

## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КАТАЛИЗА

Криворучко О.П., Жужгов А.В., Болотов В.А., Танашев Ю.Ю., Молина И.Ю., Пармон В.Н.

**Новый подход к синтезу бемита ( $\gamma$ -Al(OOH)) путем воздействия СВЧ-излучения на гиббсит: кинетика твердофазных превращений и диэлектрические свойства реагентов ..... 7**

В работе предложен новый подход к синтезу кристаллического бемита путем воздействия СВЧ-излучения на гиббсит. Исследована кинетика твердофазных превращений гиббсита при его СВЧ-активации и измерены диэлектрические характеристики исходных и СВЧ-активированных образцов гиббсита. Показано, что увеличение времени СВЧ-воздействия на гиббсит приводит к увеличению значений  $\tan\delta$ , что свидетельствует о лучшей способности СВЧ-активированных образцов гиббсита диссипировать СВЧ-энергию за счет образования аморфной составляющей, содержащей различное количество слабо связанной молекулярной воды. Химическая формула для аморфной составляющей может быть представлена в общем виде как  $Al_2O_3 \cdot xH_2O$  ( $0,5 < x < 3,0$ ). Представленные результаты могут послужить основой для разработки новых малоотходных, ресурсо- и энергосберегающих методов синтеза кристаллического бемита и получения из него соответственно  $\gamma$ - $Al_2O_3$  с необычными по сравнению с известными низкотемпературными модификациями оксидов  $Al^{3+}$  кислотнo-основными и текстурными характеристиками.

**Ключевые слова:** гиббсит, кристаллический бемит, СВЧ-активация гиббсита, аморфная составляющая гиббсита, диэлектрические свойства, механизм, кинетика, твердофазные превращения.

Тарасевич М.Р., Богдановская В.А., Андреев В.Н.

**PtCoCr/C электрокатализаторы для топливных элементов с протонпроводящим полимерным электролитом ..... 16**

Обсуждены результаты работ, проводимых в ИФХЭ РАН по созданию современных каталитических систем (PtCoCr/C) со структурой ядро – оболочка, где ядро – сплав металлов, а оболочка обогащена платиной. Новым свойством катализатора, обеспечивающим активность, селективность в отношении восстановления  $O_2$  до воды и коррозионную устойчивость, является снижение заполнения поверхности Pt в оболочке прочно хемосорбированным кислородом. Разработана архитектура катода МЭБ при использовании PtCoCr/C, проведены его испытания (ресурсные и ускоренное стресс-тестирование) в ТЭ с протонпроводящим полимерным электролитом. Показано, что при использовании PtCoCr/C (30 мас.% Pt) и снижении расхода Pt на катоде в два раза достигнутые характеристики не уступают таковым с Pt/C катализатором. Кроме того, в исследованных условиях эффективность использования Pt в PtCoCr/C значительно выше, чем в Pt/C. Полученные результаты открывают возможность перехода к следующему этапу работ – организации производства современных низкотемпературных ТЭ с характеристиками, соответствующими мировому уровню, с использованием отечественных материалов.

**Ключевые слова:** синтез катализатора, электрокатализ, реакция электровосстановления кислорода, коррозия, топливный элемент, мембранно-электродный блок (МЭБ), протонпроводящий полимерный электролит.

## КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Салахов И.И., Батыршин А.З., Сергеев С.А., Букатов Г.Д., Барабанов А.А., Сахабутдинов А.Г., Захаров А.А. Гильманов Х.Х.

### Полимеризация пропилена в жидком мономере в присутствии современных высокоэффективных титан-магниевых катализаторов ..... 27

В лабораторных условиях проведены сравнительные исследования процесса полимеризации пропилена в жидком мономере на титанмагниевого катализаторе ИК-8-21, разработанном в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, и импортных промышленных катализаторах (условное название – ТМК-1, -2, -3). Оценивали активность и стереоспецифичность катализаторов, а также свойства образующегося полипропилена: его гранулометрический состав, физико-механические характеристики. Показано, что катализатор ИК-8-21 по каталитическим свойствам в синтезе полипропилена не уступает импортным аналогам. Образующийся на ИК-8-21 порошок полипропилена однороден и обладает хорошей морфологией. Физико-механические характеристики полипропилена, синтезированного на отечественном катализаторе ИК-8-21, близки к таковым для полипропилена, полученного с использованием импортного катализатора ТМК-1.

**Ключевые слова:** титанмагниевый катализатор, пропилен, полимеризация, полипропилен, изотактичность, гранулометрический состав, физико-механические свойства.

### Алимарданов Х.М., Велиева Ф.М., Абасов С.И., Рагимова Н.М. Каталитическое дегидрометилирование метилциклогексана и совместное превращение фракций прямогонного бензина и метанола в присутствии модифицированных форм морденита и пентасила ..... 32

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований реакции дегидрометилирования (ДГМ) метилциклогексана (МЦГ) и совместного превращения фракций прямогонного бензина и метанола на модифицированных формах морденита и пентасила в присутствии различных акцепторов водорода ( $O_2$ ,  $CO_2$ ). Высокая селективность по изомерам ксилола наблюдается на поликатионных модификациях HNa-ЦВМ. На этих каталитических системах степень ДГМ и дегидродиспропорционирования (ДГД) МЦГ с увеличением соотношения  $O_2 : CO_2$  в интервале 0,05 : 1÷1,5 растет, а степень дегидрирования его в толуол остается практически без изменения. Высокие выходы ди- и триметилбензолов достигаются при взаимодействии метанола с бензиновой фракцией 100–140 °С, состоящей главным образом из  $C_7$ – $C_8$  углеводородов. Результаты исследования могут быть использованы при риформинге прямогонного бензина с целью повышения выхода  $C_8$ – $C_9$  ароматических углеводородов.

**Ключевые слова:** дегидроалкилирование, метилциклогексан, бензиновая фракция, метанол, цеолитные катализаторы.

## КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Бобкова Т.В., Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Островский Н.М.

### Дезактивирующее влияние азотистых соединений на превращения модельных углеводородов и реального сырья в условиях каталитического крекинга ..... 40

Изучено влияние содержания и природы азотистых соединений на распределение целевых продуктов при превращениях модельных уг-

леводородов в условиях крекинга на равновесном цеолитсодержащем катализаторе. На примере крекинга *n*-ундекана показано уменьшение почти в 2 раза конверсии, выходов пропан-пропиленовой (ППФ) и бутан-бутиленовой фракций (ББФ) при увеличении содержания пиррола в сырье до 3000 ppm по азоту. Увеличение содержания азота в сырье приводит к нелинейному уменьшению констант скорости реакции крекинга *n*-ундекана. Установлено, что зависимость выхода ППФ, ББФ, изобутана в ББФ при крекинге *n*-ундекана в присутствии различных азотистых соединений от конверсии остается постоянной, вероятно, отравление происходит только в результате блокировки кислотных центров катализатора. Установлено большее отравляющее действие пиррола, индола при крекинге углеводородов *n*-ундекана и декалина, являющихся сильными донорами водорода, сопровождающееся образованием аммиака. Хинолин проявляет большую отравляющую способность при каталитическом крекинге кумола с низкой [H]-донорной активностью. При каталитическом крекинге негидроочищенного вакуумного газойля с высоким содержанием ароматических структур хинолин отравляет катализатор в большей степени, чем индол. При переработке тяжелого остатка гидрокрекинга, богатого углеводородами парафино-нафтенного ряда, наибольшую отравляющую способность проявляет индол.

**Ключевые слова:** каталитический крекинг, равновесный катализатор, отравление азотистыми соединениями, перенос водорода, вакуумный газойль, остаток гидрокрекинга.

Киселёва Т.П., Посохова О.М., Целютина М.И.,  
Резниченко И.Д., Алиев Р.Р., Скорникова С.А.

### **Система катализаторов гидроочистки и депарафинизации для получения дизельного топлива ЕВРО ..... 45**

ОАО «АЗКиОС» располагает современными катализаторами гидроочистки и депарафинизации, которые представляют собой единую комплексную каталитическую систему для получения дизельного топлива. С целью повышения эффективности катализатора депарафинизации проведена оптимизация технологии синтеза цеолита ЦВМ: введена стадия гидротермальной обработки силикагеля (ГТО), приводящая к повышению реакционной способности силикагеля, сокращению продолжительности кристаллизации, снижению размеров кристаллитов цеолита. Проведено сравнительное испытание катализаторов депарафинизации – разработанного (ДЕП) и промышленного (СГК-1). Установлено, что промотирование цеолита ( $Zn^{2+}$  или  $La^{3+}$ ) приводит к повышению активности катализатора депарафинизации и позволяет получать высокие выходы дизельной фракции при более низкой температуре, чем при использовании промышленного СГК-1. По результатам пилотных испытаний на реальном сырье показано, что использование комплексной системы катализаторов АГКД-400/ДЕП обеспечивает получение дизельного топлива с предельной температурой фильтруемости минус 38 °С и содержанием серы 35 ppm на протяжении не менее 720 ч. Предлагаемая каталитическая система может быть реализована на многих нефтеперерабатывающих предприятиях для получения дизельного топлива ЕВРО.

**Ключевые слова:** дизельное топливо, катализатор депарафинизации, промотирование, предельная температура фильтруемости, цеолит.

Смоликов М.Д., Шкуренок В.А., Яблокова С.С., Кирьянов Д.И.,  
Белопухов Е.А., Зайковский В.И., Белый А.С.

### **Изомеризация *n*-гептана на катализаторах Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 51**

Приготовлены катализаторы Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с содержанием цеолита морденит от 10 до 50 мас.%. В качестве предшественника Pt были

использованы растворы  $H_2PtCl_6$  и  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ . Методом просвечивающей электронной микроскопии показано, что локализация платины на смешанном носителе MOR/ $Al_2O_3$  напрямую зависит от природы предшественника металла. Катализаторы испытаны в реакции изомеризации *n*-гептана. Показано, что лучшие образцы катализаторов обеспечивают выход целевых продуктов – ди- и триметилзамещенных изомеров гептана на уровне 21 мас.% при температуре 280 °С и выходе стабильного катализата  $C_{5+}$  на уровне 79–82 мас.%. Катализаторы могут быть использованы для улучшения экологических характеристик бензинов путем их применения в процессе изомеризации фракции 70–105 °С прямогонного бензина.

**Ключевые слова:** Морденит, платиновые катализаторы, локализация платины, изомеризация *n*-гептана.

## ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

Стрельцов И.А., Винокуров О.Б., Токарева И.В., Мишаков И.В., Исупов В.П., Ведягин А.А.

**Влияние природы текстурного промотора на каталитические свойства никель-медного катализатора переработки углеводородов с получением углеродных нановолокон ..... 59**

В данной статье представлены результаты исследований по разработке и оптимизации способа приготовления катализатора, предназначенного для переработки углеводородов с получением углеродных материалов. В качестве способа приготовления катализатора был выбран метод механохимической активации смеси оксидов металлов в планетарной мельнице. Данный метод позволяет в одну стадию получать высокопроцентные (по активному компоненту, до 90–95 мас.%) оксидные катализаторы без образования стоков и вредных газов при прокаливании. Для стабилизации таких катализаторов используют текстурный промотор, который препятствует спеканию металлических дисперсных частиц при высокой температуре синтеза углеродных материалов. В работе проведены подбор текстурного промотора и оптимизация условий приготовления оксидного предшественника никель-медного катализатора.

**Ключевые слова:** никель-медный катализатор, разложение углеводородов, углеродные нановолокна, механохимическая активация.

## БИОКАТАЛИЗ

Манаенков О.В., Филатова А.Е., Макеева О.Ю., Кислица О.В., Долуда В.Ю., Сидоров А.И., Матвеева В.Г., Сульман Э.М.

**Ru-содержащие катализаторы на полимерной основе для конверсии целлюлозы в полиолы ..... 65**

В данной работе впервые в процессе гидролитического гидрирования целлюлозы были использованы Ru-содержащие катализаторы на основе сверхсшитого полистирола (MN 270) и его функционализированных аналогов (MN 100 и MN 500). Методом низкотемпературной адсорбции азота определены текстурные характеристики полимерных носителей и катализаторов. В стальном реакторе вместимостью 50 см<sup>3</sup> проведены эксперименты по конверсии целлюлозы в полиолы в среде субкритической воды при 245 °С, парциальном давлении водорода 6 МПа и частоте вращения мешалки 600 об/мин. Установлена зависимость между морфологическими параметрами носителей и активностью катализаторов на их основе. Показано, что наибольшую активность проявляет катализатор 1,0 % Ru/СПС MN 270. Сум-

марный выход сорбитола и маннитола составил в среднем 50 % при конверсии целлюлозы 85 %, что сопоставимо с показателями для более сложных и дорогих катализаторов. При условии дальнейшей оптимизации параметров процесса конверсии целлюлозы и совершенствования предложенных катализаторов возможна разработка высокоэффективного способа переработки целлюлозной биомассы в сырье для химического синтеза и производства биотоплива второго поколения.

**Ключевые слова:** целлюлоза, гетерогенный катализ, сверхсшитый полистирол, гидролитическое гидрирование, гекситолы.

Быков А.В., Никошвили Л.Ж., Любимова Н.А., Комар К.П.  
**Влияние режимов термического восстановления на формирование, устойчивость и каталитические свойства полимерстабилизированных наночастиц палладия в реакции селективного гидрирования ацетиленовых спиртов** ..... 72

Работа посвящена изучению термической деструкции ацетата палладия в интервале температур от 200 до 325 °С в среде промышленного сверхсшитого полистирола MN-270 методами ТГА и РФЭС. В ходе исследования показано, что ацетат палладия, распределенный в сверхсшитом полистироле, разрушается с образованием металлического палладия при более низких температурах, чем порошок чистой соли. Установлено, что в ходе деструкции происходит формирование и стабилизация кластеров палладия состава Pd<sub>7</sub>–Pd<sub>10</sub> и их частичная агрегация с формированием наночастиц палладия. Каталитическое тестирование полученных систем в реакции селективного гидрирования тройной связи диметилэтинилкарбинола в среде толуола при 90 °С показало их значительное превосходство в активности и селективности в сравнении с промышленным катализатором Линдляра: увеличение TOF более чем в два раза при достижении селективности 97,8 %.

**Ключевые слова:** ацетат палладия, кластеры палладия, сверхсшитый полистирол, термическая декомпозиция, РФЭС.

## ХРОНИКА

Илья Иосифович Моисеев.  
К 85-летию со дня рождения ..... 79

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

Институту органической химии  
им. Н.Д.Зелинского РАН – 80 лет! ..... 80

Лидеру строительного комплекса России –  
ОАО «ВНИПинефть» – 85 лет! ..... 80