

ПОДСЕКЦИЯ «КАТАЛИЗ»

Экспертный совет подсекции:

Председатель	к.х.н., ст.науч.сотр. Смирнов А. В.
Заместитель председателя	к.х.н., ст.науч.сотр. Пономарева О.А.
Секретарь	аспирант Логвин Л.А.
Члены совета	к.х.н., ст.науч.сотр. Атякшева Л.Ф.
	к.х.н., науч.сотр. Голубина Е.В.
	д.х.н., вед.науч.сотр. Иванова И.И.
	к.х.н., ст.науч.сотр. Локтева Е.С.
	д.х.н., профессор Романовский Б.В.
	д.х.н., вед.науч.сотр. Ростовщикова Т.Н.

Содержание

Физико-химические свойства модифицированных микро-мезопористых цеолитов ВЕА

Артеменкова Юлия Юрьевна, Кубарев Алексей Вячеславович

Вариация состава водно – органического растворителя как способ влияния на характеристики Pt/C и Pt₃Ni/C нанокатализаторов

Беленов Сергей Валерьевич

Гидроалкилирование бензола и этилбензола на металлсодержащих цеолитных катализаторах.

Бородина Ирина Борисовна

Каталитические супрамолекулярные системы на основе 2-гидроксипентиллированных полиэтилениминов

Гайнанова Гульнара Ахатовна

Моделирование процесса каталитического риформинга бензинов в реакторах с непрерывной регенерацией катализатора

Гынгазова Мария Сергеевна, Абрамин Андрей Леонидович

Новые каталитические композиционные материалы для разложения озона

Залозная Лариса Анатольевна

Chemical modeling of styrene production on the basis of casing- head gas of Kazakhstan

Assanbayeva Madina Bulatovna, Issamadiyeva Dilyara Zhaslanovna

Окисление спиртов до карбонильных соединений йодом в присутствии 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида

Кашпаров Иван Игоревич

Микро-мезопористые материалы на основе широкопористых цеолитов.

Кожина О.В., Монахова Ю.В.

Получение мезопористого оксида кремния с использованием циклодекстрина в качестве структурообразующего агента.

Котовщиков Юрий Николаевич, Фёдорова Анна Александровна, Морозов Игорь Викторович, Романовский Борис Васильевич

Мягкие катализаторы окисления лимонена на основе катионных поверхностно-активных веществ

Круговов Д.А., Краденова О.В.

Превращение метанола в присутствии каталитических систем различной природы

Маргулис Наталья Игоревна

СКВ-NO_x пропаном на катализаторах на основе HZSM-5

Милина М. И.

Дегидроалкилирование бензола этаном на Pt/MFI в присутствии акцептора водорода

Родионова Людмила Игоревна

Катализатор жидкофазного окисления на основе молекулярного сита MCM-41, модифицированного соединениями железа и кобальта

Сиротин Сергей Викторович

Исследование влияния неорганических носителей – цеолитов на активность иммобилизованной пероксидазы корня хрена по отношению к производным фенола

Субекин Алексей Юрьевич

Дегидрохлорирование дихлорэтана на углеродных катализаторах.

Тронова Наталия Владимировна

Изомеризация н-бутенов на микро/мезопористых катализаторах на основе цеолита феррьерит.

Хитев Юрий Павлович

Карбонилкарбоксилаты палладия: новый класс катализаторов циклопропанирования олефинов диазосоединениями

Шишилов Олег Николаевич, Стромнова Татьяна Алексевна

Конверсия этанола в водородсодержащий газ на Cu/CeO₂ катализаторах.

Ярыгина Л. О., Якимова М. С.

Физико-химические свойства модифицированных микро-мезопористых цеолитов ВЕА*Артеменкова Юлия Юрьевна¹, Кубарев Алексей Вячеславович²**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия**E-mail: lusdesol@land.ru*

К перспективным гетерогенным катализаторам алкилирования бензола олефинами C_{10} - C_{14} с целью получения прекурсоров моющих средств, относятся материалы с комбинированной микро-мезопористой структурой, полученные на базе цеолитов, в которых благодаря наличию мезопор облегчен транспорт молекул реагентов и продуктов реакции, что приводит к увеличению каталитической активности материала. Однако получение микро-мезопористых материалов на основе цеолитов зачастую сопровождается уменьшением кислотности катализатора, и как следствие снижением его каталитической активности.

Целью настоящей работы являлось получение катализатора с комбинированной микро-мезопористой структурой на основе цеолита ВЕА, реалюминирование его различными способами с целью повышения кислотности, исследование физико-химических свойств полученных образцов, а также каталитических свойств в реакции алкилирования бензола додецен-1.

Микро-мезопористые материалы получали путем обработки цеолита ВЕА с отношением $SiO_2/Al_2O_3=75$ раствором щелочи в присутствии бромида цетилтриметиламмония. Модифицирование проводили различными способами реалюминирования, такими как рН-контролируемая обработка раствором $Al(NO_3)_3$, обработка раствором $NaAlO_2$, связывание с Al_2O_3 с последующим ионным обменом, твердофазный обмен с $AlCl_3$, обработка парами $AlCl_3$.

Полученные материалы были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии в области колебаний ОН-групп, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3). Каталитические свойства образцов исследовали в статическом реакторе при атмосферном давлении, температуре $80^{\circ}C$, мольном отношении бензол:додецен-1=8:1 и массовом содержании катализатора 10%.

Данные по низкотемпературной адсорбции азота указывают на образование в цеолитных кристаллах ВЕА однородных мезопор диаметром 35-40 Å. Изучение кислотных свойств полученных образцов методами ИК-спектроскопии и ТПД аммиака показало, что получение микро-мезопористых материалов сопровождается уменьшением как количества, так и силы кислотных центров. Реалюминирование микро-мезопористого образца приводит к изменению его спектра кислотности, при этом наибольшим количеством Бренстедовских кислотных центров обладал образец, модифицированный нитратом алюминия, а Льюисовских – оксидом алюминия. Создание мезопор в цеолите приводит к увеличению начальной скорости превращения додецена-1 и селективности образования целевых продуктов реакции додецилбензолов. Исследование каталитических свойств реалюминированных микро-мезопористых образцов показало, что увеличение количества Бренстедовских кислотных центров приводит к росту селективности образования додецилбензолов, тогда как на Льюисовских кислотных центрах в основном протекает образование изомеров додецена-1.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №06-03-32914).

Вариация состава водно – органического растворителя как способ влияния на характеристики Pt/C и Pt₃Ni/C нанокатализаторов**Беленов Сергей Валерьевич¹***Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
serg1986chem@mail.ru*

Водородно - кислородные топливные элементы (ТЭ) являются перспективными экологически чистыми источниками энергии, в основе действия которых лежит непосредственное превращение энергии химической реакции между H_2 и O_2 в электрическую энергию. В качестве электрокатализаторов в низкотемпературных ТЭ используются наночастицы Pt и/или ее сплавов, нанесенные на микрочастицы углеродных материалов с развитой поверхностью. Одним из путей повышения активности и морфологической стабильности электрокатализаторов является замена чистой платины ее сплавами с различными d-металлами (Co, Fe, Ni, Ru и др.). Перспективным методом получения таких систем является жидкофазный синтез с применением $NaBH_4$ в качестве восстановителя прекурсоров. В процессе жидкофазного синтеза природа компонентов и состав растворителя влияют на смачиваемость поверхности углеродного носителя и адсорбцию прекурсоров, на состав сольватных комплексов металлов и их Red/Ox потенциалы, а также на вязкость раствора и условия транспорта реагентов к частицам углерода. Все это, в свою очередь, влияет на процессы нуклеации – роста металлических наночастиц, и в значительной степени определяет характеристики получаемых объектов.

Целью данной работы было получение Pt/C и Pt_xNi/C каталитических материалов методом боргидридного синтеза и выяснение влияния природы и состава водно-органического растворителя на их структурные и электрокаталитические характеристики.

В качестве носителей применяли графитизированные углеродные материалы Timrex HSAG300 и Vulcan XC 72. Для характеристики полученных материалов использовали РФА, РСА, термогравиметрию, просвечивающую электронную микроскопию и электрохимические методы исследования. В качестве среды для проведения синтеза наиболее подробно исследовали системы на основе бинарных растворителей вода – диметилсульфоксид (ДМСО) и вода – глицерин. Установлено, что для Pt/C катализаторов средний диаметр наночастиц ($D_{cp}(Pt)$) практически линейно зависит от содержания ДМСО в растворителе. Увеличение концентрации глицерина в растворе при синтезе Pt-Ni/C материалов приводит к закономерному уменьшению параметра решетки платины и межатомного расстояния Pt-Pt, что может быть следствием увеличения концентрации никеля в окристаллизованной фазе твердого раствора. Оптимизация методики синтеза позволила получить материалы, характеризующиеся $D_{cp}=2 - 3$ нм при загрузке Pt 20 – 30% масс. Сравнение их каталитической активности, в реакции электровосстановления кислорода с активностью коммерческих Pt/C катализаторов подтвердило высокое качество синтезируемых материалов. Проведенная работа подтвердила принципиальную возможность управления структурой самоорганизующихся металлуглеродных наноструктурированных материалов посредством вариации состава двухкомпонентного растворителя и изменения природы неводного компонента, и позволила получить высокоактивные Pt/C и Pt-Ni/C нанокатализаторы.

Литература

1. Travitsky N., Ripenbein T., Golodnitsky D., Rosenberg, Burshtein L., Peled E. Pt-, PtNi and PtCo-supported catalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells // Journal of Power Sources.- 2006.- 161.- pp.782-789

¹ Автор выражает благодарность профессору, д.х.н.Гутерману В.Е. за помощь в подготовке тезисов.

Гидроалкилирование бензола и этилбензола на металлсодержащих цеолитных катализаторах.**Бородина Ирина Борисовна**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: ibborodina@gmail.com*

Повышение термической устойчивости полистирола путем введения в его состав молекул *n*- и *m*-фенилстирола является важной промышленной задачей.

В данной работе предложена принципиально новая схема получения пара- и мета-фенилстиролов через стадию гидроалкилирования бензола этилбензолом с образованием *n*- и *m*-этилциклогексилбензолов (ЭЦГБ).

В качестве катализаторов для данного процесса были выбраны цеолиты H-Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 18-150), модифицированные металлами Ru, Rh, Pt, Pd, Ni, Co (0.5-1 мас.%) и оксидами La и Ce (1 мас.%) методом пропитки по влагоемкости. Исследование физико-химических свойств катализаторов проводили методами низкотемпературной адсорбции азота, химического анализа, ТПД аммиака, ТПВ водородом, а также ИК-спектроскопии адсорбированного СО. Каталитические свойства образцов исследовали в проточном реакторе в диапазоне температур 130-250 °С, давлении 10 атм и массовой скорости подачи сырья в интервале 1 - 64 г/г*ч.

На основании кинетических данных были выявлены основные направления реакции и показано, что основным маршрутом является парциальное гидрирование бензола и этилбензола в циклогексен и этилциклогексен, которые затем алкилируют этилбензол и бензол соответственно. Побочными процессами являются полное гидрирование с образованием циклогексана и этилциклогексана, крекинг и изомеризация циклогексильного кольца, а также более глубокое алкилирование с образованием производных ди- и трициклогексилбензолов.

Изучение влияния типа металла на активность и селективность по ЭЦГБ показало, что Ru – содержащие катализаторы наиболее активны в реакции гидроалкилирования, в то время как Pt-, Rh- и Pd – содержащие катализаторы способствуют гидрированию бензола и этилбензола до циклогексана и этилциклогексана, тем самым, снижая выход ЭЦГБ.

Добавки второго металла и оксидов ($X=\text{Ni}, \text{Co}, \text{La}_2\text{O}_3, \text{CeO}_2$) в катализаторах 1%Ru/X/Beta (с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=75$) приводят к незначительным изменениям в работе катализатора. Наибольшее влияние на работу катализатора оказывает добавка Ni. Так, увеличение содержания Ni от 0 до 2 мас.% приводит к значительному увеличению конверсии (от 60 до 90%) и увеличению стабильности работы катализатора (за 6 часов эксперимента конверсия практически не меняется), однако, соотношение селективностей смещается в сторону образования продуктов полного гидрирования (циклогексан, этилциклогексан), причем, чем больше Ni содержится в биметаллическом катализаторе, тем больше продуктов полного гидрирования образуется. Добавка Co (0.5 мас.%) приводит к уменьшению конверсии на 20%, при этом соотношение селективностей не изменяется, а добавки оксидов La и Ce не влияют существенно на работу катализатора.

Таким образом, оптимальным катализатором для получения этилциклогексилбензолов является 1%Ru/Beta с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 75, на котором выход ЭЦГБ составил 32 % с селективностью 45% при конверсии 71%.

Работа выполнена при финансовой поддержке фирмы Хальдор Топсе А/О.

**Каталитические супрамолекулярные системы на основе
2-гидроксibenзилированных полиэтилениминов**

Гайнанова Гульнара Ахатовна

*Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, Казань,
Россия*

E-mail: gaynanova@iopc.knc.ru

Одной из основных задач современной химии является поиск эффективных и селективных катализаторов, которые позволят интенсифицировать промышленные процессы и решить проблемы рационального использования природного сырья.

В данной работе рассмотрена самоорганизация и каталитическая активность 2-гидроксibenзилированных полиэтилениминов (ПЭИ) различной гидрофобности и степени замещения (m) в отсутствие и в присутствии катионных ПАВ (КПАВ) в среде вода-ДМФА (30%, об.).

$[-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NR})_m-]_n$, где R = C₆H₄OH-2, m = 0.3 (ПЭИ₁)

R = C₆H₃(OH-2)(i-C₉H₁₉-4), m = 0.12 (ПЭИ₂)

R = C₆H₃(OH-2)(i-C₉H₁₉-4), m = 0.16 (ПЭИ₃)

В качестве КПАВ использованы цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), N-цетил-N-(2-гидроксиэтил)-N,N-диметиламмоний бромид (ЦДГАБ), N-цетил-N,N-ди(2-гидроксиэтил)-N-метиламмоний бромид (ЦДГАБ), N-цетил-N-(2-гидроксипропил)-N,N-диметиламмоний бромид (ЦПАБ).

В среде вода-ДМФА (30%, об.) методами кондуктометрии и светорассеяния показана агрегация 2-гидроксibenзилированных ПЭИ в отсутствие и в присутствии КПАВ, определены критические концентрации ассоциации, относящиеся к началу агрегации и к структурным перестройкам в системе, размеры наноагрегатов, формирующихся в этих системах.

Каталитические свойства индивидуальных растворов ПЭИ и смешанных композиций ПЭИ-КПАВ изучены для процесса гидролитического расщепления 4-нитрофенилбис(хлорметил)фосфината при варьировании структуры и концентрации ПАВ, pH растворов и температуры. Увеличение pH среды приводит к возрастанию наблюдаемой константы скорости, но одновременно и к уменьшению каталитической активности систем.

Зависимости наблюдаемой константы скорости от концентрации катионных ПАВ имеют вид кривых с выходом на плато, что позволило применить для их обработки уравнение псевдофазной модели мицеллярного катализа и рассчитать константы скорости в полимер-коллоидной фазе и константы связывания субстрата с наноагрегатами (таблица). В ряду рассмотренных КПАВ наибольшей каталитической активностью обладают полимер-коллоидные системы на основе ЦДГАБ (ускорение более двух порядков).

Таблица. Параметры реакции гидролиза 4-нитрофенилбис(хлорметил)фосфината в полимер-коллоидных системах, pH 8, 25⁰С, вода-ДМФА (30%, об.)

Система	$k_m, \text{с}^{-1}$	$K_s, \text{л/моль}$	$10^3 \cdot \text{ККМ}, \text{моль/л}$	k_m/k_0^*
ПЭИ ₁ – ЦДГАБ	0.459	18	4.7	920
ПЭИ ₂ – ЦДГАБ	0.089	160	5.4	180
ПЭИ ₃ – ЦДГАБ	0.138	82	3.8	275
ПЭИ ₃ – ЦГАБ	0.037	130	3.7	75
ПЭИ ₃ – ЦПАБ	0.0275	84	4.9	55

* k_0 - константа скорости некаталитического процесса при pH 8, 25⁰С

Моделирование процесса каталитического риформинга бензинов в реакторах с непрерывной регенерацией катализатора

Гынгазова Мария Сергеевна, Абрамин Андрей Леонидович

Томский политехнический университет, Томск, Россия

E-mail: gyngazova@mail.ru

Нефть и продукты ее переработки являются основным источником энергии в промышленности и транспорте. Нефтеперерабатывающие процессы по масштабу стоят на первом месте среди всех каталитических процессов. Они поставляют наибольшее количество органического сырья для химической и нефтехимической промышленности [1].

В России вплоть до настоящего времени базовым и практически единственным процессом для производства высокооктановых бензинов остается каталитический риформинг. С использованием метода математического моделирования возможна экономическая оптимизация режима эксплуатации установок каталитического риформинга путем рассмотрения и расчета различных вариантов повышения их производительности.

Создание модели каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора ведется с позиций системного подхода. Описываемый процесс разбивается на множество элементарных стадий, для каждой из которых разрабатывается математическая модель сначала с точки зрения равновесия, затем учитывается недостижение реальными процессами равновесия за счет гидродинамической составляющей.

На настоящий момент пройдены все этапы создания математической модели процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора, которая представлена уравнениями материального и теплового балансов:

$$G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} = -u \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} - g \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l} + W$$

$$\rho \cdot C_p^{cm} \cdot G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = -u \cdot C_p^{cm} \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - g \cdot C_p^k \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial l} + \sum Q_j \cdot W_j$$

при $z=0$ $C_i=0$, $T=0$; при $l=0$ $C_i=C_0$ (на входе в реактор), $T=T_{вх}$; при $r=0$ $C_i=C_0$, $T=T_{вх}$

где C_i – концентрация i -го углеводорода, z – объем переработанного сырья, m^3 ; u – линейная скорость потока, m/c ; l – длина слоя катализатора в реакторе, m ; g – скорость движения катализатора, m/c ; W – суммарная скорость протекания реакций, $mol/(m^3 \cdot c)$, C_p^{cm} , C_p^k – теплоемкости смеси и катализатора, $Dж/(кг \cdot K)$; Q_j – тепловой эффект j -ой реакции, $Dж/mol$; T – температура, K ; W_j – скорость j -ой реакции, $mol/(m^3 \cdot c)$.

Данная математическая модель дополнена уравнениями, учитывающими спекание и старение катализатора в процессе эксплуатации, отравление катализатора сернистыми соединениями и коксом.

Разработанная на основе математической модели компьютерная моделирующая система позволяет проводить анализ и прогнозировать технологические показатели действующего производства, а также уточнять и предсказывать материальный баланс процессов в зависимости от планируемой загрузки установки. Дальнейшее развитие этого программного продукта будет проводиться созданием, адаптацией и расширением специализированных модулей, а также адаптацией интерфейса программы под нужды конечных пользователей – технологов производственных объединений.

Литература

1. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. -679 с.

Научный руководитель: профессор, д.т.н. Иванчина Эмилия Дмитриевна

Новые каталитические композиционные материалы для разложения озона*Залозная Лариса Анатольевна**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: zaloznaya_larisa@mail.ru*

Озон широко применяется в различных отраслях химической промышленности. Однако его высокая токсичность делает актуальной проблему разложения остаточного озона до предельно допустимой концентрации (ПДК=0,1 мг/л). В лаборатории КГЭ Химического факультета МГУ имени М.В.Ломоносова совместно с ООО НВФ «ТИМИС» при участии ОАО «НИАП» разработаны и внедрены в производство катализаторы гоптальюмы марки ГТТ на основе оксидов переходных металлов для разложения озона. Катализаторы активны как в сухом, так и во влажном газовых потоках и эффективно используются в современных озонных технологиях.

В настоящее время нами испытаны новые каталитические композиции на основе катализаторов ГТТ, модифицированные драгоценными металлами, которые позволяют существенно увеличить срок их эксплуатации во влажных потоках и при низких температурах по сравнению с катализаторами марки ГТТ. Показано, что активность полученных композиций в реакции разложения озона выше активности катализаторов марки ГТТ. Однако существенным недостатком этих катализаторов является содержание в них оксида никеля – вещества I класса опасности, а также их высокая стоимость, поэтому создание новых дешевых и экологически безопасных катализаторов разложения озона остается актуальной задачей.

Созданы катализаторы на основе оксидов железа, тальюма и глины. Из полученных катализаторов различного состава образец, содержащий 65 мас.% Fe_2O_3 , в реакции разложения озона в сухом газе показал наибольшую активность $\gamma=2,0 \cdot 10^{-4}$, сопоставимую с активностью катализаторов марки ГТТ. В качестве железосодержащего сырья для синтеза катализатора использовался осадок, образующийся при озонировании природных вод на станции водоочистки ОАО «ВИММ БИЛЛЬ ДАНН», который накапливался в качестве отхода производства. После фильтрования и сушки этот осадок изучался методами мессбауэровской спектроскопии и рентгенофазового анализа. Исследования показали, что полученный продукт состоит в основном из $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, размеры частиц которого не превышают 10-20 нм, что во многом определяет его высокую каталитическую активность.

Определены текстурные характеристики для катализатора содержащего 65 мас.% Fe_2O_3 : удельная поверхность – $150 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор – $0,27 \text{ см}^3/\text{г}$, средний диаметр пор – 57 \AA . Установлено, что реакция разложения озона на железосодержащем катализаторе протекает по первому порядку. Исследовано влияние температуры прокаливания катализатора в процессе его приготовления на активность. Показано, что при температуре выше $500 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит значительное снижение активности, а при $700 \text{ }^\circ\text{C}$ она падает в 4 раза.

Синтезированы образцы с различным содержанием оксидов железа и марганца. Показано, что оксид марганца незначительно увеличивает активность железосодержащих композиций.

Как показали исследования, выполненные импульсным микрокаталитическим методом, железосодержащий катализатор проявил себя достаточно эффективным катализатором окисления таких органических соединений как метан и бензол.

Таким образом, созданы две разновидности катализаторов: на основе оксидов железа, которые дешевы, экологически безопасны и могут применяться в процессах с использованием сухого озона, а также каталитические композиции – гоптальюмы, модифицированные драгоценными металлами, использование которых возможно в сухом и влажном газовых потоках, а также при отрицательных температурах.

Chemical modeling of styrene production on the basis of casing- head gas of Kazakhstan*Assanbayeva Madina Bulatovna, Issamadiyeva Dilyara Zhaslanovna**Kazakh British Technical University, Almaty, Kazakhstan**E-mail: madika_a@mail.ru, dilyara-kbtu@mail.ru*

Improving conversion and so reducing the amount of ethylbenzene that must be separated is the chief impetus for researching alternative routes to styrene /2/. In the present work it is suggested to use the paraffinic hydrocarbons reactions in catalytic reforming as alternative route for obtaining styrene. The profitability of using the process of paraffin's dehydrocyclization conformably to hydrocarbons of Kazakhstan was demonstrated by means of modeling the process by suggested flow chart. Computer software was developed and the numerical computations were carried out. The computer program allows selecting the optimal parameters of the process depending on initial composition of a feed.

In the styrene production via catalytic reforming reactions the first step assumed to be the dehydrogenation of propane and butane to the corresponding olefins and dienes followed by oligomerization to C₆, C₇ and C₈ olefins and dienes /1/. These compounds then dehydrocyclize to BTX aromatics and styrene. Further styrene is obtained through the dehydrocyclization of paraffins to aromatics. Although olefins and dienes are intermediates in this reaction, the final product contains a very low concentration of unsaturated hydrocarbons.

The process consists of a reactor section, continuous catalyst regeneration unit (CCR), and product recovery section. Stacked reactors are designed to have a series of catalyst beds, namely three beds. The first bed usually contains less catalyst than the other beds. This arrangement is important because the dehydrogenation of naphthenes to aromatics can reach equilibrium faster than the other reforming reactions. Dehydrocyclization is remarkably slower reaction and may only reach equilibrium at the exit of the third reactor. The second and third reactors contain more catalyst than the first one to enhance the slow reaction and allow more time in favor of a higher yield of aromatics.

Because the dehydrogenation and dehydrocyclization are both highly endothermic, the reactor outlet temperature is lower than the inlet temperature. The effluents from the first and second reactors are reheated to compensate for the heat loss. Reformers operate at approximately 500-525°C and 3.0÷3.5 MPa, and a liquid hourly space velocity (LHSV) range 2-4 hr⁻¹, being an important operation parameter expressed as the volume of hydrocarbon feed per hour per unit volume of the catalyst. Operating at lower LHSV gives the feed more contact with the catalyst. In case of the basic product is styrene the appropriate LHSV varies in the range of 3.2÷3.4. The reactor feed consists solely of LPG plus the recycle of unconverted feed components; no hydrogen is recycled.

Calculation of the process by this method has given the following results for given structural-group content of LPG and styrene yields in reactors:

Styrene yield by feed accounts approximately 22.71% (by mole fraction) that is 12584 tones per year while feed supply – 200 000 tones per year of LPG, conversion by butane- 59%.

Conversion to aromatics is 92%. Moreover, simultaneously this process allows obtaining up to 38.9 % of the BTX (benzene, toluene, xylenes).

References

1. Sami Matar, Lewis F. Hatch. Chemistry of petrochemical processes. //Gulf Professional Publishing, 2nd Ed., 2001, ISBN 0-88415-315-0, 392 pp.
2. Постановление правительства РК от 18 июня 2004 года №669. Программа развития газовой отрасли РК на 2004- 2010 годы. Астана: «Дарын», 2004.- 84с.

**Окисление спиртов до карбонильных соединений йодом в присутствии
4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида**

Кашипаров Иван Игоревич

*Южно-Российский государственный технический университет (Новочеркасский
политехнический институт), г. Новочеркасск, Россия*

E-mail: Ivan-Kashparov@yandex.ru

Известно использование йода, как в химических, так и в электрохимических процессах окисления спиртов. В электрохимических процессах окислителем является ион йодония, который генерируется на аноде (платина или графит) из аниона йода (йодид калия). Процесс идет с невысоким выходом по току и для полной конверсии загруженного спирта требуется до 20 Ф/моль электричества. Вторичные спирты при этом окисляются до кетонов, а первичные в тех же условиях превращаются в сложные эфиры.

Мной исследованы электрохимические процессы окисления ряда первичных и вторичных спиртов в двух фазной системе: органический растворитель и раствор йодида калия в присутствии 4-ацетиламино-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксида. Установлено, что процесс протекает селективно, при этом вторичные спирты окисляются до кетонов, первичные спирты до альдегидов, но не сложных эфиров. Реакция протекает с высоким выходом по току, на превращение загруженного спирта требуется 4 Ф/моль электричества. Это связано с тем, что нитроксильный радикал выполняет роль катализатора-переносчика. Причем в процессе синтеза сам радикал не расходуется, под действием иона иодония он окисляется до оксоаммониевого катиона, который выступает одноэлектронным окислителем спирта, при этом восстанавливается до гидроксилamina. После легко превращается в нитроксильный радикал и каталитический цикл замыкается.

Результаты исследований представлены в таблице:

№	Спирт	Соотношение радикал/КІ (моль/моль)	Пропущено электричества (Ф/моль)	Выход по току %
1	бензиловый спирт	0,005/0,01	4	95
2	фенилэтиловый спирт	0,005/0,01	4	90
3	фенилэтиловый спирт	0,005/0,005	4	72
4	циклогексанол	0,005/0,01	4	85
5	циклогексанол	0,005/0,005	4	65
6	амиловый спирт	0,005/0,01	4	85
7	бутиловый спирт	0,005/0,01	4	89
8	изопропиловый спирт	0,005/0,01	4	80

Литература

- Ross A. Miller; Scott Hoerrner R. // Org. Lett. 2003, 5, 285.
- Bolm C., Magnus A.S., Hildebrand J.P. // Org. Lett. 2000, 2, 1173.
- Scholl P.C. // Tetrahedron.- 1976. 36 P. 303.
- Shono T., Matsumura Y., Hayashi J., Mizoquchi M. // Tetrahedron Letters.- 1979.- № 2.- P. 165-168.
- Dixit G., Rastog R., Zutshi K. // Electrochim. Acta.- 1982.- № 5.- P. 561-563.

Автор выражает признательность профессору, д.х.н. Кагану Е.Ш., доценту, к.т.н. Жуковой И.Ю. за помощь в подготовке тезисов.

Микро-мезопористые материалы на основе широкопористых цеолитов.**Кожина О.В., Монахова Ю.В.**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия
ok_lelka@mail.ru*

Одним из направлений совершенствования свойств цеолитных катализаторов является создание на их основе материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой. Сочетание преимуществ цеолитов (высокая кислотность, стабильность, устойчивость к термообработке) и мезопористых материалов (наличие транспортных пор диаметром 2-30 нм) определяет их в качестве наиболее перспективных катализаторов превращений крупных органических молекул.

Целью данной работы явилось получение материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой на основе широкопористых цеолитов со структурой BEA (бета), FAU (фожазита) и MOR (морденита), широко применяющихся в промышленно важных каталитических процессах, а так же изучение физико-химических свойств полученных материалов и тестирование их каталитических свойств.

Цеолиты BEA, FAU и MOR относятся к группе широкопористых цеолитов, входное окно которых ограничено двенадцатичленным кремнекислородным кольцом, размер которого составляет 6,4x7,6, 7,4 и 6,5x7,0 Å соответственно. Пористая структура в этих цеолитах определяется разными системами каналов: в MOR она псевдоодномерная, в BEA - двухмерная, в FAU – трехмерная. Для выяснения влияния структурного типа цеолита на особенности образования мезопор в качестве исходных были использованы промышленные цеолиты с одинакового химическим составом, отношение SiO₂/Al₂O₃ во всех образцах было близко 80. Физико-химические свойства полученных образцов были охарактеризованы с использованием методов низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, ТПД аммиака, ИК-спектроскопии и дифференциального термического анализа.

В ходе обработок, включающих гидротермальное воздействие растворов оснований различной природы (органических и неорганических) и молекул ПАВ, были получены образцы с микро-мезопористой структурой, в которых доля мезопор в общем объеме пор может варьироваться от 30 до 80%.

Установлено, что в ходе модифицирования могут формироваться два типа мезопор – с диаметром 2-4 нм и с диаметром 10-20 нм. Первый тип мезопор образуется в присутствии оснований и поверхностно-активных веществ, второй тип – под действием растворов чистых оснований. Показано, что степень воздействия на микропористую цеолитную структуру определяется условиями модифицирования, «предысторией» цеолита (условиями его синтеза и постсинтетических обработок, в частности, dealюминирования для FAU и MOR) и особенностями структуры. В сопоставимых условиях эксперимента наибольшая доля мезопор получена у FAU, обладающего трехмерной пористой структурой и наименьшей плотностью цеолитного каркаса (12,7 Т-атома/1000 Å³). На основе MOR, обладающего наиболее плотным цеолитным каркасом (17,2 Т-атома/1000 Å³), удалось получить микро-мезопористые материалы, доля мезопор в которых не превысила 50%. С использованием ТПД аммиака показано, что как по концентрации кислотных центров, так и по распределению их силы, полученные материалы не уступают исходным цеолитам.

Каталитические свойства образцов были изучены в модельной реакции изомеризации циклогексаноноксима в ε-капролактаме в проточном реакторе при атмосферном давлении, температуре 250°C и массовой скорости подачи сырья 0,31 г/г*ч.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 06-03-32914-а).

Получение мезопористого оксида кремния с использованием циклодекстрина в качестве структурообразующего агента.**Котовщиков Юрий Николаевич, Фёдорова Анна Александровна, Морозов Игорь Викторович, Романовский Борис Васильевич***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
E-mail: fedorova@inorg.chem.msu.ru*

Одним из важных направлений современного катализа является поиск новых путей получения высокодисперсных носителей для катализаторов. Большой интерес представляет описанный в работах [1, 2] новый подход с применением циклодекстринов (ЦД) в качестве структурообразующих агентов. ЦД представляют собой олигосахариды, состоящие из 6, 7 или 8 остатков глюкозы (альфа-, бета- и гамма-ЦД, соответственно). Молекулы ЦД имеют форму усечённых конусов, внутренняя поверхность которых является гидрофобной, а внешняя – гидрофильной. Благодаря такому строению в условиях формирования геля кремниевой кислоты конусообразные молекулы ЦД образуют ассоциаты в виде червеобразных колонок. В результате дальнейшего термического разложения ЦД формируется мезопористый оксид кремния с развитой системой червеобразных пор.

В данной работе для получения мезопористого оксида кремния были использованы две модифицированные методики на основе описанных в работах [1, 2]. В обоих случаях к предварительно гидролизованному в присутствии 0.1 М раствора HCl тетраэтоксисилану (мольное соотношение 1:100) при интенсивном перемешивании прикапывались растворы, содержащие бета-ЦД. Для повышения растворимости бета-ЦД в воде использовались мочевины или 0.5 М раствор КОН в первой и второй методике соответственно. Для получения железосодержащих образцов в раствор вводился хлорид железа (III), а для получения медьсодержащих образцов – сульфат меди (II). Согласно первой методике, гели, сформировавшиеся через 5-6 дней после сливания растворов, подвергались старению в течение двух недель, а затем промывались дистиллированной водой до полного удаления ЦД. Сушка образцов проводилась при температуре 120 °С (24 ч). В случае образцов, полученных по второй методике, гелеобразование происходило сразу после добавления раствора ЦД в 0.5 М КОН к предварительно гидролизованному тетраэтоксисилану. После недели старения полученные силикагели нагревались до температуры 450 °С или подвергались воздействию микроволнового излучения. В отличие от обычных методов нагревания микроволновая обработка позволяет проводить нагревание одновременно по всему объёму реакционной смеси, что приводит к получению однородных по составу образцов и сокращает время синтеза. Отжиг всех полученных образцов проводился при температуре 450 и 600 °С (2-6 ч).

Термическая устойчивость силикагелей исследована с помощью методов термогравиметрического и дифференциально-термического анализа. Морфология полученных образцов изучена методом электронной микроскопии, а состав поверхности определён методом рентгеноспектрального микроанализа. Состав кристаллических фаз, содержащихся в образцах, определён методом рентгенофазового анализа. Проведены измерения удельной поверхности образцов методом низкотемпературной адсорбции азота, а также определены диаметр пор и характер распределения пор по размеру. Каталитическая активность медьсодержащих образцов изучена в реакции окисления монооксида углерода, а железосодержащих образцов – в реакции неполного окисления фенола.

Литература

1. Bao-Hang Han, M. Antonietti, J. Mater. Chem, 2003, 13, 1793-1796.
2. Jin-Yu Zheng, Jie-Bin Pang, Kun-Yuan Qiu, Yen Wei, J. Sol-Gel Science and Technology, 2002, 24, 81-88.

Мягкие катализаторы окисления лимонена на основе катионных поверхностно-активных веществ**Круговов Д.А., Краденова О.В.**

Лимонен (ЛН) -1-метил-4-изопропенил-1-циклогексен, как и другие ненасыщенные углеводороды, относительно легко окисляется кислородом воздуха ($^3\text{O}_2$) и синглетным кислородом ($^1\text{O}_2$). При этом затрагивается только циклогексеновое кольцо, а экзоциклическая изопропениловая группа сохраняется без изменений в продуктах превращения. Продуктами окисления ЛН кислородом воздуха являются, главным образом, изомерные гидропероксиды. Наиболее ценными производными лимонена являются продукты его окислительного карбонилирования и гидроксигирования карвон и карвеол, которые используются в косметике, бытовой химии и фармацевтике, и, в отличие от гидропероксидов лимонена, не вызывают дерматитов. Поэтому каталитические системы, действующие при умеренных температурах и направляющие окисление лимонена в спирты и кетоны, представляют не только научный, но и практический интерес.

Ранее нами было показано, что катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) и соединения переходных металлов катализируют радикально-цепное окисление лимонена. В данной работе изучено совместное влияние различных катионных ПАВ и соединений переходных металлов на окисление лимонена. Установлено, что наиболее активной системой является СТАВr - $\text{Co}(\text{acac})_2$.

Детально изучены кинетические особенности окисления лимонена, катализированного системой СТАВr - $\text{Co}(\text{acac})_2$, для которой был установлен яркий синергический эффект. Получены эффективные константы скорости радикального распада гидропероксидов лимонена и их температурные зависимости. Из анализа кинетических закономерностей каталитического окисления лимонена в присутствии СТАВr и $\text{Co}(\text{acac})_2$, взятых вместе и по отдельности, следует, что механизм синергизма состоит в том, что СТАВ совместно с первичными продуктами окисления гидропероксидами формирует мицеллярный микрореактор, в котором активируются гидропероксиды и концентрируется $\text{Co}(\text{acac})_2$, катализирующий гомолитический распад гидропероксидов. Анализ состава реакционной смеси свидетельствует о том, что основным продуктом окисления лимонена под действием данной каталитической системы является карвон.

Превращение метанола в присутствии каталитических систем различной природы**Маргулис Наталья Игоревна***Московская государственная академия тонкой химической технологии**им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия**E-mail: nhsigt@mitht.ru*

В настоящее время большая часть процессов основного органического и нефтехимического синтеза являются каталитическим. При этом преимущество отдается гетерогенным катализаторам, значительно упрощающим стадию разделения реакционной смеси.

Понимание механизма реакций, протекающих в присутствии каталитических систем, установление максимально возможных выходов полезных продуктов и разработка методики определения оптимальных условий являются не только важным этапом изучения научных основ теории каталитических реакций, но также и важным этапом создания и внедрения процесса в промышленность. Важным этапом оптимизации промышленных процессов является выбор носителей активного компонента, в качестве которых могут выступать углеродные носители различной природы. Материал, используемый в качестве носителя в катализаторе, как известно, оказывает существенное влияние на физико-химические свойства получаемых систем.

Не менее важным направлением развития химической промышленности является разработка синтезов органических веществ, базирующихся на сырье, альтернативном углеводородам нефтяного происхождения. Такими источниками сырья являются, например, оксид углерода, диоксид углерода, метанол, метан и др. Производство важнейших органических веществ, например из метанола, получаемого из синтез-газа, может стать альтернативой производству тех же веществ из нефти и природного газа.

В задачу данного исследования входило изучение закономерностей процесса дегидрирования метанола в присутствии медьсодержащих катализаторов на основе носителей различной природы - углеродного материала сибунит и алюмокальциевого цемента галюмин.

На основании анализа состава газообразных и жидких продуктов установлено, что основными продуктами превращения метанола в присутствии медьсодержащих катализаторов являются метилформиат и формальдегид, образующиеся в результате протекания реакций дегидрирования спирта. Наличие газообразных продуктов свидетельствует о протекании процессов последовательного разложения кислородсодержащих соединений с образованием синтез-газа.

Изучено влияние температуры на процесс дегидрирования метанола. Показано, что катализаторы на основе галюмина обладают значительно большей активностью – конверсия сырья достигает 65 % при температуре 275°C, в то время как в присутствии катализатора Си/сибунит конверсия достигает 25 % при 375°C.

В присутствии катализатора Си/галюмин основным продуктом является метилформиат, при 200°C селективность достигает 70% при конверсии; образование формальдегида происходит с незначительным выходом при температурах 275-300°C. Системы на основе сибунита проявляют каталитическую активность при более высокой температуре. В их присутствии происходит образование, как эфира, так и альдегида. Селективность по формальдегиду достигает 80% при температуре 300°C. Образование метилформиата начинается при температурах более 275°C. При этом снижение селективности по формальдегиду с ростом температуры сопровождается увеличением селективности по метилформиату.

Полученные закономерности могут являться доказательством ранее предложенного механизма синтеза метилформиата из метанола через образование формальдегида, как интермедиата на поверхности активных центров катализатора.

СКВ-NO_x пропаном на катализаторах на основе HZSM-5

Милина М. И.

Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, ф-т Химической технологии и биотехнологии, Москва, Россия
milinamaria@mail.ru

В настоящее время выбросы ТЭС, промышленных предприятий и выхлопные газы автотранспорта, которые содержат токсичные компоненты, представляют собой угрозу для биосферы и здоровья человека. К группе токсичных загрязняющих веществ, оказывающих не только прямое воздействие на биосферу, но и косвенно влияющих на генерацию в атмосфере других вредных веществ, относятся оксиды азота (NO_x).

Для превращения NO_x в экологически безопасные соединения требуется их восстановление в отличие от окисления большинства других загрязнителей, выбрасываемых в атмосферу предприятиями ТЭК и транспортными средствами, что создает дополнительные трудности при решении проблемы нейтрализации реальных газовых выбросов. Реакция селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода до азота является одним из перспективных способов удаления NO_x из отходящих газов. В настоящее время поиск и исследование новых каталитических систем, эффективных в процессе селективного восстановления оксидов азота углеводородами в присутствии избытка кислорода, остается актуальной задачей.

Из новых каталитических систем повышенный интерес вызывают цеолитсодержащие композиции на основе HZSM-5, представляющие собой бифункциональные катализаторы, на поверхности которых присутствуют кислотные центры, характерные для декантированной формы самого цеолита, а также центры, возникающие при введении в катализатор соответствующего промотора. Целью данной работы являлось исследование активности разработанных в Иркутском государственном университете промышленных катализаторов на основе HZSM-5 в реакции селективного каталитического восстановления оксидов азота пропаном в присутствии кислорода.

Тестирование активности цеолитных каталитических систем с различным содержанием CuO, NiO, CrO₃ в процессе селективного восстановления NO_x пропаном в присутствии кислорода проводилось в проточном реакторе в интервале температур 150 - 500°C при объемной скорости 10000 ч⁻¹, состав газа 0,1%NO_x/0,2% C₃H₈/0,5%O₂/N₂.

В ходе эксперимента определялся состав отходящих газов при изменении температуры в реакторе. На основании рассчитанной конверсии NO_x было выяснено, что наибольшую активность в исследуемой реакции проявляет металлцеолитная композиция следующего состава 4%CuO/4%B₂O₃/65%HZSM-5/Al₂O₃. Максимальная (100%) конверсия оксидов азота на этом катализаторе достигается при температурах 400–500°C. Полная конверсия оксидов азота наблюдалась и на никельсодержащем катализаторе только в более узком температурном интервале 400-450 °C. Активность других катализаторов практически не отличается от активности чистой цеолитной системы.

Выполненные исследования показали, что промышленные цеолитсодержащие катализаторы на основе HZSM-5 являются перспективными для денитрации газовых выбросов методом селективного восстановления углеводородами.

Дегидроалкилирование бензола этаном на Pt/MFI в присутствии акцептора водорода**Родионова Людмила Игоревна**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия
E-mail: ludmilarodionova@mail.ru*

Алкилирование ароматических углеводородов является одним из важнейших направлений нефтехимического синтеза. Одним из основных промышленных процессов алкилирования является синтез этилбензола, исходного сырья для получения стирола, который используется в производстве синтетических смол и пластических масс. В настоящее время в промышленности применяют двухстадийный процесс получения этилбензола, базирующийся на каталитическом дегидрировании этана в этилен и дальнейшем алкилировании бензола этиленом в присутствии хлорида алюминия или цеолитных катализаторов. Более перспективным путем было бы прямое алкилирование бензола этаном с образованием этилбензола и водорода. Однако данная реакция имеет серьезные термодинамические ограничения.

Идея этой работы – преодолеть данные ограничения путем поглощения выделяющегося водорода. Каталитическая система для данной реакции должна содержать металлическую функцию для процесса дегидрирования этана, кислотный носитель для алкилирования бензола и акцептор водорода.

Важнейшим этапом работы стало получение модельного катализатора алкилирования бензола этаном, обладающего высокой селективностью по целевому продукту.

В качестве носителя использовали цеолит MFI с отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равным 40, 80, 280 компании Zeolyst. Цеолиты были модифицированы платиной, которая вводилась методом ионного обмена из водного раствора соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ из расчета 0.7 мас%. В качестве акцептора водорода использовали интерметаллиды и Ti.

Для характеристики физико-химических свойств катализаторов и интерметаллидов использовали рентгенофазовый анализ, ИК-спектроскопию CO, метод статической адсорбции водорода, метод ТПД аммиака, ТПВ H_2 . Каталитический эксперимент проводили в проточной установке, продукты анализировали методом газожидкостной хроматографии. Варьировались следующие параметры: температура, давление, массовая скорость подачи сырья, мольное соотношение бензола к этану.

Исследования показали, что важнейшим фактором, определяющим селективность процесса, является дисперсность платины, нанесенной на цеолит. Так, оказалось, что мелкие частицы платины активно участвуют в процессе гидрогенолиза, что приводит к повышенному образованию метана и толуола и к падению селективности по целевому продукту. Было показано, что, изменяя условия приготовления и предобработки катализатора, можно влиять на дисперсность платины, тем самым, увеличивая селективность по этилбензолу.

Введение в систему акцептора водорода позволило существенно увеличить выход целевого продукта. При этом, изменяя условия проведения реакции можно добиться высокой селективности по этилбензолу.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 06-03-32914.

Катализатор жидкофазного окисления на основе молекулярного сита МСМ-41, модифицированного соединениями железа и кобальта**Сиротин Сергей Викторович**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова
Химический факультет, Москва, Россия
svsirotin@phys.chem.msu.ru*

Системы, содержащие иммобилизованные металлокомплексы, а также наноразмерные металлы и оксиды, вызывают интерес как высокоэффективные катализаторы окисления органических и неорганических веществ. В качестве носителей в таких системах возможно использование мезопористого молекулярного сита МСМ-41, характеризующегося развитой удельной поверхностью и узким распределением пор по размеру. Будучи включенным в наноразмерные поры носителя, каталитически активный компонент оказывается стабилизированным и равномерно распределенным в объеме носителя.

В настоящей работе были получены и исследованы два типа катализаторов: (1) наноструктурированные Fe_2O_3 , и Co_3O_4 , стабилизированные в мезопорах сита МСМ-41, и (2) иммобилизованные FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{acac})_3$ и FePcCl на поверхности сита МСМ-41; поверхность была предварительно функционализирована γ -аминопропилтриэтоксисиланом. В первом случае оксидсодержащие катализаторы получали, вводя модифицирующий металл либо в виде нитратов при синтезе носителя, либо в виде ацетилацетонатов в готовый носитель. Для получения оксидной фазы образцы затем прокаливали при 550°C на воздухе; содержание железа варьировали от 2 до 10 мас.%. Во втором случае активный компонент катализатора (переходный металл) был стабилизирован в ионной форме и сохранял свойства молекулярного катализатора; в этих катализаторах содержание железа составляло 1 мас.%.

Полученные катализаторы были охарактеризованы методами элементного анализа, ТПВ- H_2 , РФА, ИК- и электронной спектроскопии, низкотемпературной адсорбции азота.

Каталитическую активность оксидсодержащих катализаторов оценивали в реакции жидкофазного окисления бензола пероксидом водорода при 75°C . Активность и селективность по фенолу Fe-содержащих образцов была на порядок выше, чем для Co-содержащих; однако в целом их эффективность в окислении бензола была сравнительно невелика: конверсия бензола не превышала 10%. Столь низкая конверсия бензола по сравнению с традиционными гомогенными катализаторами связана с малой каталитической активностью атомов Fe и Co, связанных с атомами O в составе оксидов.

С другой стороны, "псевдогомогенный" характер активного компонента, который в виде металлокомплекса закреплен на поверхности носителя, приводит к значительно большей активности таких катализаторов по сравнению с оксидсодержащими. Так, при 80°C и двукратном избытке пероксида водорода эти катализаторы, несмотря на более низкое содержание переходного металла, продемонстрировали очень высокую активность в жидкофазном окислении фенола.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 05-03-32045 и 08-03-00544), а также ФЦНТП (грант 2006-РИ-112.0/001/052).

Исследование влияния неорганических носителей – цеолитов на активность иммобилизованной пероксидазы корня хрена по отношению к производным фенола

Субекин Алексей Юрьевич

*ГОУВПО Тверской государственный технический университет, Тверь, Россия
E-mail: godsilv@mail.ru*

Исследование неорганических носителей в качестве адсорбентов ферментов для приготовления промышленных гетерогенных биокатализаторов является актуальным направлением, поскольку неорганические носители обладают очевидными преимуществами перед органическими, а именно, эти носители относительно дешевы и доступны; имеют высокую механическую прочность и низкое гидродинамическое сопротивление; инертны и устойчивы в водных средах; и, что особенно важно, свойства неорганических носителей, их геометрическая форма, текстурные характеристики, химические свойства и морфология поверхности варьируются в очень широком диапазоне.

Исследовательская работа посвящена изучению неорганических носителей на основе алюмосиликатов – цеолитов, с целью иммобилизации фермента - пероксидазы корня хрена (Horseradish peroxidase). В ходе работы было проведено систематическое изучение закономерностей стабилизации фермента на различных видах цеолитов и установлены кинетические закономерности проведения процесса окисления фенольных соединений с помощью синтезированных биокаталитических систем.

В результате была показана высокая эффективность деструкции фенола иммобилизованной пероксидазой хрена. Выявлено влияние pH, температуры, концентрации фенола и катализатора, природы сшивающего агента на активность изученных каталитических систем. Кроме того, синтезированные каталитические системы обладают высокой стабильностью и могут быть применены в качестве промышленных катализаторов очистки сточных вод.

Литература

1. Давыденко Т.И. Пероксидазное окисление фенолов / Давденко Т.И. // Прикладная биохимия и микробиология. – 2004. - №6. – С. 625-631
2. Курц А. Л. Фенолы и хиноны: учеб. пособие / А.Л. Курц, М.В. Ливанцов, Л.И. Ливанцова. – М.: Химический факультет МГУ, 1996. – 60 с.
3. Катюшина Г.Н. Очистка природных и сточных вод: учеб. пособие / Г.Н. Катюшина. – М.: Химия., 1991. – 219 с.
4. Очистка природных и сточных вод: аналит. обзор: Сост. на основе отчетов о НИОКР и дис. / ВНИТЦентр. – М.: 1991. – 73 с.
5. Грушко Я.М. Вредные органические соединения в промышленных сточных водах: Справочник / Я.М. Грушко.- Л.: Химия. Ленингр. отдел., 1982. – 215 с.
6. Катализ в промышленности: В 2-х т. т. 1. пер. с англ. / под ред. Б. Лига. – М.: Мир., 1986. – 291 с.
7. Катализ в промышленности: В 2-х т. т. 2. пер. с англ. / под ред. Б. Лига. – М.: Мир., 1986. – 291 с.
8. NIST Chemistry WebBook // www.webbook.nist.gov/chemistry/

Дегидрохлорирование дихлорэтана на углеродных катализаторах.**Тронова Наталия Владимировна¹**

*Московская государственная академия тонкой химической технологии
им.М.В.Ломоносова, факультет биотехнологии и органического синтеза, Москва,
Россия*

Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва, Россия

e-mail: ntronova@mail.ru

Наиболее крупнотоннажный хлороорганический мономер – винилхлорид в промышленных условиях получают в процессе термического пиролиза дихлорэтана (ДХЭ) в печах специальной конструкции при температуре 480-520°C. Конверсия дихлорэтана составляет ~50% [1].

Осуществление процесса пиролиза в промышленных масштабах связано с необходимостью решения ряда технологических проблем: использование высоких температур, следствием чего являются значительные энергетические затраты, образование побочных продуктов осмоления и коксования, что требует периодического прожига печи (каждые 4-6 месяцев);

По этим причинам на протяжении последних ряда лет предпринимаются попытки снизить температуру дегидрохлорирования, сохраняя или увеличивая при этом скорость процесса за счет использования катализаторов.

Альтернативой термическому процессу пиролиза является каталитическое дегидрохлорирование дихлорэтана, основное достоинство которого – возможность использования более низких температур (300-350°C) при одновременном увеличении конверсии дихлорэтана до 90-95% и снижении выхода побочных продуктов.

Проведенный поиск каталитических систем на основе различных носителей показал, что наиболее перспективными являются катализаторы на основе активного угля марки АГН, модифицированного добавками оксидов натрия и кремния (А) и синтетический углеродный носитель «Сибунит» (С).

Показано, что в присутствии катализатора А уже при температуре 290-350°C и времени контакта 10-25 секунд достигается конверсия дихлорэтана 85÷97% при селективности образования целевого продукта не менее 92% [2].

При проведении процесса дегидрохлорирования ДХЭ на катализаторе С с повышением температуры (250-375°C), и увеличении времени контакта (1-10 секунд) конверсия дихлорэтана растет и достигает максимального значения – 95-96% при T=375°C и времени контакта 10 с, при этом селективность образования винилхлорида практически не зависит от изменения условий проведения процесса и составляет 96-97% мол.

Показано, что энергия активации каталитического процесса на 21-38 кДж/моль ниже энергии активации термического пиролиза.

Сравнительный анализ двух исследованных каталитических систем показал, что катализатор С имеет явные преимущества по сравнению с катализатором А.

Литература

1. Флид М.Р., Трегер Ю.А., Аветьян М.Г.//Научные труды НИИ «Синтез».М.:1996
2. Трушечкина М.А., Курляндская И.И., Сидоренкова А.П.//XI Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии-2006». Тезисы докладов. (Самара, 16-20 окт. 2006г.). 2006. Т.1. С.66.

¹ Автор выражает признательность сотруднику НИИЦ «Синтез», с.н.с. Трушечкиной М.А. за помощь в подготовке тезисов.

Изомеризация н-бутенов на микро/мезопористых катализаторах на основе цеолита феррьерит.**Хитев Юрий Павлович***МГУ им. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия**E-mail: st_heath@mail.ru*

Изобутилен является важным промежуточным углеводородным сырьём в получении как высокооктановых добавок к бензинам (метил- и этилтретбутилового эфиров), так и различных промышленно важных полимеров. В настоящее время ведётся активный поиск эффективных катализаторов прямой изомеризации нормальных бутенов в изобутилен, что позволит значительно удешевить производство последнего.

На данном момент одни из наилучших результатов (относительно высокие селективность и выход конечного продукта) в реакции изомеризации н-бутенов показывают кислотные катализаторы на основе цеолита феррьерит (FER). Однако, при этом данные катализаторы обладают рядом значительных недостатков, таких как быстрая дезактивация и недостаточная активность катализатора. В литературе было показано, что ряд процедур модифицирования цеолитных катализаторов позволяет устранить эти недостатки.

Целью настоящей работы является изучение влияния создания вторичной мезопористости в феррьерите на реакцию изомеризации бутена-1.

В качестве катализаторов использовали цеолит феррьерит (H-FER, Si/Al = 27) и микро/мезопористые материалы на его основе, полученные путем частичного растворения цеолита в растворе NaOH (pH = 13) и ЦТМА с последующей рекристаллизацией в автоклаве при 110°C и pH=8. Исследование процесса изомеризации проводили в проточной каталитической установке при атмосферном давлении, 250-350°C, массовой скорости подачи сырья - 0.5-5 ч⁻¹. В качестве газа носителя использовался азот в объёмном соотношении с н-бутеном-1 1:9. Образцы катализаторов исследовали методами химического анализа, термопрограммированной десорбцией аммиака, низкотемпературной адсорбцией-десорбцией азота, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопией, ЯМР, ИК-спектроскопии, термогравиметрии.

Было показано, что быстрое падение активности исходного феррьерита вызвано активным коксообразованием. Из-за диффузионных ограничений, присутствующих в катализаторе, образующийся легкий кокс блокирует основное количество активных кислотных центров.

Процедура перекристаллизации приводит к частичному разрушению микроструктуры феррьерита, образованию мезопористой структуры MCM-41 и формированию транспортных пор. В результате заметно увеличивается доступность кислотных центров, что было подтверждено исследованием реакции HD-обмена между п-ксилолом и OH-группами катализатора. По сравнению с исходным феррьеритом, на перекристаллизованных образцах доля доступных для п-ксилола кислотных центров возрастает с 15% до 40%.

Термогравиметрическое окисление показало полное отсутствие легкого кокса на перекристаллизованных катализаторах в отличие от исходного феррьерита. При этом резко увеличилась активность катализаторов, выход изобутилена вырос с 24% до 40%. При увеличении степени перекристаллизации выход изобутилена проходит через максимум, которому соответствует образец с остаточной долей феррьерита 70%. Это связано с присутствием довольно большого числа транспортных пор при незначительном разрушении каталитически активной фазы феррьерита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №06-03-32914.

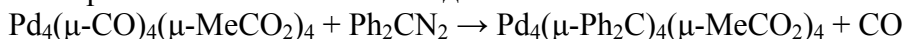
**Карбонилкарбоксилаты палладия: новый класс катализаторов
циклопропанирования олефинов диазосоединениями**

Шишилов Олег Николаевич, Стромнова Татьяна Алексевна

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

E-mail: olgerdan@inbox.ru

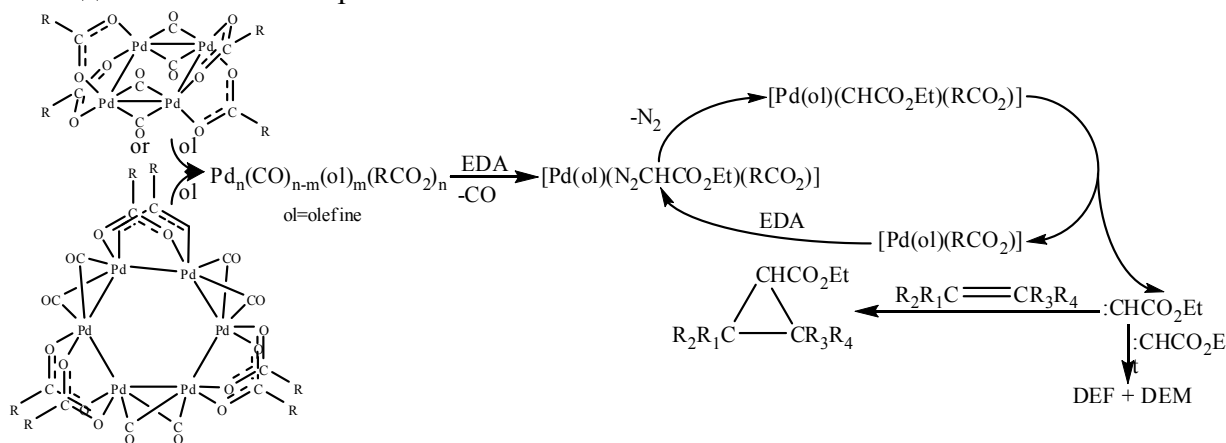
Ранее по реакции карбонилацетата палладия с дифенилдиазометаном был получен карбеновый комплекс палладия:



Было показано, что при термоллизе этого комплекса в присутствии гексена-1 образуется продукт циклопропанирования олефина дифенилкарбеном.

Эти данные позволяли надеяться на активность кластеров Pd в каталитическом циклопропанировании олефинов диазосоединениями. Для исследований каталитической активности были выбраны два наиболее изученных карбонилкарбоксилата Pd₄(μ-CO)₄(μ-MeCO₂)₄ (**1**) и Pd₆(μ-CO)₆(μ-Me₃CCO₂)₆ (**2**), которые относятся к классу полиядерных карбонил Pd и имеют плоский циклический металлоостов с поочередно координированными парами карбонильных и карбоксилатных лигандов, а также два соответствующих карбоксилата Pd₃(μ-MeCO₂)₆ (**3**) и Pd₃(μ-Me₃CCO₂)₆ (**4**). Соединения **1-4** использовались как катализаторы реакции циклопропанирования олефинов (стирола, гексена-1 и норборнена) этилдиазоацетатом. В целом превращения в исследуемой системе могут быть описаны представленной схемой, ключевой стадией которой является разложение диазосоединения с образованием свободного карбена. В качестве побочных продуктов в реакции образуются диэтилфумарат (ДЭФ) и диэтилмалеат (ДЭМ). Наши исследования показали, что роль катализатора заключается в разложении диазосоединения с образованием свободного карбена, который затем реагирует с олефином. Изменение стерических и электронных свойств заместителя в карбоксилатном лиганде не оказывает сколько-нибудь заметного влияния на селективность образования продуктов циклопропанирования, а от олефина к олефину она меняется в довольно узком интервале. Однако селективность образования ДЭФ и ДЭМ при этом меняется весьма существенно. Образование ДЭФ и ДЭМ может рассматриваться как каталитический внутримолекулярный процесс в координационной сфере Pd. Были предложены схемы взаимодействия, описывающие различия в протекании реакции с участием карбонилкарбоксилатов палладия по сравнению с карбоксилатами. Подтвержден гомогенный характер катализа.

В целом карбонилкарбоксилаты палладия оказываются эффективнее традиционных палладиевых катализаторов.



Авторы выражают благодарность д-рам Х. Кампоре и П. Пальме, Высшему Совету по Научным Исследованиям Испании, а также РФФИ за финансовую поддержку работы (проект №07-03-00682).

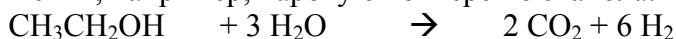
Конверсия этанола в водородсодержащий газ на Cu/CeO₂ катализаторах.

Ярыгина Л. О., Якимова М. С.

Московская государственная академия тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова, ф-т химической технологии и биотехнологии, Москва, Россия
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, Россия
E-mail: rjgik@mail.ru

В настоящее время внимание ученых всего мира сосредоточено на разработке экологически безопасных способов получения энергии. Водород считается наиболее чистым топливом, поскольку в ходе его сжигания или переработки в топливных элементах единственным продуктом реакции является вода. Однако, сейчас водород в промышленности получается паровой конверсией угля или природного газа, что полностью исключает положительный экологический эффект от его использования в качестве топлива. Также существует масса проблем связанных с транспортировкой и хранением газообразного водорода, обусловленных его чрезвычайно низкой плотностью даже в сжатом состоянии.

Альтернативой хранению чистого водорода являются методы его непрерывного производства из жидких органических веществ с последующим его немедленным использованием по назначению. Конверсия метанола в настоящий момент является, пожалуй, наиболее широко обсуждаемым способом получения водорода для автомобильных топливных элементов. Основным препятствием для внедрения этого процесса в нашей стране является высокая токсичность метанола. Однако существует ряд процессов позволяющих вместо метанола использовать менее токсичные соединения, например, паровую конверсию этанола:



Преимуществом данного процесса является возобновляемость этанола, низкая чувствительность к органическим загрязнениям, практически повсеместная доступность данного вида топлива.

Для данной реакции использовались катализаторы на основе нанокристаллического оксида церия (размер частиц 4-6 нм, $S_{уд} = 120 \text{ м}^2/\text{г}$) с различным содержанием меди, нанесенной методом пропитки по влагоёмкости. Тестирование катализаторов проводилось на установке проточного типа при атмосферном давлении, в интервале температур 400-550 °С и мольном соотношении этанол : вода = 1 : 3. В табл. 1 представлены результаты конверсии этанола при 500 °С на катализаторах с различным содержанием меди. Показано, что максимальный выход водорода достигается на системах 1-10%Cu/CeO₂, и составляет 2 молекулы водорода на одну молекулу этанола.

Табл. 1 Продукты конверсии Cu/CeO₂ at 500 °С (скорость потока 3000 ч⁻¹).

Содержание Cu, % вес	Конверсия C ₂ H ₅ OH, %	H ₂ выход ¹ , %	Состав продуктов, % объ.				
			H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C-друг. ²
none	70,0	16,6	46,0	0,3	20,3	10,6	22,8
0,5	28,7	11,9	58,0	0,2	22,2	6,4	13,2
1	90,1	29,1	51,5	0,2	23,0	8,4	16,9
3	93,5	28,8	51,0	1,3	22,5	6,9	18,3
5	84,6	30,5	54,0	0,2	23,1	7,3	15,4
10	63,4	30,3	59,0	0,8	22,6	8,1	9,5
20	54,0	16,0	52,0	0,3	22,2	4,9	20,6
30	57,2	18,7	52,0	0,3	22,8	7,9	17,0

¹ отношение выхода водорода к теоретическому

² включая этан, этилен, ацетон