AlPO}_4\text{-11}$, полученный на основе изопропоксида алюминия, имеет псевдосферическую морфологию кристаллов размером ~ 10 мкм, состоящих из нанокристаллов размером $\sim 50\text{--}200$ нм, и обладает микро-мезопористой структурой.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 18-73-00007).

Список литературы

1. Rekha Yadav, Аyyamperumal Sakthivel, *Applied Catalysis A: General*, 481, **2014**, 143 – 160.
2. Brent M. Lok, Celeste A. Messina, Robert L. Patton, Richard T. Gajek, Thomas R. Cannan, Edith M. Flanigen U. S. Patent, 4440871, **1984**.

Влияние органических добавок на свойства СоМо/МУНТ катализаторов гидроочистки

Ю. В. Ватутина*, М. О. Казаков, М. А. Казакова, О. В. Климов

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*y.vatutina@catalysis.ru

Для катализаторов гидроочистки углеродный носитель является более инертным, в сравнении с Al_2O_3 [1, 2]. Известно, что для катализаторов на основе Al_2O_3 добавление хелатирующих агентов, таких как лимонная (ЛК) и нитрилотриуксусная кислота (НТА), и некомплексообразующих органических добавок, таких как диэтиленгликоль (ДЭГ), приводит к более селективному формированию СоМоS фазы II типа. ЛК в растворе преимущественно взаимодействует с молибденом, на стадии сульфидирования повышает температуру сульфидирования промотора, что приводит к снижению доли индивидуальных сульфидов промотора и активного металла [3]. Действие НТА достаточно схоже с лимонной кислотой. Отличие заключается в том, что НТА на стадии приготовления пропиточного раствора преимущественно взаимодействует с промотором [4]. ДЭГ служит подложкой между активными металлами и носителем, что снижает взаимодействие металл-носитель [5]. В данной работе исследовано влияния ЛК, НТА и ДЭГ на свойства СоМо-катализаторов на основе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ).

Катализаторы получены путём пропитки по влагоёмкости МУНТ СоМо-растворами с ЛК, НТА и ДЭГ. Содержание Мо во всех образцах 12.0 масс.%, Со 3.2 масс.% и 1.5 масс.% Р. Сульфидирование проводили в токе H_2S при $T_1 = 220$ °С, $T_2 = 400$ °С. Сульфидированные катализаторы исследовали методом азотной порометрии, РФЭС и ПЭМВР. Катализаторы тестировали, используя смесь дибензотиофена (ДБТ) и хинолина в ундекане, при следующих условиях: $T = 280$ °С, $P = 3.5$ МПа, $MSPC = 80$ ч⁻¹, $H_2/сырьё = 500$ Нм³/м³.

По результатам ПЭМВР морфология частиц активного компонента значительно не отличается. Длина частиц активного компонента равна 28.8÷29.6 Å, количество слоёв – 1.1. Отмечается лишь небольшое увеличение доли СоМоS фазы при использовании ЛК до 72.2 % (в СоМоРНТА – 70.5 %, в СоМоРДЭГ – 68.1 %). Обнаружены различия в поверхностной концентрации Мо, Со и Р. Поверхностная концентрация Мо возрастает от 0.9 % до 2.0 % в следующем порядке: СоМоРЛК < СоМоРНТА < СоМоРДЭГ. Поверхностная концентрация Со от 0.5 % до 1.6 %: СоМоРЛК < СоМоРДЭГ < СоМоРНТА. Р от 0.6 % до 1.7 % аналогичным образом. Наименьшей активностью в реакции гидрообессеривания ДБТ и гидродеазотирования хинолина обладал катализатор СоМоРДЭГ (18.6 % и 19.4 %, соответственно). Рост активности отмечался при использовании ЛК, конверсия ДБТ составляла 24.3 %, степень деазотирования 27.7 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00401.

Список литературы

1. Farag H., Mochida I., Sakanishi K., *Appl. Catal. A General*, **2000**, 194, 147 – 157.
2. Kazakov M.O., Kazakova M.A., Vatutina Yu.V. et al., *Catal. Today*, **2019**, in press.
3. Pashigreva A.V., Klimov O.V., Bukhtiyarova G.A. et al., *Studies in Surface Science and Catalysis*, **2010**, 175, 109 – 116.
4. Nikulshin P.A., Ishutenko D.I., Mozhaev A.A., Maslakov K.I., Pimerzin A.A., *Journal of Catalysis*, **2014**, 312, 152 – 169.
5. Iwamoto R., Kagami N., *J. Japan Petr.*, **2005**, 48, 351 – 357.

Монолитный диоксид кремния с иерархической пористостью

О. Ю. Водорезова*, Т. И. Изаак

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*olga.vodorezova@yandex.ru

Монолитные пористые материалы используются в хроматографии, адсорбции, катализе, сенсорах [1] и т. д., при этом проточные каталитические системы для тонкого органического синтеза являются одной из развивающихся областей их применения [2]. Преимущества монолитных микрореакторов на основе диоксида кремния вытекают из их уникальной двунепрерывной структуры, в которой проточные макропоры связаны с сетью мезопор. Пористые монолитные блоки на основе диоксида кремния синтезируют золь-гель методом из алкоколятов кремния в присутствии порообразователя. Контролируя химический состав, структуру пор и поверхности вплоть до нанометрового масштаба, а также физические свойства, можно получать высокопроницаемые среды в сочетании с высокой удельной площадью поверхности для оптимизации массопереноса к участкам активной поверхности и от них. Структура таких материалов формируется в процессе фазового расслоения при гелировании и зависит от состава и условий синтеза [3]. Исследование этих процессов позволит разработать подходы к созданию материалов с заданными характеристиками.

В данной работе макро-/мезопористые монолиты, приготовленные золь-гель методом из тетраэтоксисилана, полиэтиленоксида (ПЭО), воды и азотной кислоты [4], были синтезированы при молярном соотношении ПЭО/SiO₂ в диапазоне 0,48 – 0,82. Исследованы структурно-механические свойства этих материалов. Показано, что материалы обладают бимодальным распределением пор по размерам. Размеры макропор зависят от количества ПЭО, но значительного различия в мезопористости и площади поверхности монолитов не наблюдается. Таким образом, изменение молярного отношения ПЭО к диоксиду кремния позволяет независимо контролировать размер макропор в области 2–41 мкм. Максимальные значения механической прочности на раздавливание и коэффициента проницаемости составляют 2 МПа и 4,7·10 – 12 м² соответственно, а пористость и удельная площадь поверхности находятся в области 85 – 90 % и 180 – 234 м²/г. Полученные свойства монолита позволяют рассматривать его в качестве носителя катализатора для проточных реакторов.

Список литературы

1. Sun M.-H., Huang S.-Z., Chen L.-H., Li Y., Yang X.-Y., Yuan Z.-Y., Su B.-L., *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, 45, 3479 – 3563.
2. Kobayashi Shu, *Chem. Asian J.* **2016**, 11, 425 – 436.
3. Nakanishi K., *J. Por. Mater.*, **1997**, 4, 67 – 112.
4. Fletcher P. D. I., Haswell S. J., He P., Kelly S.M., Mansfield A., *J. Porous. Mat.*, **2011**, 18, 501 – 508.

Получение каталитически активных сферических агломератов на основе NiO

Е. А. Жилякова*, О. С. Халипова

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*katecore66@gmail.com

Одной из основных проблем современного мира является проблема загрязнения атмосферы различными токсичными органическими соединениями, оксидами азота и углерода, значительная доля выброса которых приходится на промышленные предприятия и автотранспорт. Одним из методов уменьшения загрязнения окружающей среды является использование гетерогенных катализаторов глубокого окисления на основе оксидов d-металлов, в том числе на основе NiO, как альтернатива дорогостоящим катализаторам на основе Pt, Pd, Au [1]. Большое внимание уделяется разработке катализаторов сферической формы, которые характеризуются высокой стойкостью к истиранию и способствуют устойчивой работе каталитических установок с движущимися слоями. Одним из методов получения оксидных агломератов сферической формы является термическое разложение солевых форм ионообменных смол [2], при этом актуальной задачей для исследователей остается выбор ионитов и условий их термической деструкции.

Цель данной работы – изучение влияния типа катионита (ТОКЕМ-250, ТОКЕМ-100) на условия синтеза и морфологию поверхности сферических агломератов на основе оксида никеля(II) и установление каталитической активности полученных агломератов.

Для получения сферических агломератов на основе NiO катиониты ТОКЕМ-250 или ТОКЕМ-100 в Na-форме помещали в насыщенный водный раствор нитрата или хлорида никеля(II) на 1 сутки и затем перемешивали 4 часа. После этого катиониты, насыщенные ионами Ni²⁺, фильтровали, промывали водой и сушили при комнатной температуре. Полученные образцы подвергали стадийной термической обработке до температуры 600 или 700 °С. Температурный режим отжига был выбран на основании результатов термического анализа катионитов, насыщенных ионами Ni²⁺, проведенного на синхронном термическом анализаторе – NETZSCH STA 449F1 Jupiter с газовым масс-спектрометром QMS 403 Aeolos. Фазовый состав полученных агломератов исследовали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре Rigaku Miniflex 600. Морфологию поверхности изучали на растровом электронном микроскопе Hitachi TM-3000. Исследование каталитической активности сферических агломератов NiO проводили на установке проточного типа в модельной реакции окисления *para*-ксилола. Качественный и количественный анализ исходной смеси и продуктов окисления *para*-ксилола проводили в режиме «online» на ИК-Фурье-спектрометре фирмы «Симекс» FT-801.

Установлено, что тип катионита оказывает влияние на температуру формирования и морфологию поверхности сферических агломератов на основе оксида никеля(II), его кристаллическую модификацию. В результате стадийной термической обработки катионита ТОКЕМ-100 в Ni-форме, завершающейся при температуре 700 °С, формируются сферические агломераты на основе оксида никеля(II) тригональной сингонии, характеризующиеся спекшейся морфологией поверхности. Применение катионита ТОКЕМ-250 позволяет получать агломераты на основе NiO кубической модификации при температуре на 100 °С ниже, характеризующиеся неоднородной морфологией поверхности и частично разрушенной сферической формой. Полученные образцы проявляют каталитическую активность в реакции окисления *para*-ксилола: максимальная конверсия *para*-ксилола достигается в диапазоне температур 275 – 375 °С и составляет 100%. Полученные агломераты могут быть в дальнейшем исследованы в качестве катализаторов окисления углеводородов.

Список литературы

1. Xu X., Li L., Yu F., Peng H., Fang X., Wang X., *Molecular Catalysis*, **2017**, 441, 81 – 91.
2. Пимнева Л.А., Нестерова Е.Л., *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*, **2010**, 8, 111 – 115.

Исследование стабильности и каталитической активности перовскита



А. В. Капишников^{1,2,*}, В. Е. Федорова^{1,2}, М. Н. Симонов^{1,2}, Е. Ю. Герасимов^{1,2}

¹Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

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

*avl97@mail.ru

Сложные оксиды со структурой перовскита обладают рядом различных физико-химических свойств, например, высокотемпературной сверхпроводимостью, магнетосопротивляемостью, каталитической активностью. В частности, соединения на основе манганита лантана могут успешно применяться в реакции глубокого окисления метана. Одним из ключевых требований для использования перовскитоподобных оксидов в качестве катализаторов в высокотемпературных реакциях окисления является их термостабильность.

В данной работе произведено исследование сложного оксида состава $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ методами ПЭМ и РФА в различных газовых средах и после участия в каталитической реакции окисления метана. По данным РФА исходное является однофазным перовскитом орторомбической модификации, с объёмом элементарной ячейки 223.2 \AA^3 и средним размером ОКР 30 нм. По данным ПЭМ, образец представляет собой хорошо окристаллизованный твердый раствор, имеющий дендритоподобную морфологию и размер частиц порядка 50 нм.

При проведении реакции глубокого окисления метана было выявлено падение каталитической активности образца при температуре $550 \text{ }^\circ\text{C}$, проявленное в снижении конверсии CH_4 с течением времени. При понижении температуры с $550 \text{ }^\circ\text{C}$ до $500 \text{ }^\circ\text{C}$ было обнаружено снижение конверсии, по сравнению с ранее полученными значениями для $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в ходе нагрева. Данная дезактивация может быть связана со структурными изменениями катализатора; в связи с этим, было проведено исследование строения образца после реакции. В частности, методом ПЭМ были обнаружены частицы CaO и $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$, которые располагались на поверхности частиц исходного перовскита.

Для более детального изучения процесса превращения структуры оксида были проведены высокотемпературные рентгенографические исследования образца *in situ* в кислороде воздуха, а также в инертной среде гелия. При нагревании образца перовскита в гелии до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ были зафиксированы следы фазы CaO , а также образование Co -содержащей фазы. При дальнейшем нагревании до $750 \text{ }^\circ\text{C}$ продолжается образование кристаллического CaO , а также наблюдаются рефлекссы, характерные для кубической шпинели типа $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. При нагревании сложного оксида в присутствии кислорода, в диапазоне до $900 \text{ }^\circ\text{C}$ включительно, новые фазы не образуются, однако охлаждение исследуемого образца со скоростью $12 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$ приводит к появлению рефлекссов CaO и $\text{Mn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$.

Исследование структуры перовскитоподобного оксида $\text{La}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ до и после реакции каталитического окисления метана показало, что падение каталитической активности исследуемого образца связано с образованием новых фаз из структуры исходного твёрдого раствора в условиях окислительно-восстановительной среды при изменении температуры.

Работа была поддержана грантом РФФ №18-73-00139.

Высокочастотная безэлектродная плазма водорода как способ активации поверхности сложных ванадатов висмута, допированных ионами железа(III)

Е. И. Князева*, Л. С. Ахмедова, Е. А. Платонов

Российский университет дружбы народов, Москва, Россия

*knyazeva-ei@rudn.ru

Твердые электролиты с каркасно-слоистой структурой на основе сложных ванадатов висмута семейства ВIMEVOX представляют большой интерес для каталитической химии, поскольку спектр таких материалов можно расширить за счет варьирования состава путем замещения катионов базового вещества на активные ионы-допанты. Для активации твердого тела применяются разные методы, способствующие образованию новых центров адсорбции и катализа. Воздействие плазмы газового разряда влияет на удельную поверхность, изменяет элементный состав и степень окисления поверхностных атомов катализатора. Отметим, что использование плазмохимической обработки для активации ВIMEVOX-катализаторов ранее не исследовалось. Целью работы является исследование влияния обработки поверхности сложных железосодержащих ванадатов висмута $\text{Bi}_4\text{Fe}_{2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_{11-\delta}$ (BIFEVOX) высокочастотной безэлектродной плазмой водорода в превращениях изобутанола.

Керамические твердые растворы $\text{Bi}_4\text{Fe}_{2x}\text{V}_{2-2x}\text{O}_{11-\delta}$ получены методом твердофазного синтеза и охарактеризованы [1]. Образцы обрабатывали высокочастотным (ВЧ) разрядом при давлении H_2 0,1 – 1 мм рт.ст. в течение 20 мин. Каталитические превращения изобутанола изучали в интервале температур 200 – 400 °С на установке проточного типа с хроматографическим анализом (газ-носитель – гелий, детектор – ДИП, колонка с Porapak Q).

На исходной поверхности BIFEVOX основной реакцией является дегидрирование. Селективность по альдегиду увеличивается с ростом содержания Fe^{III} и для $\text{Fe}_{0.15}$ достигает 90 %. Следовательно, в состав каталитически активного центра исследуемых систем входят ионы Fe^{III} , координированные через кислород с ионом ванадия $\text{Fe}-\text{O}-\text{V}$. После обработки в ВЧ- H_2 направление реакции меняется, и основным продуктом является олефин с селективностью для $\text{Fe}_{0.15} = 86$ %.

Поскольку изобутилен является ценным продуктом, то представлялось интересным сравнить результаты, полученные для образцов BIFEVOX до и после обработки в ВЧ- H_2 . На исходной поверхности BIFEVOX значения энергии активации образования изобутилена и предэкспоненциального множителя равны 66, 103, 169, кДж/моль и – 12, – 6, – 16 кДж/моль для $X_{\text{Fe}} = 0.06, 0.10, 0.15$ соответственно. После обработки в ВЧ- H_2 эти значения изменяются и составляют ~ 46 кДж/моль и ~ 13 кДж/моль для всех образцов. Следовательно, после обработки в ВЧ- H_2 активность на железосодержащих ванадатах увеличивается в 2 – 10 раз, с увеличением числа активных центров до 3 раз. Таким образом, обработка в ВЧ- H_2 создает новые каталитически активные центры, ответственные за протекание реакции дегидратации, что связано с резким ростом предэкспоненциального множителя. Для железосодержащих ванадатов висмута так же характерно резкое снижение значений энергии активации дегидратации, т.е. увеличение прочности связи спирта с поверхностью.

Работа была поддержана грантом РФФИ в рамках научного проекта №18-33-00928.

Список литературы

1. Politova E.D., Poletaeva N.A., Kaleva G.M., Mosunov A.V., Safronko M.G., Venskovskii N.U., *Ferroelectrics*, **2009**, 379, 701.

Механохимический синтез NiMgAl – СДГ и исследование их свойств в реакции гидрирования фурфурола

Е. О. Кобзарь^{1,*}, Л. Н. Степанова¹, Н. Н. Леонтьева¹, А. В. Бабенко¹, О. Б. Бельская^{1,2}

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, Омск, Россия

*ytrnj.he@mail.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) являются перспективными соединениями для получения на их основе катализаторов для процесса селективного гидрирования фурфурола, в результате которого образуются ценные химические продукты из возобновляемого сырья. Введение переходного металла в структуру приводит к заметному модифицированию свойств гидроксидной фазы и формирующегося при термообработке смешанного оксида. Перспективным методом синтеза СДГ является быстрый и безотходный механохимический метод, основанный на протекании твердофазной реакции между гидроксидами металлов на поверхности мелющих тел, которые при столкновении получают большую энергию.

Целью данной работы был синтез механохимическим методом NiMgAl-СДГ, исследование их фазового состава, а также каталитических свойств систем «Ni-смешанный оксид» в реакции жидкофазного гидрирования фурфурола.

Синтез никель-содержащих СДГ различного состава осуществлялся в две стадии. На первой стадии гидроксиды металлов, взятые в рассчитанных соотношениях, подвергали механохимической активации в шаровой планетарной мельнице типа АГО-2С, на второй стадии – проводили старение образцов в дистиллированной воде. Фазовый состав образцов исследовали на дифрактометре D8 Advance («Bruker»), а содержание металлов в катализаторах контролировали методом АЭС-ИСП. Исследование каталитической активности проводили на установке для жидкофазного гидрирования фурфурола при повышенном давлении. Перед реакцией образцы подвергали окислительной, затем восстановительной обработке в токе водорода при 600 °С. Реакцию проводили в течение 220 минут при температуре 90 °С, давлении 2,0 МПа и концентрации фурфурола в водном растворе 5 масс.%. Продукты реакции анализировали на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 с капиллярной колонкой VB-WAX в режиме программирования температуры.

В ходе работы был синтезирован ряд образцов NiMgAl-СДГ, в которых варьировали как долю Ni по отношению к Mg (от 10 до 100 %), так и соотношение M^{II}/M^{III} от 2 до 4. Количественный анализ металлов в образцах показал соответствие экспериментального соотношения металлов расчетному, что свидетельствовало о полном протекании реакции при механохимической активации. По данным РФА структура всех образцов соответствовала структуре СДГ, но при увеличении доли Ni больше 70% уменьшалась кристалличность образцов, что отражалось в размывании дифракционных полос.

Показано, что никель-содержащие СДГ проявили высокую каталитическую активность в реакции жидкофазного гидрирования фурфурола, которая возрастала с увеличением соотношения Ni/Al. Для трёхкомпонентных образцов конверсия составляла 100% при соотношении $Ni/(Ni+Mg) = 0.5$, независимо от соотношения $(Mg+Ni)/Al$. Данные образцы, синтезированные с использованием механохимической стадии, не уступали по своей каталитической активности соответствующим образцам, приготовленным традиционным методом соосаждения, а также стандартным катализаторам Pd/C. Полученные результаты продемонстрировали, что экологичный и менее трудоемкий метод механохимического синтеза является перспективным при синтезе высокоактивных катализаторов на основе СДГ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ЦНХТ ИК СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы по направлению V.46, проект № V.46.2.4 (номер госрегистрации в системе ЕГИСУ НИОКТР АААА-А17-117021450095-1).

Влияние природы щелочноземельного металла на каталитические свойства катализатора Cu/Me-Al₂O₃ в реакции конденсации ацетона с метанолом

Д. Е. Лысова^{1,*}, В. С. Чернявский², Л. В. Пирютко², А. С. Харитонов^{2,**}

¹Новосибирский Государственный Технологический Университет, Новосибирск, Россия

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

*lysova@catalysis.ru, **khar@catalysis.ru

Наибольшее практическое значение среди кетонов имеют ацетон и метилэтилкетон (МЭК). Ацетон производится посредством многотоннажного кумольного процесса. Несбалансированность рынка фенола и ацетона создает условия для перепроизводства последнего. Разработка технологии получения МЭК из ацетона позволила бы вывести избыток ацетона с рынка и сделать более доступным МЭК.

Первые работы по исследованию газофазной конденсации ацетона с метанолом в МЭК проводились на рубеже 60-70-х годов XX в. В качестве катализатора использовали систему Cu/TiO₂ [1]. В связи с низкой производительностью этих катализаторов, а также из-за отсутствия рыночных условий (отсутствие перепроизводства ацетона) данное исследование не получило дальнейшего развития. В последние годы были обнаружены более активные и селективные катализаторы на основе SiO₂ и Al₂O₃ [2]. Однако катализаторы Cu/SiO₂ имеют низкую стабильность. Катализаторы Cu/Al₂O₃ – стабильны, но имеют низкую селективность превращения метанола в МЭК, что обусловлено побочной реакцией образования диметилового эфира на кислотных центрах Al₂O₃.

В работе [3] была исследована система Cu/Mg-Al₂O₃. Установлено, что модификация Al₂O₃ магнием позволяет снизить кислотность носителя, способствуя не только увеличению селективности превращения метанола в МЭК, но и значительному росту активности. Полученные результаты стимулировали постановку работы по изучению влияния природы модификатора – щелочноземельного металла – на каталитические свойства системы Cu/Me-Al₂O₃. С этой целью был синтезирован ряд катализаторов на основе Al₂O₃ с одинаковым содержанием меди, но модифицированных разными щелочноземельными металлами (Mg, Ca, Sr, Ba). Проведено исследование их каталитических свойств в реакции конденсации ацетона с метанолом. Показано, что с увеличением радиуса катиона металла идет снижение активности, а также селективности превращения как ацетона, так и метанола в МЭК. Наиболее активным и селективным оказался Cu/Mg-Al₂O₃ катализатор, а наименее – Cu/Ba-Al₂O₃ катализатор.

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710083-5).

Список литературы

1. Болотов Б.А., Клюев В.Л., *Журнал Прикладной Химии*, **1971**, 44, 2280 – 2283.
2. Пат. 2623435 Российская Федерация, МПК С 07 С 45/71, С 07 С 49/10, В 01 J 37/18. Способ получения метилэтилкетона / А.М. Егизарьян, В.А. Головачев, А.В. Клейменов, В.Д. Мирошкина, А.С. Носков, Л.В. Пирютко, А.В. Русских, В.С. Чернявский, А.С. Харитонов: патентообладатель АО «Газпромнефть-МНПЗ». – № 2016130246: заявл. 22.07.2016; опубл. 26.06.2017, Бюл. № 18.
3. Лысова Д.Е., Чернявский В.С., Пирютко Л.В., Харитонов А.С., *Химические технологии функциональных материалов: тезисы докл. 5 междунар. Рос.-Казахстан. науч.-практ. конф.*, **2019**, 101 – 103.

Получение водорода, не загрязненного CO_x , разложением аммиака на рутениевых катализаторах, нанесенных на Нафен

В. А. Борисов¹, Д. А. Петрунин^{2,*}, В. Л. Темерев¹, М. М. Симуни³

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, Омск, Россия

³Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск, Россия

*phantoman@mail.ru

Роль водорода как энергоносителя в будущем может стать одной из ключевых. Его применение в топливных элементах способно решить проблему выбросов оксидов углерода в атмосферу [1]. Однако для получения чистого водорода требуется применение высокопроизводительных катализаторов, способных работать при сравнительно низких температурах.

Одним из перспективных носителей катализаторов является промышленно выпускаемый наноразмерный γ -оксид алюминия марки Нафен. На его основе была приготовлена серия катализаторов М-Ru/Nafen (где М – Cs, Ba), которые далее были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Кроме того, была изучена каталитическая активность образцов в реакции низкотемпературного разложения аммиака.

Результаты электронной микроскопии демонстрируют равномерное распределение частиц активного компонента на поверхности волокон оксида алюминия как для чистого, так и для зауглероженного носителя. Определенный с помощью ПЭМ-изображений размер их не превышает, за некоторыми исключениями, 4 нм.

Для определения каталитических свойств образцов были проведены испытания в реакции разложения аммиака в проточном реакторе с неподвижным слоем при температуре 450 – 500 °С и атмосферном давлении. Рутений на зауглероженном наноксиде алюминия показывает более высокую, в сравнении с чистым, активность. Причем это справедливо как для непромотированного, так и для промотированного образца (при $T = 500$ °С, 8,7 ммоль $\text{H}_2/\Gamma_{\text{кат}}^*$ мин на Ru/ANF-C против 4,4 ммоль $\text{H}_2/\Gamma_{\text{кат}}^*$ мин на Ru/ANF и 18,3 ммоль $\text{H}_2/\Gamma_{\text{кат}}^*$ мин на Ru-Cs/ANF-C против 9,6 ммоль $\text{H}_2/\Gamma_{\text{кат}}^*$ мин на Ru-Cs/ANF). На примере барий-промотированного катализатора можно проследить влияние предшественника промотора на каталитические свойства. Так, образец, для приготовления которого использовался раствор BaCl_2 показал двукратное отставание по активности, в сравнении с образцом, полученным пропиткой раствором $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (7,6 ммоль $\text{H}_2/\Gamma_{\text{кат}}^*$ мин на Ru-Ba^{ac}/ANF против 3,5 ммоль $\text{H}_2/\Gamma_{\text{кат}}^*$ мин на Ru-Ba^{cl}/ANF).

С учетом вышесказанного, наиболее оптимальным вариантом для промышленного применения, могут служить катализаторы на основе зауглероженного Нафена. При этом, в качестве промоторов рациональнее всего применять соединения цезия.

Список литературы

1. Mukherjee S., Devaguptapu S. V., Sviripa A., Lund C. R.F., Wu G., *App. Catal. B: Env.*, **2018**, 226, 162 – 181.

Исследование способа получения чистого водорода методом каталитического разложения смеси пропана и бутана технической

М. В. Попов^{1,2,3,*}

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

²Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

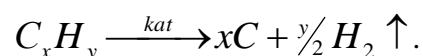
³Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва, Россия

*popovmaxvik@gmail.com

На сегодняшний день темпы потребления газомоторного топлива постоянно увеличиваются, в связи с чем растет и количество добываемого для его получения природного газа. При этом возникает необходимость в разработке способов оптимизации потребления продуктов нефте-газопереработки, имеющих негативное влияние на окружающую среду, а также совершенствования, или даже создания технологий, позволяющих сократить воздействие выбросов вредных веществ на экологию.

Одним из вариантов решения данной проблемы является использование водорода в качестве добавки к углеводородному топливу, в частности газомоторному [1]. Использование такой добавки в небольших количествах (от 5 до 20 об.%) позволяет значительно улучшить показатели работы двигателя: растет КПД, уменьшается расход топлива, снижается выброс не сгоревших углеводородов в атмосферу, а так же оксидов азота и угарного газа, что так же является преимуществом.

Для проведения экспериментов был выбран способ получения водорода путем разложения смеси пропана и бутана технической (СПБТ) на металлических катализаторах различного состава:



В ходе процесса реакции так же образуется ценный побочный продукт – нановолокнистый углерод с развитой удельной поверхностью.

Для исследования были использованы катализаторы, содержащие 50 масс.% никеля и 40 масс.% X, где X – медь, железо, молибден или кобальт, нанесенные на диоксид кремния. Эксперименты проводились в проточной каталитической установке BTRS Jn (“Autoclave Engineers”, США), при температуре процесса 600 °С и атмосферном давлении.

По результатам исследования наиболее эффективным по количеству получаемого водорода показал себя катализатор, содержащий медь в качестве промотирующей добавки. Так как эксперимент считался завершенным при снижении активности катализатора, можно говорить и о показателе эффективности по продолжительности жизни катализатора. Время жизни никель-медного катализатора составила не менее чем 24 часа при концентрации водорода не менее чем 47 об.%.

Преимуществом данного метода можно считать тот факт, что СПБТ, является перспективным углеводородом, который одновременно является и газомоторным топливом, и сырьем для получения водорода.

Работа была поддержана стипендией Президента РФ СП-260.2019.1.

Список литературы

1. Kuvshinov G.G., Popov M.V., Soloviev E.A., Arzumanyan A.I., Peshkov G.A., *European researcher. Series A.*, **2012**, 36, 2102 – 2113.

Влияние способа синтеза и содержания активатора на кислотно-основные свойства оксисульфидного люминофора $Gd_2O_2S:Tb$

А. В. Родионова*, В. И. Куулар, Т. С. Минакова

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*ranutavd@yandex.ru

Люминофоры, возбуждаемые рентгеновским излучением, находят широкое применение в различных областях (медицина, дефектоскопия, биоимиджинг). В настоящее время, одним из наиболее эффективных рентгенолюминофоров является оксисульфид гадолиния, активированный тербием ($Gd_2O_2S:Tb$). Известно, что эффективность люминофоров зависит от дефектной ситуации в кристаллах, содержания примесных поверхностных фаз, концентрации и соотношения электронных и дырочных ловушек, степени сегрегации ионов активатора в объеме и на поверхности частиц люминофора. В зависимости от способа синтеза и содержания активатора будут меняться поверхностные и люминесцентные свойства люминофоров [1].

Объектами данного исследования являлись образцы $Gd_2O_2S:Tb$, синтезированные в различных условиях и с разным содержанием Tb. Все люминофоры были получены в Санкт-Петербургском государственном технологическом университете твердофазным синтезом. Все образцы люминофора синтезировались при высоких температурах и являлись непористыми, с очень малой удельной поверхностью.

Исследование кислотно-основных свойств люминофоров проводилось при помощи метода рН-метрии. Фиксирование значений рН и изменение их во времени проводилось при помощи рН-метра/иономера ИТАН. Показано, что общее кислотно-основное состояние исследуемых люминофоров является слабокислым: величины $pH_{исс}$ синтезированных люминофоров лежат в интервале 6,4 – 6,6 ед. рН. Для образцов, синтезированных с небольшим содержанием активатора (до 2 масс.% Tb), характерно наличие минимума на кинетических кривых рН в первые минуты исследования. Данный факт объясняется присутствием на поверхности образца доли кислотных центров Бренстеда [2], обусловленных наличием атомов S и O. При дальнейшем проведении эксперимента наблюдалось возрастание величины рН до постоянного значения 6,5, что подтверждает наличие основных центров Бренстеда (Gd и Tb) на поверхности люминофоров. Для образцов люминофоров, содержащих 10 масс.% Tb, изменения рН были незначительны, т.к содержание Tb достаточно велико чтобы компенсировать действие кислотных центров Бренстеда.

Спектры фотолюминесценции снимались с помощью спектрофлуориметра SM 2203 (Solar, Беларусь). Наблюдаемые полосы люминесценции соответствуют уровням энергии трехвалентного тербия [3]. Использование графитового покрытия тиглей и лодочек привело к снижению интенсивности фотолюминесценции люминофоров в диапазоне длин волн 480 – 630 нм. Вероятно, это происходит из-за загрязнения люминофоров примесями углерода. Увеличение содержания активатора до 2 масс.% приводит к повышению интенсивности фотолюминесценции. Дальнейшее повышение содержание Tb приводит к снижению интенсивности фотолюминесценции. В области фиолетово-голубой люминесценции (400 – 480 нм) наблюдалось уменьшение интенсивности люминесценции с увеличением концентрации тербия в люминофоре.

Список литературы

1. Синельников Б.М., *Физика и технология люминофоров. Часть 1. Физика процессов люминесценции*. Ставрополь: СевКавГТУ, **2004**. – 102с.
2. Сычев М.М., Минакова Т.С., Слизов Ю.Г., Шилова О.А., *Кислотно-основные характеристики поверхности твердых тел и управление свойствами материалов и композитов*. Санкт-Петербург: Химиздат, **2016**. – 274 с.
3. Silva A.A., Cebim M.A., Davolos, *J. Lumin.* **2008**, 128, 1165 – 1168.

Синтез и исследование катализаторов селективного гидрирования диенов в составе бензина каталитического крекинга

А. А. Саломатина^{1,2,*}, В. Ю. Перейма², А. В. Сайко², О. В. Климов²

¹Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия

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

*sillyann@mail.ru

В настоящее время одним из основных компонентов высокооктановых автомобильных топлив является бензин каталитического крекинга (БКК) [1]. Перед использованием в качестве компонента смешения, БКК подвергают процессу гидроочистки, осуществляемому с целью удаления серосодержащих соединений. Жесткие условия процесса гидроочистки (высокие температуры и давления) обуславливают необходимость предварительного гидрирования содержащихся в БКК диеновых углеводородов, способствующих закоксуыванию катализатора продуктами полимеризации. При этом процесс гидрирования должен протекать селективно, так как параллельное насыщение олефиновых углеводородов приводит к снижению октанового числа. В связи с применением на российских нефтеперерабатывающих предприятиях исключительно импортных катализаторов селективного гидрирования диенов (СГД) актуальной задачей является разработка отечественных конкурентоспособных аналогов.

В данной работе предложен метод приготовления никель-молибденовых катализаторов СГД БКК, и проведено изучение влияния их состава на каталитические характеристики.

В ходе данной работы методом пропитки был приготовлен ряд NiMo/Al₂O₃ катализаторов СГД БКК с различным соотношением активных металлов. Приготовленные катализаторы были испытаны в процессе СГД в бензиновой фракции каталитического крекинга (диапазон температур кипения 30 – 210 °С) и в модельной смеси, содержащей 10 масс.% гексена, 2 масс.% изопрена, 0,0525 масс.% тиофена, 0,056 масс.% изобутилмеркаптана, остальное – изооктан. Содержание диолефинов в сырье и гидрогенизате определяли методом газовой хроматографии и методом определения диенового числа нефтепродуктов с помощью реакции присоединения малеинового ангидрида (метод UOP 326), компонентный углеводородный состав – методом ASTM D6730.

Результаты тестирования образцов в бензиновой фракции позволяют сделать вывод о том, что среди протестированных образцов с увеличением соотношения Ni/Mo имеет место увеличение активности в превращении диенов. Наибольшая активность наблюдается при соотношении активных металлов, равном 1,5. В то же время увеличение соотношения активных металлов в условиях проведения испытаний практически не влияет на степень гидрирования моноолефинов а, следовательно, и на октановое число получаемого продукта. Таким образом, при увеличении соотношения Ni/Mo также отмечено увеличение селективности процесса СГД БКК.

Аналогичные результаты были получены в ходе испытаний синтезированных катализаторов в модельной смеси: с увеличением загрузки активных металлов каталитическая активность также увеличивается и достигает максимума при соотношении Ni/Mo = 1,5.

Использование катализатора с оптимизированным составом в процессе СГД позволяет достичь степени гидрирования диенов более 85 % (снижение диенового числа с 4,3 до 0,6), что позволяет получать продукт, соответствующий требованиям к сырью процесса гидрообессеривания БКК.

Список литературы

1. Brunet S., Mey D., Perot G., Bouchy C., Diehl F., *Applied Catalysis A: General*, **2005**, 278, 143 – 172.

Разработка катализаторов Ag-CeO₂/SBA-15 для восстановления 4-нитрофенола

А. В. Таратайко, Г. В. Мамонтов*

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*grigoriymamontov@mail.ru

Большой интерес к Ag-содержащим катализаторам в химическом производстве и «зеленой» химии, помимо свойств, присущих катализаторам на основе благородных металлов в целом, обусловлен их относительно низкой стоимостью, низкотемпературной активностью и возможностью увеличения их активности при контакте с полупроводниками или оксидами переходных металлов, например, CeO₂ [1, 2]. Недостатком Ag-CeO₂ систем является относительно невысокая удельная поверхность, что требует дополнительной стабилизации системы на первичном носителе, например, SiO₂. В качестве перспективного носителя рассматривается SBA-15 – мезопористый материал, представляющий собой систему гексогонально упорядоченных цилиндрических пор и состоящий из аморфного оксида кремния, который обладает высокой удельной поверхностью (600–800 м²/г) [3]. Целью данной работы стало получение системы Ag-CeO₂/SBA-15, проведение исследования свойств системы и изучение ее каталитической активности в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол при комнатной температуре и атмосферном давлении.

SBA-15 был получен темплатным синтезом [4] с использованием в качестве темплата триблоксополимера Pluronic P-123 (BASF, Германия). Серебро- и/или церий-содержащие катализаторы (Ag/SBA-15, CeO₂/SBA-15, Ag-CeO₂/SBA-15) получены методом пропитки по влагеомкости гибридной структуры Pluronic P-123@SBA-15 водными растворами AgNO₃ и/или Ce(NO₃)₃·6H₂O с добавкой лимонной кислоты. Содержание Ag и CeO₂ в полученных образцах составило 5 и 10 масс. %, соответственно. Синтезированные образцы исследовали методами адсорбции азота при температуре -196 °С, РФА, МУРР, ЭСДО, ТПВ Н₂. Каталитическая активность образцов исследована в реакции восстановления 4-нитрофенола в 4-аминофенол боргидридом натрия при комнатной температуре и атмосферном давлении в водной среде.

Методом низкотемпературной адсорбции азота было проведено исследование текстуры синтезированных образцов. Полученные образцы имеют высокую удельную поверхность (594–754 м²/г) и объем пор (0,86–1,04 см³/г), а также узкое распределение пор по размерам (5,5–7,8 нм). Данные РФА и МУРР указывают на формирование частиц серебра размером до 10 нм и частиц CeO₂ размером 3–4 нм, а также подтверждают гексогонально упорядоченную структуру SBA-15 в полученных образцах. Совместное восстановление окисленных форм серебра и поверхности частиц CeO₂ (ТПВ) и наличие красного сдвига плазмонного поглощения серебра (ЭСДО) подтверждают наличие контактного взаимодействия активных компонентов при их совместном нанесении. Наибольшей каталитической активностью в реакции восстановления 4-нитрофенола в синтезированной серии обладает образец Ag-CeO₂/SBA-15 ($k = 0,013 \text{ с}^{-1}$), что указывает на положительное влияние взаимодействия компонентов на каталитическую активность.

Таким образом, показано, что использование материала SBA-15 в качестве носителя, а также стабилизирующая роль лимонной кислоты и триблоксополимера позволяют получать высокодисперсные частицы Ag и CeO₂, дисперсность которых увеличивается при совместном нанесении. Кооперация активных центров серебра и оксида церия приводит к росту активности в окислительно-восстановительных каталитических процессах.

Работа выполнена при поддержке проекта РНФ «18-73-10109».

Список литературы

1. Muroi, T., *Role of Precious Metal Catalysts, Noble Metals*, Dr. Y.-H. Su (Ed.), **2012**.
2. Wen C., Yin A., Dai W.-L., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2014**, 160-161, 730 – 741.
3. Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E.F., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, 125, 170 – 223.
4. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 6024 – 6036.

Ni–содержащие оксиды La₂O₃ и Mn₂O₃ как прекурсоры катализаторов углекислотной конверсии метана

К. Н. Лисовая, А. П. Тюрина, Н. В. Дорофеева*, О. В. Водянкина

Томский Государственный Университет, Томск, Россия

*nv-dorofeeva@yandex.ru

Углекислотная конверсия метана, Dry Reforming of Methane, (DRM) привлекает пристальное внимание исследователей как перспективный процесс переработки биогаза в синтез газ. Кроме того, соотношение продуктов DRM близкое к 1 технологически выгодно для ряда химических процессов, например, для получения жидких углеводородов, гидроксирования олефинов, получения диметилового эфира и др. Катализаторами процесса DRM являются переходные металлы VIII группы, нанесенные на различные носители, среди которых особое внимание уделяется никелю. Известно, что количество продуктов углетождения, образующихся в процессе окисления метана, а, следовательно, и стабильность катализатора, зависит от размера частиц никеля. В связи с этим носители для Ni-содержащих катализаторов DRM должны обеспечивать высокую дисперсность частиц активного компонента и препятствовать их агрегации.

Целью настоящей работы является исследование формирования прекурсоров никелевых катализаторов на носителях La₂O₃ и La₂O₃–Mn₂O₃, влияния способов приготовления носителей на структуру, фазовый состав, а также на характер восстановления нанесенных Ni-содержащих частиц до Ni⁰.

Цитратным методом и методом Печини были синтезированы 2 серии образцов оксидов La₂O₃ и La₂O₃–Mn₂O₃ с мольным соотношением La/Mn = 1, на которые был нанесен Ni (10 масс.%) из раствора нитрата никеля. Все полученные образцы прокаливали при 700 °С 4 ч. Синтезированные носители и Ni-содержащие оксидные предшественники были охарактеризованы комплексом физико-химических методов: РФЛА, термогравиметрия, РФА, ПЭМ, ТПВ-H₂, текстурные характеристики определены методом низкотемпературной адсорбции азота.

В составе образцов La₂O₃, приготовленных как цитратным методом, так и методом Печини, помимо основной фазы оксида La₂O₃, установлено значительное количество гидроксида лантана, который при взаимодействии с раствором соли никеля и прокалики приводит к появлению фазы никелата лантана LaNiO₃ с размером частиц около 9 и 7 нм, соответственно. Восстановление никеля из структуры LaNiO₃ происходит в два этапа в диапазоне 250 – 700 °С, что соответствует переходу Ni³⁺ → Ni²⁺ → Ni⁰, и приводит к полному разложению LaNiO₃ до La₂O₃ и частиц Ni⁰. Температура начала восстановления ионов никеля для образца, полученного цитратным методом, ниже, чем для образца, полученного методом Печини, что может быть связано со стабилизацией более мелких частиц никелата лантана фазой оксида лантана.

Для систем La₂O₃–Mn₂O₃, синтезированных обоими методами, установлено образование единственной фазы – манганита лантана со структурой перовскита LaMnO_{3+δ} (δ > 0). Пропитка манганитов лантана раствором нитрата никеля приводит к частичному внедрению Ni²⁺ в кристаллическую решётку носителей, другая часть катионов Ni²⁺ распределена по поверхности в виде фазы NiO с размером ОКР ~13 нм. Для прекурсоров катализаторов на основе манганитов лантана наблюдаются сложные профили поглощения водорода, что является следствием многофазного состава: помимо восстановления частиц никеля наблюдается восстановление ионов марганца Mn⁴⁺ → Mn³⁺ в диапазоне 250 – 550 °С.

Изотермическая обработка при 700 °С Ni-содержащих оксида и манганита лантана в токе H₂/Ar приводит к формированию частиц металлического никеля с размерами 15 и 13 нм, соответственно.

Работа была поддержана грантом Российского научного фонда (проект 19-73-30026).

Кинетика восстановления водородом CuO, NiO и CuO-NiO оксидов – модельных катализаторов облагораживания биомассы

А. В. Федоров*, Р. Г. Кукушкин

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

*fedorov@catalysis.ru

В настоящей работе была исследована кинетика восстановления модельных CuO, NiO и CuO-NiO оксидов – катализаторов облагораживания биомассы, процессов деоксигенации, на основании данных температурно-программируемого восстановления водородом (ТПВ-H₂).

Катализаторы были приготовлены методом сплавления и прокалики солей нитратов при температуре до 600 °С. Были приготовлены индивидуальные оксиды CuO и NiO, а также композитный образец CuO-NiO с содержанием меди 20 % мол. Катализаторы были исследованы методом РФА *in situ* и методом температурно-программируемого восстановления водородом (10 % H₂ в Ar). Скорость нагрева варьировали в диапазоне 3 – 12 °С/мин.

Исследование РФА *in situ* показало, что в образце NiO восстановление оксида никеля начинает протекать при температуре ~ 350 – 400 °С и полностью заканчивается только при ~ 500 °С при скорости нагрева 12 °/мин. Введение меди в оксид никеля существенно снижает температуры начала и окончания процесса восстановления, которые составляют ~ 250 и 400 °С соответственно, при аналогичной скорости нагрева. Также, добавка меди увеличивает дисперсность оксида никеля в CuO-NiO образце. Кроме этого наблюдается формирование твердого раствора Cu²⁺ в NiO. При этом оксид меди в Cu-содержащем образце находится в двух состояниях: в виде кристаллического оксида меди и в виде твердого раствора Cu²⁺ в NiO.

Согласно данным ТПВ-H₂ в случае индивидуальных оксидов NiO, CuO кривые восстановления представляют собой одинарные пики. Причем температура начала восстановления оксида меди ниже, чем у NiO. Профиль ТПВ-H₂ для образца CuO-NiO существенно отличается от профилей индивидуальных оксидов CuO и NiO. При высоких скоростях нагрева 6 – 12 °С/мин в начальной температурной области наблюдается острый пик, который, по всей видимости, связан с восстановлением высокодисперсного оксида меди. Это подтверждается данными РФА *in situ*, согласно которым рефлексы, соответствующие оксиду меди, исчезают при восстановлении CuO-NiO образца в диапазоне температур 250 – 300 °С. Дальнейший процесс восстановления смешанного оксида CuO-NiO, вероятно, сопровождается наличием 2- или 3-х широких перекрывающихся пиков поглощения водорода.

Кажущиеся энергии активации, рассчитанные с помощью метода Киссинджера, для процессов восстановления CuO и NiO составляют 45 и 69 кДж·моль⁻¹ соответственно, что согласуется с термодинамикой (ΔG°_f CuO = -127 кДж·моль⁻¹, ΔG°_f NiO = -216 кДж·моль⁻¹). Значение E_a в процессе восстановления оксида меди, входящего в состав CuO-NiO выше, чем у чистого оксида (57 > 45 кДж·моль⁻¹). Это, может быть связано с тем, что оксид меди в образце смешанного оксида образует твердый раствор Ni²⁺ в CuO. Кроме этого, наблюдается существенное увеличение значения предэкспоненциального множителя lnA с 6.5 до 11.4, что обусловлено более дисперсным состоянием частиц оксида меди в образце смешанных оксидов. Фактически, чем выше дисперсность, тем выше величина поверхности частиц оксида меди. Кроме того, известно, что с увеличением дисперсности поверхность частиц оксида становится более дефектной, что приводит к увеличению их реакционной способности. Более дисперсное состояние оксида меди, по всей видимости, определяет синергетический эффект восстановления смеси CuO-NiO.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-53-10005.

Влияние температуры обработки сибунита на активность рутениевых катализаторов синтеза аммиака

В. А. Борисов^{1,2}, П. А. Федотова^{2,*}, К. Н. Иост¹, В. Л. Темерев¹, Ю. В. Суровикин¹, Д. А. Шляпин¹

¹Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Омск, Россия

²Омский государственный технический университет, Омск, Россия

*p-fedotova96@mail.ru

Синтез аммиака является одним из ключевых процессов в современной мировой промышленности. В данном производстве используют катализаторы на железе из-за низкой стоимости и доступности, но процесс идет при высокой температуре и давлении (500 °С и 30 МПа, соответственно). Использование нанесенного рутения вместо железа позволяет значительно снизить температуру (до 350 °С) и давление (до 8 МПа). В данной работе была подготовлена серия катализаторов Cs-Ru и Ba-Ru на Сибунитах с различной структурой пор и степенью графитизации для синтеза аммиака в мягких условиях (300–400 °С и 0,6 МПа). Целью исследования является влияния термомодификации Сибунита на структурные особенности носителя, характер взаимодействия щелочных и щелочноземельных металлов с рутением, а также активность и термическую стабильность нанесенных на Сибунит рутениевых катализаторов.

В качестве носителя был использован графитоподобный углеродный мезопористый материал Сибунит, с удельной поверхностью 303 м²/г и размером гранул в диапазоне 0,4–0,8 мм.

Анализ спектров комбинационного рассеяния носителей показал наличие интенсивной линии при 1597 см⁻¹, которая соответствует полносимметричным продольным валентным колебаниям связей С=C (G-полоса). В спектре также регистрируется линия при 1330 см⁻¹ (D-полоса) и полосы 2654 см⁻¹ (2D-полоса), 2924 см⁻¹. Размер частиц рутения по данным ОКР можно установить только для образца Ru Sib 1400 Н₂ – он составляет ~6,3 нм. Для остальных образцов рассчитать размер рутения не удастся, т.к. соединения цезия и бария значительно более контрастные. Согласно результатам ПЭМ и ЭДС во всех образцах катализаторов частицы рутения с размерами от 1,5 до 12 нм равномерно распределены по носителю.

Удельная активность цезий содержащих образцов находится в пределах 5 – 7 ммоль NH₃/(г кат.*час). Для катализаторов, модифицированных барием удельная активность составила 4,8 – 6,5 ммоль NH₃/(г кат.*час). Наиболее активным катализатором в пересчете на г Ru из всех образцов является 0,38Ru-13,6Cs/Sib2200 с показателем 1,71 ммоль NH₃/(г Ru.*час). Для немодифицированного образца с наименьшей температурой предварительной обработки носителя (4%Ru/Сибунит-1400) наблюдалось максимальное количество потерь углерода (5,5 мас.%), но при добавлении промотора, метанирование сократилось на 15%. При использовании модификатора бария для всех катализаторов наблюдается наибольшее снижение количества потерь углерода относительно немодифицированных образцов от 20 – 30% (для Сибунит-1600 и 1800) до 60 – 70% (для Сибунит-1400, 2000 и 2200). Соединения бария располагаются преимущественно вблизи частиц рутения, ограничивая количество активированного водорода.

В результате предварительной графитизации удельная площадь поверхности снижается в 10 раз, но возрастает термическая стабильность, о чем свидетельствуют результаты ТГА в окислительной атмосфере. По данным ИК и ЭПР можно предположить, что в результате термомодификации Сибунита происходит взаимодействие азота с носителем. С ростом температуры предварительной обработки возрастает активность для всех образцов вне зависимости от используемого модификатора катализаторов. Так же с ростом температур высокотемпературной обработки Сибунита увеличивается термическая стабильность катализатора в восстановительной атмосфере.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект № 18-73-00255.

Формирование промежуточных фаз при кристаллизации алюмофосфата

AlPO₄-11

М. Р. Аглиуллин^{1,*}, З. Р. Хайруллина², Р. З. Куватова¹, Б. И. Кутепов¹

¹Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Россия

*maratradikovich@mail.ru

Алюмофосфатное молекулярное сито AlPO₄-11 благодаря наличию одномерной канальной структуры с размером пор 0.40×0.65 нм и возможностью изоморфного внедрения в кристаллическую решетку атомов металлов переменной валентности представляет собой значительный интерес в качестве матриц для создания одноцентровых катализаторов жидкофазного окисления [1]. Однако вопросы, связанные с изучением его механизма кристаллизации, все еще остаются не до конца изученными. Поиск ответов на указанные вопросы позволяет разрабатывать способы синтеза молекулярных сит с заданными свойствами, что является важной и актуальной задачей в области цеолитного катализа.

В данной работе представлены результаты по изучению кристаллизации алюмофосфата AlPO₄-11, где в качестве источника алюминия использовался его гидратированный оксид Sasol SB.

Алюмофосфат AlPO₄-11 синтезировали гидротермальным методом по методике, описанной в [2], из геля состава 1.0 Al₂O₃*1.0 P₂O₅*0.3 SiO₂*1.0 DPA*50 H₂O при 200 °С с продолжительностью кристаллизации от 1 до 48 ч.

Полученные материалы охарактеризованы с помощью рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

Показано, что формирование AlPO₄-11 проходит через образование промежуточного кристаллического алюмофосфата, через 1 ч с момента кристаллизации, который быстро перекисталлизуется в AlPO₄-11. Полученная промежуточная фаза характеризуется удельной поверхностью S_{ВЕТ} = 70 м²/г и объемом пор V = 0.22 см³/г. Установлено, что полученный материал состоит из тонких пластин, которые формируют сферические агрегаты размером около 10 мкм.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (Проект № 18-73-00007).

Список литературы

1. Pastore H.O., Coluccia S., Marchese L., *Annu. Rev. Mater. Res.*, 35, **2005**, 351 – 95.
2. M. Lok, Celeste A. Messina, Robert L. Patton, Richard T. Gajek, Thomas R. Cannan, Edith M. Flanigen U. S. Patent, 4440871. **1984**.

Промотирование катализаторов для получения водорода в реакции автотермического риформинга этанола

А. С. Шляхтина^{1,*}, Е. В. Матус^{1,2}, О. Б. Сухова², М. А. Керженцев²

¹Новосибирский Государственный Технический Университет, Новосибирск, Россия

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

*alexandra_issakova@mail.ru

Водородная энергетика стремительно развивается по всему миру. Она имеет ряд преимуществ: водород – широко распространенный элемент, обладающий высокой теплотой сгорания; продуктом сгорания водорода является вода, что позволит снизить рост загрязнения окружающей среды; высокая энергоемкость технологии [1].

Одним из способов получения водорода является автотермический риформинг этанола (АТР C_2H_5OH), отличающийся возможностью регулирования соотношения H_2/CO , высокой скоростью старта процесса и быстрым откликом на изменение условий реакции, а также простотой реактора и пониженным расходом топлива [2, 3]. Типичными катализаторами реакции АТР являются Pt, Rh, Pd и Ni, нанесенные на оксидные носители. Для достижения высокой активности и устойчивостью к зауглероживанию [4] предлагается промотирование катализаторов.

Целью данной работы является исследование влияния промотора на физико-химические свойства Ni/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.8}-катализаторов, а также разработка высокоактивных, устойчивых к зауглероживанию катализаторов для получения водорода.

Синтезирована серия Ni/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.8}-катализаторов, промотированных Me (Me = Pt, Pd, Rh или Re, 0.1 – 0.4 масс.%). Комплексом методов исследованы физико-химические свойства полученных материалов, проведены испытания в реакции АТР C_2H_5OH .

Для биметаллических катализаторов показано, что промотор находится в высокодисперсном состоянии и его введение в состав катализатора не оказывает влияние на текстурные и структурные свойства материалов, формы стабилизации катионов Ni²⁺ в оксидной матрице. Выявлено, что тип и содержание промотирующей добавки, а также способ введения предшественников металлов в матрицу носителя (последовательная или совместная пропитка по влагеомкости) определяют окислительно-восстановительные свойства катионов Ni²⁺. Восстанавливаемость катализаторов улучшается при увеличении содержания промотирующей добавки, в ряду промоторов Re < Rh < Pd < Pt и при использовании метода совместной пропитки.

Установлено, что выход водорода в АТР C_2H_5OH в присутствии Ni-Me/Ce_{0.8}La_{0.2}O_{1.8} катализаторов увеличивается в следующем ряду промоторов Pt < Rh < Pd < Re, что, по-видимому, обусловлено образованием Ni-Me сплава, определяющего термостабильность и окислительно-восстановительные свойства активного компонента. Улучшение показателей АТР C_2H_5OH наблюдается при увеличении содержания промотора и использовании метода совместной пропитки. Конверсия C_2H_5OH при 600 °С для всех образцов составила 100 %. Определен оптимальный промотор – Re, в присутствии которого возрастает термостабильность материала, а также наблюдается наибольший выход водорода: 60 %.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИК СО РАН (проект АААА-А17-117041710090-3).

Список литературы

1. Овчинников С.В., Клименко И.В., *Введение в энергетику*, **2014**, 105 – 109.
2. Крылов О.В., *Катализ в промышленности*, **2007**, 2, 13 – 29.
3. Ismagilov Z.R., Matus E.V., Ismagilov I.Z., Sukhova O.B., Yashnik S.A., Ushakov V.A., Kerzhentsev M.A., *Catalysis Today*, **2019**, 323, 166 – 182.
4. Кулакова И.И., Лисичкин Г.В., *Каталитическая химия*, **2014**, 1, 47 – 50.

Хроматография

Пластины для ТСХ и Сорбенты

Современные принадлежности для тонкослойной хроматографии и сорбенты от ведущего производителя в мире, компании Macherey-Nagel



- Высокое качество
- Эффективность
- Селективность
- Большой выбор
- Отличная цена
- Со склада в Москве

MACHEREY-NAGEL



Алфавитный указатель

Лекторы и участники с тезисами на английском языке

A	
Aires F. J. C. S.	16
C	
Cortés Corberán V.	14
F	
Fedorovich Z. P.	20
K	
Kovalslii V. Yu.	21
Kozlova E. A.	18
L	
La Parola V.	12
Liotta L. F.	9
M	
Markovskaya D. V.	22
P	
Pantaleo G.	11
S	
Sadykov V. A.	10
Y	
Yafarova L. V.	23

Лекторы и участники с тезисами на русском языке

A		Ф	
Аглиуллин М. Р.	25	Федоров А. В.	39
B		Федотова П. А.	40
Ватутина Ю. В.	26	X	
Водорезова О. Ю.	27	Хайруллина З. Р.	41
E		Ш	
Емелин А. В.	17	Шляхтина А. С.	42
Ж			
Жилякова Е. А.	28		
K			
Капишников А. В.	29		
Князева Е. И.	30		
Кобзарь Е. О.	31		
L			
Лавренов А. В.	15		
Лысова Д. Е.	32		
P			
Пестряков А. Н.	13		
Петрунин Д. А.	33		
Попов М. В.	34		
P			
Родионова А. В.	35		
C			
Саломатина А. А.	36		
T			
Таратайко А. В.	37		
Тюрина А. П.	38		