

ПОДСЕКЦИЯ «КАТАЛИЗ»

Использование катализатора окисления NO для повышения эффективности концентрирования NO₂

Аранович Илья Леонидович, Логвин Леонид Александрович

студент, аспирант

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: rippingsnow@yandex.ru

Обнаружение в воздушной среде микроколичеств диоксида азота является важной практической задачей. Мониторинг атмосферы с целью обнаружения этого вещества необходим на химических предприятиях, использующих в производственном цикле NO₂, для контроля пищевых продуктов и других целей. Перспективным методом мониторинга является сенсорное детектирование NO₂, однако его широкое применение ограничено недостаточной чувствительностью сенсоров.

Предлагаемое решение проблемы состоит в предварительном концентрировании детектируемого соединения на сорбенте с последующей термодесорбцией.

Сорбенты должны отвечать следующим требованиям: количественно и высокоселективно связывать NO₂ при нормальных условиях и десорбировать его в узком диапазоне температур. Проблема предварительного концентрирования малых количеств диоксида азота недостаточно освещена в литературе, однако перспективными в адсорбции-десорбции диоксида азота являются цеолиты типа MFI, модифицированные различными металлами, применяемые в настоящее время для улавливания NO_x из выхлопных газов. Одним из лучших концентраторов NO₂ оказался цеолит типа MFI, модифицированный медью. При быстром нагреве до 400°C содержание диоксида азота в потоке возросло в 7-8 раз в сравнении с подаваемой смесью.

В результате проведенных исследований было установлено, что при адсорбции NO₂ на Cu-MFI происходит частичное диспропорционирование молекул NO₂, в результате чего на поверхности образуется устойчивый нитратный комплекс, но при этом выделяется NO. Этот процесс приводит к снижению теоретически возможных результатов концентрирования. Для того чтобы минимизировать потери NO₂ во время адсорбции, было предложено использовать катализатор низкотемпературного окисления NO в NO₂. Это позволит окислять выделяющийся NO и улавливать дополнительные количества NO₂.

Было обнаружено, что выбранный нами оптимальный сорбент Cu-MFI при нагревании катализирует разложение NO₂ на NO и O₂. Следовательно, потери целевого соединения возможны не только во время его улавливания из потока, но и в процессе извлечения концентрированной пробы. Высокое содержание целевого соединения в десорбируемой пробе может быть сохранено при использовании дополнительного катализатора окисления NO, установленного в газовой линии после сорбента.

В качестве активной фазы катализатора низкотемпературного окисления NO в NO₂ был использован MnO₂, нанесенный на поверхность цеолита. Для исследования возможности применения катализаторов низкотемпературного окисления в концентрировании NO₂ были приготовлены образцы Cu-MFI, содержащие разное количество нанесенного MnO₂, а также образцы, в которых MnO₂ нанесен на инертную поверхность (SiO₂).

Эксперимент показал, что использование катализаторов окисления NO позволяет значительно улучшить эффективность процесса концентрирования малых количеств NO₂, в результате чего становится возможным детектирование NO₂ в концентрациях менее 100 ppb.

Катализатор для H_2/O_2 топливного элемента Валитов М.И.¹, Спиридонова Ю.С.¹, Низамеев И.Р.²

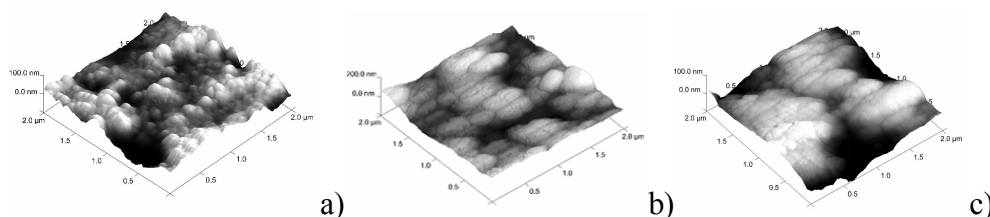
Сотрудник

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
Российская академия наук, Казань, Россия¹

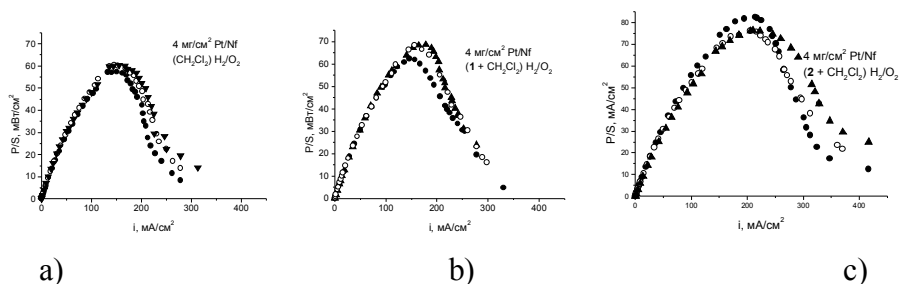
Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия²
vmurad_5@mail.ru

Возросший интерес к катализаторам для электрохимического окисления водорода исходит из интереса к развитию науки и технологии для водородной экономики. Разработка альтернативных катализаторов, которые используют недорогие материалы, такие как комплексы металлов первого ряда, является важной составной частью как конструирования экономичных топливных элементов, так и улучшения характеристик топливных элементов на традиционных катализаторах.

Для выяснения оптимальных параметров работы топливного элемента (ТЭ) исследована поверхностная структура платиново-нафионового мембранно-электродного блока (МЭБ), который применяется в ТЭ для измерений по электронному парамагнитному резонансу (ЭПР). Работа топливного элемента контролировалась путем снятия диагностических характеристик. При плотности 1 мг/см^2 достигается наиболее равномерное и достаточно плотное распределение платинового катализатора, при этом достигаются и наиболее эффективные диагностические характеристики топливного элемента (ТЭ), работающего с этим мембранно-электродным блоком.



АСМ-изображения топографии поверхности а) 0.2 мг/см^2 Pt/Nf блока, б) 1.0 мг/см^2 Pt/Nf блока, в) 2.0 мг/см^2 Pt/Nf блока.



На данном ТЭ испытаны каталитические свойства моноядерных комплексов никеля (II), содержащих циклические дифосфиновые лиганды с азотными основаниями, внедренными в лигандную структуру, $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2]^{2+}$, **1**, и $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Bz}}_2)_2]^{2+}$, **2**. Комплекс **2** проявляет каталитический эффект по электроокислению водорода и он максимален для платиново-нафионовых МЭБ с плотностью нанесения платиновой черни в 4 мг/см^2 . Обсуждается механизм катализа электроокисления водорода в топливном элементе. В настоящее время проводятся исследования с другими катализаторами из этого ряда.

Итак, миниатюрный ТЭ для ЭПР с платиново-нафионным МЭБ является удобным инструментом для диагностики ТЭ и катализаторов. А комплексы никеля (II) содержащие циклические дифосфиновые лиганды с азотными основаниями являются перспективными гомогенными катализаторами.

Обработка Pt-Re/ γ -Al₂O₃ дезактивированного катализатора озоном в среде сверхкритического CO₂

Гайдамака Сергей Николаевич

Аспирант

Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова, Российской академии наук,
Москва, Россия

E-mail: S.Gaidamaka@gmail.com

В данной работе представлены исследования процесса регенерации закоксованного промышленного Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора риформинга низкооктановых бензиновых фракций нефтепереработки. При восстановлении активности отработанного металлсодержащего катализатора очень важно сохранить как исходное фазовое состояние нанопористой подложки (γ -Al₂O₃) катализатора так и дисперсность нанесённой активной металлической фазы (Pt-Re). Эти условия часто не реализуются в рамках традиционной методики регенерации высокотемпературным выжиганием кокса молекулярным кислородом при T=500 °C. Предложено проведение «мягкой» регенерации катализатора путём его обработки озоном в СК-CO₂ флюиде. Использование озона как высоко реакционного окислителя даёт возможность значительно снизить температуру обработки катализатора (T<150 °C). Кроме того, известно [1], что в СК-CO₂ озон устойчив к мономолекулярному распаду. Это позволяет использовать в работе высокие концентрации O₃ и сократить время процесса регенерации по сравнению с временем высокотемпературного выжигания кокса. СК-CO₂ является хорошим растворителем для различных органических соединений. Поэтому СК-CO₂, частично растворяя органические отложения на поверхности γ -Al₂O₃ облегчает транспорт O₃ в заблокированные поры подложки, а затем способен растворить и вывести из них продукты окисления. Таким образом, активные центры катализатора могут освобождаться от органических отложений. Для реализации такой методики была собрана экспериментальная установка, которая позволяла варьировать в реакторе условия проведения опытов: концентрацию O₃ (8·10⁻⁴ - 2·10⁻² моля), давление CO₂ (6 – 20 МПа) и температуру реакционной среды (50 °C – 150 °C). Обработка дезактивированного катализатора проводилась в реакторе в статических условиях в течение от 20 минут до нескольких часов. Методами микро-Раман-спектроскопии, термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии был выполнен сравнительный анализ образцов исходного, закоксованного и обработанного озоном в газовой смеси с CO₂ и в СК-CO₂ закоксованного катализатора. Результаты этих исследований показали, что смолистые органические отложения можно практически полностью удалить со всей поверхности нанопористой структуры подложки катализатора (γ -Al₂O₃). При этом по данным спектрального анализа потери активных металлов (Pt, Re) не происходит. Каталитическая активность регенерированного озоном Pt-Re/ γ -Al₂O₃ катализатора меняется от условий обработки.

Литература

1. В.В. Тимофеев, Д.А. Леменовский, Ю.Н. Житнев, В.В. Лунин, М.В. Авдеев, В.К. Попов, В.Н. Баграташвили. // *Ж. физ. химии*, 2003, **77**, 1445-1450.

Гидрирование D-глюкозы до D-сорбита на наночастицах Ru, стабилизированных сверхсшитым полистиролом

Григорьев М.Е.

Соискатель

*Тверской государственный технический университет,
факультет автоматизированных систем, Тверь, Россия*

E-mail: Disinganno@yandex.ru

В химической промышленности большое значение имеет реакции гидрирования для получения широкого спектра многотоннажной продукции. Одним из примеров ее использования является каталитический синтез D-сорбита – ценного сырья, необходимого для пищевой, косметической и фармацевтической промышленности, в частности для синтеза витамина С.

В настоящее время промышленный способ получения D-сорбита основан на гидрировании D-глюкозы с использованием никелевых катализаторов (Ni-Ренея и др.). Данный тип катализаторов имеет ряд недостатков, большинство которых можно устранить при использовании катализаторов на основе металлов платиновой группы, например Ru.

В настоящей работе в качестве каталитически активного металла для процесса гидрирования D-глюкоза до D-сорбита был выбран Ru. Для стабилизации и эффективного формирования наночастиц Ru был использован сверхсшитый полистирол (СПС). СПС играет важную роль, как в качестве наноструктурированной матрицы для контроля за ростом частиц, так и в качестве носителя для каталитически активных частиц. Более того, СПС способен набухать в любых растворителях, что должно обеспечивать доступ к каталитическим центрам практически для всех реакционных сред. Полученные наночастицы Ru, стабилизированные в матрице СПС, были восстановлены водородом и использованы в качестве катализатора гидрирования.

Применение данного катализатора при гидрировании D-глюкозы до D-сорбита обеспечило высокую конверсию субстрата при селективности процесса 99.8 %. Максимальная концентрация D-глюкозы использованная в процессе гидрирования составила 3.2 моль/л. Найденная оптимальная нагрузка на катализатор 202.02 моль(суб.)/моль Ru. При этом процесс гидрирования D-глюкозы проводился при невысоком парциальном давлении водорода 4 МПа.

При изучении температурной зависимости для данного каталитического процесса, было установлено, что процесс возможно проводить при 373 К со 100% конверсией субстрата за счет увеличения продолжительности реакции. Также, исходя из полученной зависимости, была рассчитана кажущаяся энергия активации, которая составила 67 кДж/моль.

Таким образом, наночастицы Ru, стабилизированные в матрице сверхсшитого полистирола, являются эффективным катализатором гидрирования D-глюкозы до D-сорбита, которой обладает высокой селективностью и активностью.

Литература

1. Hoffer B.W., Crezee E., Mooijman P.R.M. (2003) Carbon supported Ru catalysts as promising alternative for Raney-type Ni in the hydrogenation of D-glucose // *Catalysis Today*, №. 79 - 80, p. 35 - 41.
2. Pierre Gallezot, Nathalie Nicolaus, Alain Perrard (1998) Glucose hydrogenation on Ruthenium catalysts in a trickle-bed reactor // *Journal of Catalysis*, № 180, p. 51 – 55.
3. Санников О.Б., Автушенко М.В. (1996) Окисление и восстановление углеводов в синтезе витаминов // *Сборник научных трудов. Тверской государственный технический университет.*

Исследование механизма реакций эпокси́дирования этилена и парциального окисления метанола на ультрадисперсных порошках серебра методом SSITKA

Гуляева Ю. К.¹

студент

Новосибирский государственный университет

Факультет естественных наук, Новосибирск, Россия

E-mail: gulyaeva@catalysis.ru

Несмотря на промышленное освоение процессов эпокси́дирования этилена и окисления метанола, некоторые особенности их механизмов до сих пор обсуждаются. В литературе имеется огромное количество данных, посвященных механизмам этих реакций. Большое распространение получили представления о том, что различные направления превращения этилена и метанола обусловлены участием в реакции различных хемосорбированных форм кислорода на серебре. На сегодняшний день считается, что в эпокси́дировании этилена за образование этиленоксида ответственна электрофильная форма кислорода, а глубокое окисление протекает с участием нуклеофильной формы. В полном окислении метанола, предполагается, принимает участие α -кислород, при этом в образовании активна высокотемпературная γ -форма кислорода.

В данной работе анализ форм кислорода проводился изотопно-динамическим методом (Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis – SSITKA) с использованием меченого кислорода, который является одним из наиболее эффективных методов изучения механизмов каталитических реакций и дает возможность определять вид кинетических выражений для скоростей стадий и константы скорости различных стадий, энергии активации, число и концентрации промежуточных соединений, определить возможную схему механизма реакции. Суть метода заключается в скачкообразном изменении изотопного состава подаваемой смеси реагентов и исследовании изотопных кривых отклика продуктов реакции.

Исследования проводились на ультрадисперсных порошках (УДП) серебра, приготовленных испарением металла мощным электронным пучком в различных газовых средах [1]. Установлено, что, в отличие от окисления метанола, условия приготовления УДП кардинально влияют на их каталитические свойства в эпокси́дировании этилена: образцы, полученные испарением в среде аргона Ag(Ar), более селективны, чем испаренные в азоте Ag(N₂). Предполагается, что увеличение селективности Ag(Ar) связано с наличием на их поверхности оксидоподобных структур [2].

Окисление метанола в формальдегид на УДП серебра протекает в том же интервале температур (250-400⁰C), что и эпокси́дирование этилена (200-370⁰C), что свидетельствует, вероятно, об участии в обеих реакциях одних и тех же (или близких) форм адсорбированного кислорода.

На основе изучения динамики переноса меченого кислорода в продукты реакции методом SSITKA была выявлена взаимосвязь между условиями приготовления УДП серебра, концентрациями различных форм кислорода (в том числе приповерхностного) и активностью и селективностью этих образцов. Предложены схемы механизмов исследуемых реакций и оценены константы скоростей ключевых стадий.

Литература

1. A.I.Korchagin, N.K.Kuksanov, A.V.Lavrukhin, S.N.Fadeev, R.A.Salimov, S.P.Bardakhanov, V.B.Goncharov, A.P.Suknev, E.A.Paukshtis, T.V.Larina, V.I.Zaikovskii, S.V.Bogdanov and B.S.Bal'zhinimaev (2005) Production of silver nano-powders by electron beam evaporation // Vacuum, V. 77, p. 485-491.
2. B.S. Bal'zhinimaev (1999) Ethylene epoxidation over silver catalysts // Kinetics and Catalysis, V. 40(6), p. 795-810.

¹ Автор выражает признательность научному руководителю к.х.н. Сукневу А.П.

Кинетика разложения озона и окисления метана на железосодержащих катализаторах

Залозная Лариса Анатольевна

Аспирант

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

E-mail: zaloznaya_larisa@mail.ru

Гетерогенно-каталитическое разложение озона признано наиболее эффективным способом удаления остаточных количеств этого экологически чистого, но высокотоксичного (ПДК = 0,1 мг/м³) окислителя из газовых выбросов.

На проточной каталитической установке в диапазоне температур от -30 до 100 °С исследована кинетика разложения озона на железосодержащих катализаторах, активным компонентом которых является оксид железа (α -Fe₂O₃), получаемый в качестве побочного продукта при озонировании природных вод. Текстуальные характеристики исследуемых катализаторов таковы: удельная поверхность ~ 100 м²/г, средний диаметр пор ~ 5 нм, внешняя поверхность ~ 15 см²/г.

Процесс разложения озона, протекающий по реакции первого порядка, может быть осложнен процессами переноса вещества – внешней и внутренней диффузией. Установлено, что внешнедиффузионное торможение снимается при скоростях газового потока ≥ 100 л/час при комнатной температуре. Кинетические данные, представленные в анаморфозах уравнения Аррениуса, показывают, что процесс разложения озона на железосодержащих катализаторах протекает в различных макрокинетических областях. Внешнедиффузионная область протекания процесса ($E_{\text{эф}}=5,9$ кДж/моль) наблюдается при температурах выше 35°C; при температурах ниже 5°C, по-видимому, имеет место внутридиффузионная область ($E_{\text{эф}} = 28,0$ кДж/моль). Интервал температур 5-35°C соответствует переходной области ($E_{\text{эф}} = 15,5$ кДж/моль). На возможность протекания реакции во внутридиффузионной области указывает кнудсеновская диффузия в поры катализатора, наблюдаемая при длинах свободного пробега молекул газа ($\lambda \sim 50-70$ нм), значительно превышающих диаметр пор катализатора, а также полученная нами зависимость скорости разложения озона от дисперсности катализатора. Проведенная оценка ряда внутридиффузионных параметров – параметра Тиле (h), фактора диффузионного торможения ($f \sim 1/h$), показывающего долю общей поверхности катализатора, доступную для реакции, позволила рассчитать рабочую поверхность ($S_{\text{рабочая}} = f \cdot S_{\text{полная}}$), которая составляет 0,04% от общей поверхности. Это позволяет заключить, что реакция разложения озона протекает на внешней поверхности, включая небольшую часть внутренней поверхности катализатора – поверхность устьев пор.

Созданы образцы с различным содержанием оксидов железа и марганца. Показано, что оксид марганца не увеличивает активность железосодержащего катализатора в реакции разложения озона.

Полученные железосодержащие и железомарганцевые катализаторы изучены в реакции полного окисления метана. Исследования проводили импульсным микрокаталитическим методом. Определены эффективные энергии активации и константы скорости окисления метана на полученных катализаторах. Температура достижения 50%-й степени превращения метана на железосодержащем образце составила 550 °С, на железомарганцевом – 490 °С, на марганцевом – 460 °С. Таким образом, модифицирование железосодержащих катализаторов оксидом марганца позволяет увеличить активность каталитических композиций в реакции полного окисления метана.

Каталитическое гидродехлорирование хлорбензола и селективное гидрирование фенилацетилена на низкопроцентных Ni/ γ -Al₂O₃ катализаторах, модифицированных гетерополисиодинениями²

Кавалерская Н.Е.¹, Перистый А.А.²

Аспирант¹, студент²

Химический факультет, московский государственный университет имени

М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия

E-mail: nattrii@rambler.ru

Гетерополисиодинения (ГПС) успешно используют в качестве катализаторов в жидкофазных и газофазных реакциях гидродесульфирования, алкилирования, этерификации и др. Нанесение этих полиоксометаллатов на твердые носители открывает широкий круг возможностей для молекулярного дизайна новых каталитических систем. Модифицированные ГПС нанесенные металлсодержащие катализаторы проявляют высокую активность даже при низком содержании активного компонента.

В данной работе исследована каталитическая активность низкопроцентных (6% масс.) Ni-катализаторов в реакциях гидродехлорирования (ГДХ) хлорбензола (ХБ) и гидрирования фенилацетилена (ФА) в газовой фазе. Активный компонент наносили на два образца γ -Al₂O₃, модифицированные гетерополисиодинениями типа Кеггина с общей формулой M_n[SiX₁₂O₄₀], где n=6 при X=(Co,W) (ГПС₁); и n=4 при X=(Mo,W) (ГПС₂) (образцы 1 и 3). Активность этих катализаторов сравнивали с аналогичными, но модифицированными дополнительно палладием (0,05 и 0,015% масс.) (образцы 2 и 4).

Газофазное ГДХ ХБ проводили в двух режимах: (А) сначала последовательно увеличивали температуру реакции с шагом в 50° С, (Б) а затем понижали ее от максимальной до начальной также с шагом в 50° С. Значения конверсии при каждой температуре определяли после достижения стационарной концентрации в проточном режиме. Установлено, что катализатор 2, содержащий 0,05% Pd, в режиме (А) активнее не содержащего палладий: (97% конверсия ХБ наблюдается при 250 и 300°С, соответственно). В режиме (Б) активность катализатора 1 возрастает и достигает величин, характерных для катализатора 2. Активность катализаторов 3 и 4 в режиме (А) практически совпадает, 100% превращение ХБ в бензол происходит уже при 150°С, как в отсутствие, так и в присутствии 0,015% Pd. В режиме (Б) активность содержащего Pd образца 4 выше, чем в режиме (А). Активность катализатора 3 в режиме (Б) такая же, как в (А). Т.о., под воздействием высоких температур активность Ni катализаторов возрастает.

В гидрировании ФА катализаторы, содержащие Pd, оказались более активными. Конверсия ФА (в стирол и этилбензол) превышала 50% уже при 100° С. При 200°С все 4 исследуемых катализатора превращали ФА на 100% с преимущественным образованием этилбензола. При этом в продуктах, полученных на катализаторе 4, присутствовало значительное количество алкилированных и конденсированных производных этилбензола (свыше 10%). Максимальное содержание стирола в продуктах наблюдали в присутствии катализатора 3, не содержащего Pd, при 150-200°С. При 250°С относительное содержание стирола в продуктах возрастало, а также появлялось заметное количество алкилированных и конденсированных продуктов (до 15%).

Полученные результаты показали, что модифицирование оксида алюминия различными ГПС позволяет получать высокоэффективные катализаторы с низким содержанием активного компонента. В частности, Ni-содержащие катализаторы активны в реакциях газофазного гидрирования ФА и гидродехлорирования ХБ. Изменяя состав ГПС и активного компонента (например, добавлением Pd), можно изменять селективность и активность получаемого катализатора.

² Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-03-01017

Взаимное влияние гетерогенного и ферментативного катализа в одnoreакторном каскадном превращении ацетофенона в R-1-фенилацетат

Кирилин А. В.^{1,2}

Студент 5-го курса

¹Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Высший химический колледж РАН, Москва, Россия

²Университет Або Академи, Турку, Финляндия

E-mail: a.kirilin@gmail.com

Каскадные превращения молекул представляют большой интерес как для науки, так и для промышленности, позволяя получать тонкие целевые соединения без затрат на выделение и очистку промежуточных продуктов. Основная идея заключается в одновременном проведении нескольких каталитических процессов в одном реакторе, что позволяет значительно снизить энергозатраты и продлить срок эксплуатации оборудования.

В настоящем исследовании в качестве объекта изучения было выбрано одnoreакторное энантиоселективное превращение доступного ацетофенона в хиральный сложный эфир R-1-фенилацетат. Для этого на первой стадии кетон было необходимо прогидрировать в 1-фенилэтанол на гетерогенном катализаторе (Pd/Al₂O₃, а также PdZn/Al₂O₃). Далее R-фенилэтанол вступает в реакцию с донором ацетильной группы этилацетатом, катализируемую ферментом *Candida antarctica lipase B* (иммобилизованный на пористый акриламидный носитель, Novozym 435), что приводит к образованию целевого R-1-фенилацетата с высокой энантиоселективностью (ee >99%). Образовавшийся в результате гидрирования и не вступающий в реакцию ацилирования S-фенилэтанол рацемизируется на гетерогенном рутениевом катализаторе (Ru/HAP, Ru/Al₂O₃). Таким образом, каскадное превращение ацетофенона в целевой продукт представляет из себя комбинацию реакции гидрирования и динамического кинетического разделения.

Катализаторы были охарактеризованы такими физико-химическими методами, как ПЭМ, РФЭС, ТПВ, РФА, хемосорбция CO, адсорбция N₂, измерение кислотности носителя методом ИК-спектроскопии (адсорбция пиридина). Идентифицицию продуктов проводили методом хиральной ГЖХ (сравнение с реперными образцами), ЯМР и ГХ-МС.

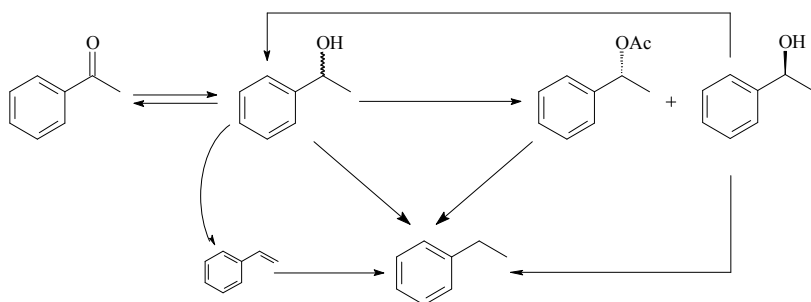


Схема 1. Каталитическое превращение ацетофенона в R-1-фенилацетат

Основной проблемой проведения каскадных превращений являются различные условия эксплуатации катализаторов и побочные реакции, протекающие в системе. Так, основным побочным продуктом является этилбензол (до 46%), образование которого происходит в результате гидрогенолиза связи С-О в спиртах, дебензилирования конечного продукта или через образование стирола (схема 1). Было показано, что исходный кетон практически полностью (конверсия 98%) превращается в смесь фенилэтанолов. Установлено, что R-фенилэтанол полностью трансформируется в целевой продукт, однако побочные реакции и низкая активность катализатора рацемизации оказывают заметное влияние на выход и селективность его образования. В оптимальных условиях выход целевого продукта достигает 26% при 98% конверсии ацетофенона.

Изменение дисперсности Pt в системах Pt/Al₂O₃ под воздействием лазерного облучения

Коложвари Б.А.

Студент магистратуры

*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
факультет наук о материалах, Москва, Россия*

E-mail: zelmog@gmail.com

Платиносодержащие системы хорошо известны как катализаторы целого ряда процессов превращения углеводородов, таких как изомеризация, окисление, ароматизация, гидрирование, дегидрирование и др. Основной характеристикой таких каталитических систем является удельная активность, которая для большинства процессов пропорциональна доступной поверхности нанесенной Pt. Поэтому задача получения систем с высокой дисперсностью платины является важной и актуальной.

В данной работе была предпринята попытка увеличить дисперсность платины в образцах Pt/Al₂O₃ с помощью лазерного облучения. Для модификации поверхности оксида алюминия и нанесенных катализаторов использовались импульсы эксимерного KrF-лазера ($\lambda=248$ нм.). Свойства носителя до и после облучения были охарактеризованы методами РФА, термопрограммированной десорбции NH₃, АСМ, СЭМ, ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-зондов. Дисперсность платины оценивали методом адсорбции H₂. Каталитические свойства были изучены в процессе конверсии n-гексана в атмосфере водорода.

По результатам РФА сделан вывод, что примененное облучение Al₂O₃ не приводит к изменению фазового состава. Данные СЭМ, низкотемпературной адсорбции азота и АСМ свидетельствуют об отсутствии заметных изменений в рельефе и площади поверхности носителя.

С помощью ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и СО установлено, что лазерное облучение приводит к частичной дегидратации поверхности и образованию устойчивых центров, проявляющих льюисовскую кислотность.

Определение доступной поверхности Pt методом адсорбции водорода показало, что нанесение платины на облученный оксид алюминия приводит к большей дисперсности металла по сравнению с необлученным носителем. Лазерная активация образца Pt/Al₂O₃ с уже нанесенной платиной так же сопровождается увеличением доступной поверхности благородного металла и приводит к образованию частиц меньшего размера, чем при нанесении платины на облученный носитель.

Каталитические свойства исследовали в процессе конверсии n-гексана в среде водорода при давлении 1 атм. и температуре 300°C. Реакция проводилась в проточном реакторе, скорость потока реагента была подобрана таким образом, чтобы степень превращения на всех катализаторах не превышала 5%. В ходе проведения каталитических экспериментов обнаружено, что на катализаторах, полученных нанесением Pt на облученный носитель, процесс смещается в сторону образования продуктов гидрокрекинга, тогда как на необлученных образцах преобладает изомеризация. На образцах, подвергнутых облучению после нанесения платины, гидрокрекинг становился доминирующим процессом, доля продуктов которого достигала 95%.

Таким образом, в работе показано, что под воздействием лазерного излучения в системах Pt/Al₂O₃ происходят изменения свойств носителя и увеличивается дисперсность частиц платины.

**Роль карбониевых анионов в превращениях низших алканов
на Zn-содержащих цеолитах типа MFI**

Кубарев А.В.¹, Ордомский В.В.²

¹студент, ²аспирант

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
химический факультет Москва, Россия
e-mail: kubarev.alexey@gmail.com*

Каталитическое превращение низших алканов в ароматические углеводороды является одной из наиболее важных задач нефтехимической промышленности. На настоящий момент идет активный поиск современных высокоэффективных катализаторов, которые могли бы улучшить характеристики процесса и вместе с тем отвечали бы требованиям экологии.

Системы на основе Zn-содержащих цеолитов типа MFI зарекомендовали себя как перспективные гетерогенные катализаторы превращения низших алканов в ароматические углеводороды. Исследования механизма начальных стадий реакции показали, что на Zn-содержащих центрах происходит диссоциативная адсорбция пропана, которая ведет к образованию пропилена. Пропилен затем подвергается дальнейшим превращениям в полупродукты ароматизации. В качестве интермедиатов были зафиксированы циклические карбониевые катионы, образующиеся на кислотных центрах цеолита. Однако не ясно, какую роль в промежуточных стадиях реакции играют Zn-содержащие центры.

Целью настоящей работы являлось исследование поверхностных соединений, образующихся в ходе превращения пропана на Zn-MFI катализаторах, зависимость типа и соотношения этих соединений от количества и типа Zn-содержащих центров. Для изучения использовали метод ИК-спектроскопии *in situ*, эксперименты проводили как в проточном микрокаталитическом реакторе, так и в статических условиях. Были исследованы образцы катализаторов структурного типа MFI с разным соотношением Si/Al (11,5, 40, силикалит), с разным содержанием цинка (2 и 8 %), полученные разными методами (пропитка по влагоемкости, ионный обмен, обработка цеолита парами цинка). На различных катализаторах изучали превращения пропана и пропилена. Для идентификации промежуточных соединений проводили адсорбцию модельных соединений.

Изучение реакции пропана на Zn-MFI катализаторах показало, что образование пропилена при температуре 563K протекает только на Zn-содержащих катализаторах, а на H-форме цеолита реакция пропана не проходит. Помимо карбокатионов были зафиксированы карбанионы, причем соотношение образующихся карбокатионов и карбанионов зависело от количества кислотных и Zn-содержащих центров. В случае образца с высоким содержанием цинка (8%) и низким содержанием кислотных центров (Si/Al=40) карбокатионы практически не наблюдались. Таким образом, можно сделать вывод, что карбанионы образуются на Zn-содержащих центрах из олигомеров пропилена. Адсорбция модельных соединений показала, что образующиеся карбанионы имеют линейное строение. Полученные результаты позволили установить роль различных типов Zn-содержащих центров в отдельных стадиях реакции, и синергизм действия Zn-содержащих и кислотных центров катализатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ.

Разложение озона на катализаторах типа гопталюм (ГТТ)

Кубышкин А.И.¹, Ткаченко И.С.¹, Батаклиев Т.²

Студент, научный сотрудник, аспирант

¹*Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
химический факультет, Москва, Россия*

²*Институт катализа БАН,*

София, Болгария

E-mail: kubyshkin@pisem.net

Каталитическое разложение озона является наиболее эффективным способом удаления остаточных количеств этого экологически чистого, но высокотоксичного вещества (ПДК = 0,1 мг/м³) из промышленных газовых выбросов.

Исследован процесс разложения озона в проточном каталитическом реакторе идеального вытеснения. Для этого создана «пилотная» установка, позволяющая исследовать процессы каталитического разложения озона, приближенные к условиям в промышленном реакторе. На модельном реакторе воспроизведены типичные параметры, характерные для озонородной смеси газов, отходящих из контактных бассейнов при озонировании воды на водоочистных сооружениях, такие как: линейная скорость, времени контакта, давление и химический состав газового потока.

В качестве катализаторов разложения озона в промышленности применяются композиции, состоящие из оксида или смеси оксидов переходных металлов. Наиболее эффективным, по своим совокупным эксплуатационным свойствам, является катализатор ГТТ, содержащий в определенной пропорции оксиды марганца, меди, никеля и специальный цемент – талюм. Принято считать, что процесс разложения озона на таких катализаторах идет при комнатной температуре и выше в основном на внешней поверхности зерен катализатора во внешнедиффузионной области.

На созданной установке в области температур от 20 до 100 °С исследована кинетика процесса разложения озона на катализаторах типа гопталюм (ГТТ) в потоке озонородной смеси с содержанием озона порядка 2 мг/л (0,1 об.%) с использованием сухой и насыщенной парами воды озонородной смеси.

Исследования показали, что в указанном выше температурном интервале гомогенным (некаталитическим) процессом разложения озона можно пренебречь, так как разложение наблюдалось только в присутствии катализаторов.

Обнаружена одинаковая активность двух форм (таблеток и экструдатов) катализатора ГТТ в процессе разложения озона на единицу внешней геометрической поверхности катализатора. Активность, отнесенная на единицу массы, для экструдатов больше, чем для таблеток, так как величина внешней геометрической поверхности экструдатов (8,7 см²/г) больше, чем таблеток (6,8 см²/г).

Выявлено обратимое снижение активности катализаторов в присутствии паров воды. При влажности потока, близкой к 100%, активность снижается приблизительно в 2 раза по сравнению с сухим потоком при комнатной температуре.

Произведена оценка величины энергии активации процесса разложения озона при комнатной и повышенной температурах процесса.

Синтез, физико-химические и каталитические свойства перовскитов состава LaCoO_3 , нанесенных на мезопористый ZrO_2 .

Кустов А.Л.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
Химический факультет*

kyst@list.ru

Рост интереса к бинарным стехиометрическим оксидам типа кобальтатов, ферратов, манганатов связан, прежде всего, с актуальными задачами экологического катализа. Однако эти индивидуальные соединения обладают слишком малой удельной поверхностью, чтобы успешно конкурировать с традиционными катализаторами окисления на основе благородных металлов. Этот недостаток можно обойти путем нанесения двойных оксидов на пористые носители с развитой внутренней поверхностью.

Цель работы заключалась в расширении ассортимента мезопористых носителей для дальнейшего нанесения на них смешанных оксидов и исследовании физико-химических и каталитических свойств полученных нанесенных систем в окислительных превращениях метанола и метана.

В настоящей работе были

- синтезированы индивидуальные мезопористые цирконий-оксидные носители и катализаторы с нанесенными на них кобальтатами лантана с использованием глицинового комплекса как прекурсора;
- исследованы физико-химические свойства полученных материалов;
- определена активности и селективности полученных катализаторов в модельных реакциях окисления метанола и метана.

Индивидуальные цирконий-содержащие подложки были синтезированы темплатным методом. В результате были получены образцы чистого оксида циркония, имеющего поверхность свыше $100 \text{ м}^2/\text{г}$. При термогравиметрическом исследовании полученных образцов было обнаружено, что в районе 500°C происходит фазовый переход, это приводит к значительному уменьшению удельной поверхности. Поэтому нанесение кобальтата лантана проводили глициновым методом, так как этот комплекс имеет минимальную температуру разложения (400°C). Нанесённые образцы получали путём пропитки оксида циркония глициновым комплексом, содержащим катионы лантана и кобальта в заданном соотношении. При этом формирование оксидной фазы происходит непосредственно на внутренней поверхности пор носителя, что обеспечивает не только высокую дисперсность активного компонента, но и равномерное распределение его на подложке. Содержание активной фазы кобальтата лантана составляло 10% во всех нанесённых образцах.

Все синтезированные образцы также исследовались с помощью методов ИК-Фурье спектроскопии диффузного рассеяния, рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа и низкотемпературной адсорбции азота.

Сравнение каталитической активности массивного и нанесенного на носитель ZrO_2 в реакции парциального и полного окисления метанола показало существенное различие массивных и нанесенных образцов.

В каталитическом окислении метанола полученные образцы продемонстрировали высокую активность в реакции полного окисления метанола и метана. Конверсия метанола при температурах свыше 175°C составляет 100%, а при температуре 100°C конверсия составляла 4 %. Эти результаты показали, что полученные образцы намного превосходят прочие образцы нанесённых бинарных оксидов и способны конкурировать с катализаторами экологически важных процессов очистки воздуха на основе платиновых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №08-03-00544).

Серебросодержащие титанаты стронция как катализаторы полного окисления метана

Лебедева Н.А.¹, Крюков А. Ю.², Бучнева О.В.³

¹ аспирант, ² ассистент, к.х.н., ³ аспирант

^{1,2} Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, факультет естественных наук, Москва, Россия; ³ Миланский Государственный университет, факультет физической химии и электрохимии, Милан, Италия

E-mail: Lebedeva_Natalia@inbox.ru, kruk_s@mail.ru, olga.buchneva@unimi.it

В настоящее время основным недостатком систем утилизации метана, содержащегося в бедных газо-воздушных смесях, сбрасываемых в атмосферу при вентиляции угольных шахт, является использование дорогостоящих Pd катализаторов. Рядом авторов в качестве замены традиционному катализатору предлагаются оксидные композиции типа ABO_3 со структурой перовскита. Было установлено, что частичное замещение катиона А на серебро в $LaCoO_3$, $LaMnO_3$ и $LaFeO_3$ приводит к увеличению каталитической активности. Целью данной работы стало выявление связи между составом серебросодержащих титанатов стронция и их каталитической активностью.

Методом золь-гель нами были синтезированы серия «структурных» серебросодержащих титанатов стронция с общей формулой $Sr_{1-x}Ag_xTiO_3$ и серия «нанесенных» катализаторов $100x\%Ag/SrTiO_3$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2$). Образцы были охарактеризованы данными РФА, величинами удельных поверхностей, была измерена их каталитическая активность в реакции полного окисления метана с использованием модельной смеси $1\%CH_4$ – воздух.

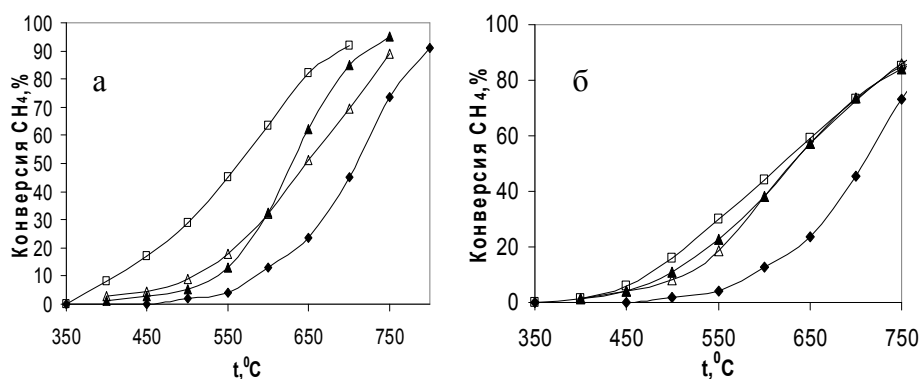


Рис1. Зависимость степени превращения метана на $100x\%Ag/SrTiO_3$ (а) и $Sr_{1-x}Ag_xTiO_3$ (б): \blacklozenge – $x = 0$ \blacktriangle – $x = 0,05$ \square – $x = 0,01$ \triangle – $x = 0,02$

Нанесение серебра на поверхность титаната стронция, так же, как и введение его в состав композиции на стадии синтеза приводит к существенному увеличению скорости окисления метана, при этом она проходит через максимум при содержании серебра 10 мол.% для обеих серий образцов. Расчет констант скорости реакции, отнесенных к единице массы или поверхности образца, показал, что для образца $10\%Ag/SrTiO_3$ каталитическая активность увеличивается на порядок по сравнению с незамещенным $SrTiO_3$. При частичном замещении стронция на серебро энергия активации снижается приблизительно на треть, что косвенно свидетельствует о появлении новых, более энергетически выгодных каталитических центров.

Полученные данные позволяют рассматривать исследованные образцы как перспективные катализаторы дожигания метана.

Литература

1. Kwang-Sup Song et. al. Catalytic combustion of CH_4 and CO on $La_{1-x}M_xMnO_3$ perovskites Catalysis Today. 1999. – V.47. – P.155.

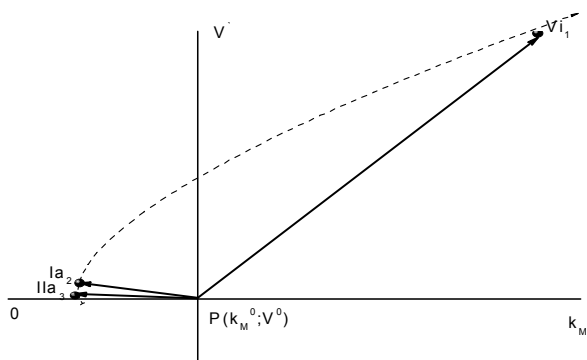
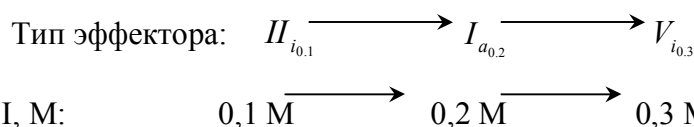
2. Barbara Kucharczyk, Włodzimierz Tylus Effect of Pd or Ag additive on the activity and stability of monolithic $LaCoO_3$ perovskites for catalytic combustion of methane // Catalysis Today. – 2004. – V.90. – P.121.

Метод диаграммных построений применительно к данным по ферментативной кинетике о-дифенолоксидазы льна
Лихуща П.С.

*Аспирант химического факультета
 Тверской государственной университет, г. Тверь, Россия
 E-mail: slar1985@mail.ru*

Изучена ферментативная реакция с участием о-дифенолоксидазы (о-ДФО) льна при варьировании ионной силы (I, M) раствора (0,1–0,3) и рассчитаны важнейшие ферментативные параметры (k_M , k_{kat} , V_{max}). Применён метод диаграммных построений для ферментативных параметров о-ДФО и установлены новые закономерности течения химической реакции, катализируемой этим ферментом. Выявлены изменения механизма и интенсивности течения изученной каталитической реакции. На основе диаграммных представлений о-ДФО – реакции в двухмерной $K_M' V'$ – системе координат установили следующие дополнительные характеристики ферментативного процесса:

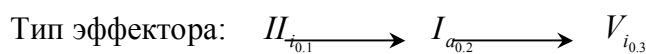
1. Обнаружена смена типов реакций ингибирования (активации) с возрастанием ионной силы в реакционной смеси:



2. На основе диаграммных представлений (рис.) установлено изменение интенсивности ферментативной реакции, которое характеризуется изменением длин $p\vec{V}_{i_{0,3}}$, $p\vec{I}_{a_{0,2}}$ - и $p\vec{I}_{i_{0,1}}$ - векторов

Рис.

Диаграммное представление данных по ферментативной кинетике



Длины векторов (10^4 , усл.ед): $7,64 \longrightarrow 2,65 \longrightarrow 200,00$

Привлечение метода диаграммных построений в двумерной $K_M' V'$ – системе координат позволило получить визуализацию изменений типа эффектирования о-ДФО при возрастании ионной силы раствора, а также рассчитать дополнительную ферментативную характеристику - длину соответствующих векторов и провести конкретизацию ферментативного поведения о-ДФО при изменении ионной силы раствора.

Кислотные катализаторы на основе сульфатированных полиорганосилоксанов

Никитина М.А., Ордомский В.В.

Студент, аспирант

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,

Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: masha_nik@inbox.ru

В настоящее время в ряде промышленных процессов в качестве кислотных катализаторов часто используются ионообменные смолы, в частности системы на основе полистирола, модифицированного сульфо-группами. Благодаря наличию сульфо-групп, ионообменные смолы обладают высокой кислотностью и проявляют активность в процессах дегидратации, конденсации этерификации и т.д. Однако использование подобных материалов имеет ряд недостатков: малая удельная площадь поверхности, низкая термическая устойчивость (до 120-150°C) и, кроме того, большой проблемой является набухание смол в реакционной среде, приводящее к разрушению их структуры.

Решением данных проблем может быть создание сульфатированных пористых материалов на основе полиорганосилоксанов. В связи с этим задачей данной работы было получение сульфатированных полиорганосилоксанов, устойчивых к набуханию, обладающих большой площадью поверхности и высокой термостабильностью.

В ходе работы была синтезирована серия образцов на основе силикагеля, модифицированного различным количеством сульфофенильных групп. Образцы полиорганосилоксанов получали в ходе золь-гель синтеза с использованием тетраэтоксисилана и фенилтриметоксисилана. Расчетное мольное соотношение кремния к фенильным группам составляло 3, 2 и 1.3. Сульфатирование полученных образцов проводили путем обработки хлорсульфоновой кислотой в дихлорметане.

Модифицированные полиорганосилоксаны были охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции азота, ИК-спектроскопии и термогравиметрического анализа. Содержание углерода и серы в исходных и сульфатированных системах определяли по данным элементного анализа. Каталитические свойства были изучены в реакциях дегидратации изопропанола и получения бисфенола А. В качестве образца сравнения использовали промышленный катализатор данных процессов - Amberlyst-15.

Все синтезированные системы на основе силикагеля, модифицированного сульфофенильными группами, показали высокую термическую устойчивость: окисление функциональных групп происходило при 500-700°C. Кроме того, использованная методика синтеза позволила получать системы с развитой поверхностью (>150 м²/г) и с высоким содержанием функциональных групп. Ионообменная емкость образцов находилась в диапазоне от 1 до 3 ммоль/г, что сравнимо с ионообменной емкостью Amberlyst-15 (4.8 ммоль/г).

Каталитическая активность полученных систем в исследуемых реакциях определялась ионообменной емкостью образцов. В реакции получения бисфенола А сульфатированные полиорганосилоксаны показали высокую активность, сравнимую с активностью смолы Amberlyst-15. При этом высокая термостабильность синтезированных образцов позволяет вести реакцию дегидратации изопропанола выше максимальной температуры использования промышленного катализатора, который в данных условиях дезактивируется вследствие десульфирования.

Таким образом, в ходе работы были получены сульфатированные полиорганосилоксаны с высокой площадью поверхности и значениями ионообменной емкости, а также обладающие высокой термической устойчивостью, что делает их перспективными материалами для использования в катализе.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-03-00972.

Синтез сульфидных катализаторов гидроочистки на основе гетерополисоединений, комплексобразователей и покрытых углеродом носителей и изучение их активности в гидрировании и гидрообессеривании

Никульшин Павел Анатольевич

Аспирант, ассистент

*Самарский государственный технический университет,
химико-технологический факультет, Самара, Россия*

E-mail: pavel_nikulshin@mail.ru

Приоритетными направлениями в развитии катализа сульфидами являются использование для приготовления катализаторов гидроочистки гетерополисоединений (ГПС), комплексобразователей и новых носителей [1, 2].

Исходя из этого, целью настоящей работы стали синтез сульфидных катализаторов гидроочистки, нанесенных на γ -Al₂O₃ и покрытых углеродом γ -Al₂O₃, с использованием молибденовых гетерополисоединений и комплексобразователей, исследование физико-химических свойств и активности полученных катализаторов в гидрировании и гидрообессеривании.

Углеродсодержащие носители (C/ γ -Al₂O₃) готовили методом пиролиза органических соединений при 600 °С в среде N₂ и анализировали их текстурные характеристики (по низкотемпературной адсорбции азота) и морфологию по спектрам ЭПР. Содержание углерода в носителях варьировали в пределах 0.2 – 12.2 мас. %. Для приготовления катализаторов использовали ГПС структуры Андерсона [X(OH)₆Mo₆O₁₈]ⁿ⁻ (далее XMo₆-ГПС), с гетероатомами X = Mn (II), Fe (II), Ni (II), Co (II), Cu (II), Zn (II), Cr (III), Ga (III), Al (III), In (III) и [Co₂Mo₁₀O₃₈H₄]⁶⁻ (далее Co₂Mo₁₀-ГПС). Катализаторы готовили пропиткой по влагоемкости носителей (γ -Al₂O₃ и C/ γ -Al₂O₃) совместными водными пропиточными растворами (1) ГПС и нитратами Co (Ni) [3 - 5]; (2) ГПС, комплексами Co (Ni) с нитрилтриуксусной кислотой или лимонной кислотой. В работе рассматривались разные способы активации катализаторов: сульфидирование (1) с использованием сульфидирующего агента – дитрет-бутилполисульфида (ДТБПС), (2) смесью H₂S/H₂, (3) с использованием и ДТБПС, и смеси H₂S/H₂, (4) смесью ДТБПС и прямогонной дизельной фракции. Активность катализаторов измеряли в реакции гидрогенолиза тиофена, гидрирования бензола и гидроочистки дизельной фракции. Катализаторы анализировались методами РФЭС, СЭМ, ЭПР, ПЭМ ВР.

Установлено, что совместное использование ГПС и комплексобразователей позволяет получить высокоактивные катализаторы гидроочистки со средним размером активного компонента (CoMoS фазы) равным 3.5 нм и со средним числом упаковок плит MoS₂ – 2.5. Предложена модель генезиса активного компонента катализатора, объясняющая полученные результаты.

Автор благодарен компании Haldor Topsøe A/S за грант на выполнение диссертационной работы.

Литература

- [1] Int. Symp. on Molecular Aspects of Catalysis by Sulfides, Doorn, Netherlands, 2007
- [2] Int. Symp. on Catalysis for Ultra Clean Fuels (post-symposium of 14th International Congress on Catalysis) Dalian, China, 2008
- [3] Томина Н.Н., Никульшин П.А., Пимерзин А.А. Нефтехимия. Т. 48. 2008. № 2. С. 92 – 99
- [4] Томина Н.Н., Никульшин П.А., Цветков В.С., Пимерзин А.А. Кинетика и катализ. Т. 50. 2009. № 2.
- [5] Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Kucherov A.V., Kogan V.M., Catal. Today, 2009 (*in press*).

Ферментативный гидролиз полиуроноидов *Linum usitatissimum*

Ожимкова Елена Владимировна

аспирант

Тверской государственной технической университет, г. Тверь, Россия

E-mail: sulman@online.tver.ru

Для строительства различных компонентов организма человека в крови и клетках должны присутствовать следующие (кроме глюкозы) моносахариды: манноза, фукоза, арабиноза, рибулоза, ксилоза, ксилулоза, рибоза, дезоксирибоза, галактоза. Из этих моносахаридов синтезируются в организме человека гликопротеины, гликолипиды, нуклеополисахариды и другие комплексные соединения [1]. Отсутствие этих моносахаридов в крови или в клетках может приводить к нарушению углеводного обмена в организме человека, а затем и к развитию того или иного заболевания. Следовательно, актуальным является поиск источников растительных гетерополисахаридов, которые в ЖКТ человека будут ферментироваться до различных олиго- и моносахаридов [2].

Одним из наиболее доступных источников гетерополисахаридов являются семена льна и льняной жмых. Нейтральная фракция данных полисахаридов состоит из высокомолекулярных галактоарабиноксиланов, кислотная фракция представлена галактуроновыми кислотами, которые являются сильными иммуностимуляторами [3].

Усвоение пищевых полисахаридов начинается с их ферментативного гидролитического расщепления до олиго- и моносахаридов, которые обладают важными физико-химическими и функциональными свойствами (влияют на микрофлору кишечника, регулируют кислотность ЖКТ и т.д.)

В представленной работе разработана методика ферментативного гидролиза полисахаридов льна с применением свободных энзимов, вырабатываемых кишечной микрофлорой (ксиланазы, пектиназы, амилазы), выбраны оптимальные условия ферментации.

Для получения кинетических характеристик действия ферментов все гидролизаты были проанализированы методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. В ходе анализа была использована хроматографическая система «Waters 410, USA», снабженная рефрактометром сравнения, позволяющим проводить измерения во всей области коэффициентов преломления. Олигосахариды, образующиеся при гидролизе слизей льна, являются перспективными пребиотиками, не имеют неприятного запаха, нетоксичны и могут рассматриваться как перспективные компоненты функциональных продуктов питания.

Литература

1. Rodgers S. Value adding with functional meals / S. Rodgers // Food Service Technology/ - 2004. - № 4. - P.149 –158
2. Non-digestible oligosaccharides //Carbohydrate Polymers. – 2007. - №5. - P. 587-597
3. Structural investigations of the neutral polysaccharide of *Linum usitatissimum* L. seeds mucilage / J. Warrand etc. // International Journal of Biological Macromolecules. – 2005. - №35. – P.121 –125

Физико-химическое моделирование процесса каталитической гидрогенизации³ Омарбеков Т.Б.⁴

Аспирант кафедры химической технологии и экологии
Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова,
Караганда, Казахстан
E-mail: omar_toke@mail.ru

В последнее время все чаще появляются публикации [1-2], в которых отмечается сложный коллоидно-дисперсный характер строения тяжелых нефтяных углеводородов. Отмечается, что разрушение этих коллоидно-дисперсных систем позволит увеличить глубину переработки нефти, снизить энергозатраты на ее переработку. С другой стороны заслуживают внимания именно модельные системы, которые позволяют более четко определить спектр веществ образующихся в результате каталитической гидрогенизации.

Модельную смесь антрацена и бензотиофена подвергали каталитической гидрогенизации, добавляли катализаторы, один из которых имел следующий состав оксид железа (III), пирит, сера в разных сочетаниях, а другой был искусственно синтезированным; всего проведено 12 опытов, в качестве растворителя применяли тетралин. Опыты проводились в автоклаве общее давление водорода составляло 6,0 МПа⁵. Результаты анализировались методом хромато-масс спектрометрии. Наибольшие значения ширины пиков наблюдались для дифенила, 4, 11 – дигидроантрацена, 6, 9 – дигидроантрацена и других продукты гидрирования антрацена.

Показано, что максимальное содержание дифенила, 4, 11 – дигидроантрацена получено из смеси антрацена 1 г и тионафтена 0,5 г с использованием катализатора состава Fe₂O₃ (0,0143 г), S (0,0057 г) 14,17 и 22,20 % соответственно. Аналогично выход указанных соединений для следующих условий: (катализатор FeS₂ (0,1071 г), антрацен 1 г, тионафтен 0,5 г) составил 11,49 и 20,27 %. В случае же контрольного опыта (без катализатора, антрацен 1 г) данные соединения содержались в количестве 10,08 и 27,45 % соответственно. Высокая активность катализатора состава (Fe₂O₃, S) по нашему мнению связана с формированием поверхностного сульфата Fe₂O₃[SO₄²⁻].

Показано, что добавка серы к пириту и закиси железа увеличивает выход дифенила на 2,42 и 4,9 %, и снижает количество 4, 11 – дигидроантрацена на 7,15 и 5,25 % соответственно. Следовательно, в присутствии серы расщепляющая функция катализатора усиливается, а гидрирующая - ослабевает. Таким образом, применение модельных систем позволяет проводить количественную оценку полноты протекания реакции каталитического гидрирования угля при влиянии состава катализатора и других условий

Литература

1. Wang Li, Huang Peng, Huang Mu-jie, Zheng jian-guo// Meiton xuebaoj of China Coal Soc. - 1999.-Vol. 24. №4. –P. 420-423.
2. Wei X.Y., Ogata E., Zong Z.M., Zhou Sl., Liu J.Z.// Fuel Process Technol. -200.-62.-P.103.

³ Тезисы докладов основаны на материалах исследований, проведенных в рамках международного проекта «Технология переработки углей Центрального Казахстана и северного подножия горы ТяньШань Синьцзяна Китая в жидкие и газообразные продукты путем кавитационной активации органической массы пастообразователя угля» (№ СК4-09) в рамках двухстороннего научно-технического сотрудничества Республики Казахстан с Китайской Народной Республикой.

⁴ Автор выражает признательность д.х.н., профессору М.И. Байкенову за помощь в подготовке тезисов.

Синтез, структура, коррозионная стойкость и активность Pt_xCo/C электрокатализаторов

Пахомова Е.Б., Михейкин А.С.

Студент

Южный федеральный университет

химический факультет, Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: pahomova-elena@yandex.ru

Композиционные материалы, состоящие из нанокристаллов платины закрепленных на углеродном носителе с высокоразвитой поверхностью, применяются в качестве электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах (ТЭ). Однако коммерческое производство подобных устройств осложняется, в числе прочих причин, высокой стоимостью драгоценного металла и снижением активности катализатора в процессе работы ТЭ. Замена чистой платины на ее сплавы с некоторыми другими d-элементами (Co, Ni, Fe, Ti, W и др.) позволяет снизить стоимость материала, затрудняет агломерацию наночастиц и может повышать активность катализатора [1].

Цель данной работы состояла в получении методом жидкофазного синтеза Pt_xCo/C наноструктурных материалов (1≤x≤3), содержащих 25-30% платины, оценке их коррозионной устойчивости, характеристике структуры и исследовании активности в реакции электровосстановления кислорода.

Материалы получали, восстанавливая прекурсоры металлов свежеприготовленным раствором боргидрида натрия из углеродной суспензии на основе смеси вода-этиленгликоль. В ходе синтеза варьировались состав бинарного растворителя, pH среды, температура. Для экспресс-оценки коррозионной стойкости часть полученных материалов выдерживали в кипящей 1M H₂SO₄. Для изучения структуры, состава и электрокаталитической активности синтезированных материалов использовали термогравиметрию, рентгенофлуоресцентный и рентгенографический анализ, электронную микроскопию, циклическую вольтамперметрию и хроноамперметрию на вращающемся дисковом электроде.

В ходе работы были получены и исследованы наноструктурные композиционные материалы с составами от Pt₈₈Co₁₂/C до Pt₄₁Co₅₉/C, содержащие от 20 до 37% металлов, при среднем размере наночастиц от 2 до 6 нм. Установлено, что с увеличением содержания этиленгликоля в составе бинарного растворителя уменьшается средний размер наночастиц сплава [2]. Показано, что изменение параметра кристаллической решетки кристаллитов сплава связано как с изменением состава Pt-Co сплава, так и с проявлением размерного эффекта [2]. Повышение содержания кобальта в сплаве ведет не только к снижению среднего размера частиц, но и к увеличению активности катализатора в реакции электровосстановления кислорода. Коррозионная обработка материалов вызывает селективное растворение кобальта и увеличивает средний диаметр наночастиц на 0,8 – 1 нм, что обуславливает некоторое снижение электрокаталитической активности. Лучшие из синтезированных материалов демонстрируют более высокие удельные характеристики в сравнении с коммерческими Pt/C катализаторами.

Литература

1. Leontyev. I.N., Chernyshov D.Yu., Guterman V.E., Pakhomova E.B., Timoshenko P.E., Zakharchenko I.N., Petin G.P.(2009) XRD- and electrochemical characterization of particle size effects in platinum–cobalt cathode electrocatalysts for oxygen reduction in PEM fuel cells // Applied Catalysis A: General
2. Леонтьев И.Н., Гутерман В.Е., Пахомова Е.Б., Гутерман А.В., Михейкин А.С. (2009) Размерные эффекты в наноразмерных Pt₃Co/C электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов // Российские нанотехнологии

Влияние начального содержания растворенного молибдена на стабильность молибденсодержащего раствора при хранении

Петухова Л.А.

аспирантка кафедры общей химической технологии

Казанский государственный технологический университет, факультет химии и нефтехимии, Казань, россия

E-mail:petukhova_liubov@mail.ru

В качестве катализатора на стадии эпоксицирования в процессе совместного получения стирола и окиси пропилена гидропероксидным методом используют каталитический молибденовый комплекс (КМК), получаемый взаимодействием порошкообразного металлического молибдена (ПММ) с гидроперекисью этилбензола (ГПЭБ), содержащейся в окисленном этилбензоле, и этанолом, взятых в объемном соотношении $\cong 1:1$ [1], при температуре $55 \pm 5^\circ\text{C}$.

Взаимодействие металлического молибдена с ГПЭБ и этанолом представляет собой сложный процесс, в котором ПММ играет одновременно роль катализатора и реагента, и приводит к образованию раствора, содержащего 0,1-0,5% масс растворенного Мо, в расчете на металл. КМК, представляет собой смеси кислородсодержащих соединений молибдена различной полиядерности.

Приготовленные молибденсодержащие растворы не стабильны при хранении и разрушаются с образованием молибденсодержащего осадка. Образующийся при разложении катализатора шлам менее активен в реакции эпоксицирования, приводит к забивкам и отложениям в технологическом оборудовании и, как следствие, приводит к загрязнению окружающей среды.

Выпадение осадка из растворов КМК связано с процессами полимеризации и поликонденсации кислородсодержащих соединений молибдена, происходящими под влиянием температуры и состава растворителя.

Нами изучено влияние начального содержания растворенного молибдена в приготовленном КМК на его стабильность при хранении. В результате проведенных исследований установлен сложный вид зависимости стабильности КМК при хранении от $[\text{Mo}]_0$ растворенного молибдена. Установлено, что увеличение содержания растворенного молибдена в свежеприготовленном КМК первоначально приводит к увеличению константы разрушения каталитического комплекса. Увеличение содержания $[\text{Mo}]_0 > 0,04$ г-ат/л приводит к уменьшению ее величины. Сделан вывод о механизме стабилизации КМК.

Выполнено, сравнительное изучение активности образцов КМК, характеризующихся различным $[\text{Mo}]_0$. Сделан вывод об оптимальной величине $[\text{Mo}]_0$, характеризующейся стабильностью при хранении и активностью и избирательностью в реакции эпоксицирования олефинов.

Литература:

1. Карпенко Л.П. и др. Синтез катализатора эпоксицирования на основе металлического молибдена. / Карпенко Л.П., Серебряков Б.Р., Галантерик Р.Е., Коновальчуков А.Г., Кочаров В.Г. //Ж. прикл. химии, 1975, вып. 8, с. 1706-1709.

Изучение процесса селективного гидрирования фенола в циклогексанон с использованием катализаторов нового поколения (нанокатализаторов).

В.А. Поздеев

студент

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

E-mail: vasily_p87@mail.ru

Основным промежуточным продуктом в производстве капролактама является циклогексанон; получение его – сложный процесс, состоящий из нескольких самостоятельных каталитических стадий. Весьма заманчивым представляется получение циклогексанона в одну стадию путем избирательного гидрирования фенола: Фенол – Циклогексанон – Циклогексанол.

Известно, что направление процесса определяется составом катализаторов, в качестве которых используется металл VIII группы (Ni, Pd, Pt и др.). Практическая реализация избирательного гидрирования фенола до циклогексанона на никелевых катализаторах невозможна из-за быстрого гидрирования циклогексанона в циклогексанол. Мы провели исследования на палладиевых катализаторах отечественных и зарубежных марок: содержание палладия на модифицированных алюмосиликатах 0,3-0,6%, удельная поверхность катализатора в интервале 100-300 м²/г. В одинаковых режимах были получены примерно одни результаты: конверсия фенола 98-99%, селективность по циклогексанону на уровне 85-90%. Однако, не смотря на высокие показатели, активность катализатора и его стабильность оказались очень низкими. Решение рассматриваемой проблемы на сегодняшний день – использование катализаторов нового поколения – нанокатализаторов.

Мы использовали разработки Тверского государственного технического университета по созданию палладиевых катализаторов, нанесенных на сверхсшитый полистирол. При тех же количествах нанесенного металла (0,1-0,6%), удельная поверхность нанокатализаторов увеличилась до 800-1000 м²/г, что позволило при сохранении высоких конверсии и селективности добиться повышения срока службы катализатора и стабильной работы при выбранных режимах. Сравнение с производством капролактама фирмы BASF – мирового лидера в этой области, показывает, что эксплуатационные затраты на получение ключевого интермедиата - циклогексанона по новой технологии сократятся примерно на 7%!

Данная работа является частью проекта, выполняемого в рамках федеральной целевой программы «Исследования по приоритетным направлениям развития научно-технического комплекса России на 2007 – 2012 гг.», а также стала лауреатом (диплом III степени) XVII Менделеевской школы-конференции молодых ученых.

Литература

1. В.И. Овчинников, В.Р. Ручинский. Производство капролактама. М., Химия, 1977г, 264с.
2. Г.Д.Любарский, Г.К.Опарина, З.Я.Карвалишвили и др. Одноступенчатый синтез циклогексанона из фенола для производства капролактама.// Хим.пром. 1972г, 48 (7), с.491-493.
3. Х.И.Арешидзе, Г.О.Чивадзе, Б.С.Церетели. Подбор новых катализаторов для одностадийного гидрирования фенола в циклогексанон.// Журнал прикладной химии 1982г, 55 (9), с.2050-2054.

Золотые катализаторы для селективной изомеризации линолевой кислоты

Симакова О.А.^{1,2}

Аспирант

¹ Университет Або Академи, Турку, Финляндия

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

E-mail: olga.simakova@abo.fi

В результате изомеризации линолевой кислоты образуются сопряженные линолевые кислоты (СЛК), широко используемые при изготовлении лекарств и пищевых добавок, благоприятно воздействующих на организм человека за счет их противораковых свойств. Такие кислоты получают при изомеризации линолевой кислоты, имеющей две ненасыщенных двойных связи (C18:2), находящиеся в *цис*-конфигурации.

В промышленности для производства изомеров СЛК применяют гомогенные катализаторы. Такой подход с экологической и экономической точек зрения обладает рядом существенных недостатков, основным из которых является использование органических растворителей (пропиленгликоль) и большого количества растворов гидроксида натрия и фосфорной кислоты. Осуществление процесса на гетерогенных катализаторах позволяет избежать указанные недостатки. Для увеличения скорости реакции изомеризации линолевой кислоты необходимо небольшое количество водорода, в следствие этого применение традиционно используемых нанесенных металлических катализаторов (платина, палладий, рутений и т. д.) приводит к образованию также продуктов гидрирования линолевой кислоты. Сравнительно низкая активность золота в процессах гидрирования позволяет предположить высокую селективность золотых катализаторов по изомерам СЛК в процессе изомеризации линолевой кислоты. Кроме того, важно учитывать преимущества применения золота по отношению к другим благородным металлам: сравнительно низкая стоимость и высокая стабильность. Известно, что каталитическая активность золотых катализаторов в значительной степени зависит от размера нанесенных частиц золота, который определяется методом приготовления катализатора, природой носителя и режимом термической обработки катализатора. Целью настоящей работы является развитие методов приготовления нанесенных золотых катализаторов для процессов тонкого органического синтеза на примере селективной изомеризации линолевой кислоты.

Образцы катализаторов приготовлены методом осаждения гидроксокомплексов золота(III) в присутствии мочевины (1-5 вес. % Au/Al₂O₃, TiO₂, SiO₂) и методом осаждения золь золота, стабилизированных поливиниловым спиртом (1-2 вес. % на мезопористом углеродном носителе Сибунит). Анализ физико-химического состояния нанесенных частиц золота осуществляли методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Было показано, что частицы золота в образцах Au/SiO₂ и Au/C обладают наибольшей дисперсностью (1-2 нм). Каталитическая активность приготовленных катализаторов и их селективность по отношению к изомерам СЛК определяли в двухстадийном процессе изомеризации линолевой кислоты. Для этого катализатор был активирован водородом при нагревании (стадия 1), после чего процесс проводили в атмосфере азота при давлении 1 атм и температуре 150°C (стадия 2). Образцы отбирали из реактора через равные промежутки времени, силилировали, затем проводили анализ методом газожидкостной хроматографии. Было установлено, что 1 вес. % Au/Al₂O₃ обладает наибольшей активностью, при этом наибольший выход изомеров СЛК был достигнут при использовании катализатора 1 вес. % Au/SiO₂. Наибольшая селективность по отношению к изомерам сопряженной линолевой кислоты наблюдается при применении катализаторов 1 вес. % Au/C, хотя выход целевых продуктов в этом случае сравнительно низкий. Тем не менее можно сделать вывод, что для процесса селективной изомеризации линолевой кислоты такие катализаторы являются наиболее перспективными.

Гетерогенизированные соединения Fe(III): синтез, физико-химические и каталитические свойства

Сиротин С.В., Тимербулатова М.Г.

Аспирант химического факультета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: svsirotin@phys.chem.msu.ru

Одним из путей получения высокоэффективных катализаторов окисления органических и неорганических соединений является иммобилизация солей и металлокомплексов переходных металлов на пористых силикатных материалах, в частности, мезопористом молекулярном сите МСМ-41, характеризующемся высокой удельной поверхностью и узким распределением пор по размерам. В таких системах возможна стабилизация активного компонента матрицей носителя без потери высокой каталитической активности, характерной для гомогенных систем.

В настоящей работе было синтезировано (а) индивидуальное сито МСМ-41, и на его основе получены два типа носителей с поверхностью, (б) модифицированной 3-аминопропилсилилом и (в) функционализированной нанесенной ионной жидкостью, катионом которой выступал привитый к поверхности 1-метил-3-(3-триметоксисилилпропил)имидазол, а анионом – тетрахлоридный комплекс Fe(III). В носители (а) и (б) пропиткой были введены FeCl₃ и Fe(III)Pc(acac) из растворов ацетона и метиленхлорида, соответственно. Катализатор (в) готовили в несколько стадий: сначала получали индивидуальную ионную жидкость по реакции 1-метилимидазола с 3-хлорпропилтриметоксисиланом, затем прививали ее на МСМ-41 кипячением в толуоле в атмосфере аргона, после чего вводили безводный FeCl₃ из ацетонитрила. Строение ионной жидкости и ее иммобилизация на поверхности МСМ-41 были подтверждены методами ИК-, ¹H, ¹³C и ²⁹Si ЯМР-спектроскопии. Содержание Fe во всех катализаторах составляло 1 мас.%

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

Оценку каталитической активности проводили в реакции жидкофазного окисления фенола пероксидом водорода при 60°C. Активность FeCl₃ зависит от типа модификации носителя: значение TOF падает при переходе от индивидуального носителя (TOF=98 мин⁻¹) к модифицированному 3-аминопропилсилилом (57 мин⁻¹) и ионной жидкостью (12 мин⁻¹). Поскольку свободный FeCl₃ проявляет наибольшую активность (TOF=148 мин⁻¹), можно предположить, что определяющим фактором является доступность атомов Fe, которая затрудняется при иммобилизации FeCl₃ посредством координационной связи Fe с аминной группой (б) или ионной связи FeCl₄⁻ с положительно заряженным имидазолом (в). В последнем случае более низкая активность может также объясняться координационной насыщенностью Fe в тетра-хлоридном анионе и, соответственно, его неспособностью менять степень окисления в ходе каталитического окисления фенола. Вероятно, катализ в этом случае протекает по механизму, отличному от радикального, который был предложен для свободных ионов Fe²⁺ и Fe³⁺. В ряду катализаторов, содержащих FePc(acac), наиболее активным (TOF=665 мин⁻¹) оказался комплекс, физически адсорбированный на МСМ-41. Предположительно это связано с сохранением координационной вакансии железа во фталоцианине, которая теряется как при катализе индивидуальными комплексами ввиду их нерастворимости в воде (TOF=20 мин⁻¹), так и при нанесении их на МСМ-41 с привитыми аминными группами (TOF=15 мин⁻¹), с которыми они образуют координационную связь с потерей вакансии.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 08-03-00544), а также гранта ФЦП (2008-10-1.3-07-047).

Ароматизация C₆-C₈ фракции пироконденсата на металлсодержащих цеолитных катализаторах

Солопов Б. А.

аспирант химического факультета

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: bsolopov@mail.ru

С целью уменьшения потерь ценного углеводородного сырья при переработке в России пироконденсата, актуальной задачей на сегодняшний день является внедрение в технологическую схему переработки пироконденсата состава C₆-C₈ стадии доароматизации, при которой парафины и нафтены будут превращаться в ароматические углеводороды, что приведёт к увеличению выхода бензола и уменьшению образования топливного газа после стадии гидродеалкилирования.

Перспективными катализаторами ароматизации являются цеолиты, модифицированные металлами. В связи с этим целью данной работы являлась разработка эффективного бифункционального катализатора, содержащего цеолит и металл, для ароматизации углеводородов состава C₆-C₈ гидрированной фракции пироконденсата в условиях присутствия водорода и избытка ароматических соединений.

В качестве катализаторов в работе были выбраны цеолиты структурных типов MFI с отношением Si/Al = 25, 40, 140; BEA с Si/Al = 37 и LTL с Si/Al = 5. Цеолиты модифицировали методом пропитки по влагоемкости соединениями цинка и галлия в количестве 1,5-6 мас.%, а также платины из расчёта 1 мас.%. Полученные в работе образцы были охарактеризованы методами химического анализа, низкотемпературной адсорбции азота и термопрограммированной десорбции аммиака. Каталитические эксперименты проводили в проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур 400-500 °С, массовой скорости подачи сырья 3 ч⁻¹, в присутствии водорода.

Изучение влияния типа цеолита на ароматизацию углеводородов состава C₆-C₈ фракции пироконденсата показало, что катализаторы на основе MFI более активны и селективны по сравнению с BEA и LTL. Оптимальным отношением для наибольшего выхода ароматических углеводородов является Si/Al = 40, при этом, на более кислотных MFI протекают процессы крекинга с образованием легких алканов, тогда как менее кислотные приводят к снижению активности в ароматизации. Изучение природы металла показало, что при низких температурах Ga-содержащие MFI более активны в ароматизации алканов и нафтеносодержащих фракций состава C₆-C₈, чем образцы, модифицированные соединениями цинка, тогда как при высоких температурах более активны Zn/MFI. Установлено, что оптимальным содержанием нанесенного металла для Zn-содержащих MFI является 3-4 мас.%, тогда как для Ga/MFI - 4-6 мас.%.

Разработан эффективный катализатор ароматизации C₆-C₈ фракции пироконденсата на основе цеолита MFI с Si/Al=40, содержащий 3 мас.% цинка, обеспечивающий прирост ароматических углеводородов 7,2 мас.%, прирост бензольных колец 5,5 мас.% при 100 % конверсии алканов и нафтеносодержащих фракций состава C₆-C₈.

Следует отметить, что технологически оправдано внедрение стадии ароматизации при переработке пироконденсата, если прирост бензольных колец будет не менее 4,5 мас.%.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (№ 08-03-00972).

Превращение ацетальдегида в кротональ на оксидных катализаторах

Сушкевич В.Л., Ордомский В.В.

студент 4го курса, аспирант 3 г/о

МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: vit_sushkevich@mail.ru

Альдольная конденсация является широко распространенной реакцией в органической химии. Как правило, эту реакцию проводят в жидкофазных условиях в присутствии неорганических кислот или оснований. Это порождает массу проблем, связанных с разделением реакционной массы после проведения реакции и дальнейшей очисткой целевого продукта от щелочей и кислот. Использование же для этих целей гетерогенных катализаторов лишено всех вышеперечисленных недостатков. Механизмы кислотной и основной конденсации в жидкой фазе хорошо изучены, в то время как сведения о протекании этой реакции на гетерогенных катализаторах весьма ограничены и противоречивы. В настоящей работе проводилось исследование альдольной конденсации ацетальдегида в кротональ на оксидных катализаторах с целью установления типов центров, на которых происходит превращение ацетальдегида.

В качестве катализаторов использовали оксид кремния и нанесенные на него оксиды циркония и магния. Цирконий и магний содержащие катализаторы были приготовлены методом пропитки по влагоемкости силипора растворами соответствующих нитратов с последующей прокалкой. Содержание нанесенных оксидов составляло 1,3% масс. С помощью ИК-спектроскопии адсорбированных молекул зондов получали информацию о активных центрах катализатора. С помощью методов термопрограммируемой десорбции аммиака и CO_2 получали количественные данные о кислотных и основных центрах катализаторов. Превращение ацетальдегида в кротональ изучали в проточной установке при температуре 130°C , и массовой скорости подачи $0,25 \text{ час}^{-1}$. Для исследования поверхностных реакций использовали метод ИК-спектроскопии *in situ*.

Данные ТПД- CO_2 и ИК-спектроскопии адсорбированных молекул зондов свидетельствуют о том, что основность полученных образцов катализаторов возрастает в следующем ряду: $\text{SiO}_2 < \text{ZrO}_2/\text{SiO}_2 < \text{MgO}/\text{SiO}_2$. В то же время в каталитических экспериментах активности цирконий и магний содержащих систем оказались близки. Для определения типа центров, которые ведут превращение ацетальдегида в кротональ, реакцию проводили в присутствии молекул-зондов (H_2 , CO_2 , пиридин). Результаты показали, что добавка CO_2 либо водорода не влияет на выход кротоналя, в то время как добавка пиридина приводит к существенному уменьшению активности катализаторов, причем для оксида циркония этот эффект проявляется сильнее. Это может свидетельствовать о том, что определяющую роль в превращении ацетальдегида играют льюисовские кислотные центры, а не основные, как принято считать. Для подтверждения данного предположения был использован метод ИК-спектроскопии. Адсорбция ацетальдегида на поверхности катализатора показала, что он адсорбируется на льюисовских кислотных центрах, взаимодействуя при этом с атомом водорода, связанным с атомом углерода карбонильной группы. Такое взаимодействие будет сопровождаться уменьшением электронной плотности на карбонильном атоме углерода и тем самым облегчать его атаку метильной группы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-03-00972.

Олигомеризация н-бутена-1 на микро/мезопористых материалах на основе цеолита феррьерит
Хитев Ю.П.

аспирант, химического факультета

Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: st_heath@mail.ru

Линейные и моноразветвленные октены являются важным промежуточным углеводородным сырьём для получения как дизельных топлив, так и различных промышленно важных полимеров. В настоящее время ведётся активный поиск эффективных катализаторов олигомеризации нормальных бутенов в октены, что позволит значительно удешевить производство последних.

На данный момент одним из наилучших результатов (относительно высокие селективность и выход конечного продукта) в реакции олигомеризации н-бутенов показывают кислотные катализаторы на основе цеолитов. Однако при этом данные катализаторы обладают рядом значительных недостатков, таких как быстрая дезактивация и недостаточная активность катализатора. Одним из способов модифицирования, приводящих к устранению этих недостатков, является создание мезопор в структуре цеолита, которые позволяют снизить диффузионные ограничения.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния создания вторичной мезопористости в феррьерите на реакцию олигомеризации н-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 с последующим добавлением цетилтриметил аммония и рекристаллизацией в автоклаве при 110°C и pH=8. Образцы катализаторов исследовали методами химического анализа, термопрограммированной десорбцией аммиака, низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей и трансмиссионной электронной микроскопии, ЯМР, ИК-спектроскопии, термогравиметрии. Исследование процесса изомеризации проводили в проточной каталитической установке при давлении 45 бар, 200-300°C, массовой скорости подачи сырья 1-2 ч⁻¹. В качестве газа носителя использовался азот в объёмном соотношении с н-бутеном-1 1:4.

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

Процедура рекристаллизации 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 рекристаллизованных образцах доля доступных для п-ксилола кислотных центров возрастает с 15% до 40%.

Термогравиметрическое окисление показало меньшее содержание кокса на перекристаллизованных катализаторах в отличие от исходного феррьерита. При этом резко увеличилась активность катализаторов: конверсия н-бутена-1 выросла почти в два раза с 27,3% до 50,5%. Процедура рекристаллизации также приводит к увеличению доли моноразветвленных и линейных октенов при практически одинаковой селективности по фракции C₈ для исходного и модифицированных катализаторов. При увеличении степени рекристаллизации выход октенов проходит через максимум, которому соответствует образец с остаточной долей феррьерита 56%. Это связано с присутствием довольно большого числа транспортных пор при еще значительной доле фазы феррьерита.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №08-03-00972.

Исследование процесса конверсии углеводородов на никелевом катализаторе

Шелпакова А.Е.

Магистрант

*Томский политехнический университет, химико-технологический факультет, Томск,
Россия*

E-mail: shel2003@mail.ru

Конверсия метана и его гомологов является основным промышленным методом получения водорода и технологических газов для синтеза аммиака, спиртов, олефинов, моторных топлив, а также для гидроочистки и гидрокрекинга нефтяных продуктов.

Конверсия газообразных углеводородов – это химический процесс, протекающий на катализаторах сложного состава. Основой является носитель, который определяет величину рабочей поверхности катализатора. Но непосредственно на превращение оказывает влияние металлический никель.

В качестве окислительных агентов при конверсии природного газа чаще всего применяют водяной пар, диоксид углерода, кислород, обогащенный кислородом воздух, а также различные их комбинации. В нашей работе мы использовали водяной пар. Сущность конверсии сводится к превращению газообразного природного топлива (состава C_1-C_4) на никелевых катализаторах в присутствии водяного пара в H_2 и CO_2 .

Целью настоящих исследований являлось определение активности катализаторов приготовленных различными методами, расчет степени превращения и эффективной константы скорости процесса конверсии углеводородов с водяным паром.

В рамках исследований проводилась конверсия газообразных углеводородов на катализаторах промышленного и лабораторного производства.

В качестве эталона сравнений выбран промышленный катализатор, который в настоящее время используются в печах риформинга на химических производствах. Были изучены химический состав, рабочая удельная поверхность, а так же экспериментальным путем установлены константы эффективных скоростей ($k_{эф}$) по степени превращения α .

Образцы катализаторов, идентичные по составу промышленным катализаторам, готовили с использованием оксидов металлов, полученных электрохимическим синтезом на переменном токе промышленной частоты. Размер частиц оксидов, полученных таким способом, составляет 10^9 нм, что позволяет назвать их нанопорошками.

Из этих порошков оксидов готовились катализаторы двумя способами: пропиткой раствором активного компонента и механическим смешением компонентов. После процесса приготовления были измерены удельные поверхности полученных катализаторов, а так же экспериментально установлены эффективные константы скорости для них.

Проанализировав полученные результаты, можно с уверенностью заявить о том, что лабораторные катализаторы при равных условиях проведения процесса конверсии (температура, давление, расход, размер зерна и количества с учетом одинакового фазового состава) показали степень превращения выше, чем у промышленных образцов.

Следовательно, лабораторные катализаторы проявили большую активность за счет использования в качестве носителя оксида алюминия, полученного с помощью электрохимического синтеза на переменном токе и обладающего более высокой пористостью.

СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ L-СОРБОЗЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Щенников С.В.

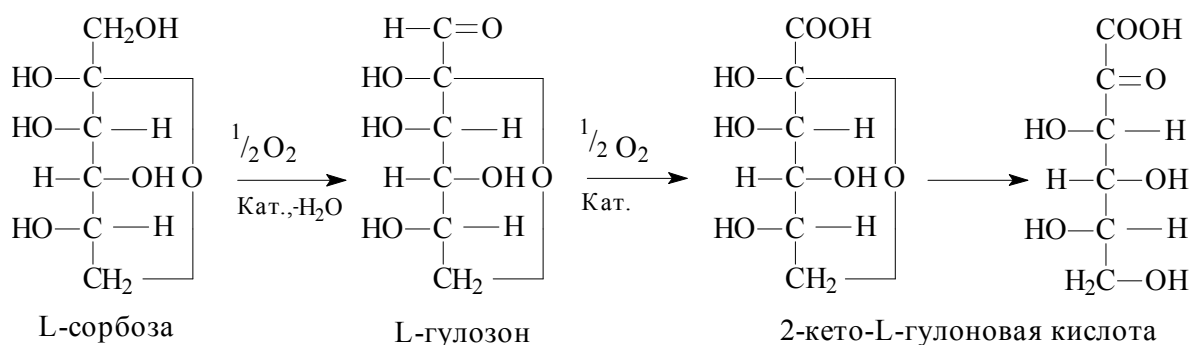
аспирант

Тверской государственной технической университет,
кафедра биотехнологии и химии, Тверь, Россия

E-mail: pp0604@yandex.ru

Возрастающие потребности в продукции химико-фармацевтической и пищевой промышленности требуют создания новых путей синтеза биологически активных соединений (БАС), обоснованных физико-химическими исследованиями. В основе ряда существующих в настоящее время методов получения ряда БАС лежат реакции окисления моносахаридов. Окисление L-сорбозы или ее производных до 2-кето-L-гулоновой кислоты или ее производных является одной из стадий производства аскорбиновой кислоты (витамина С)[1-3] и потому находится в центре внимания многих исследователей. В настоящее время известно несколько способов окисления моносахаридов: химический, электрохимический, биотехнологический и каталитический. В подобного рода реакциях могут участвовать как моносахариды с незащищенными гидроксильными группами, так и их производные. Защита функциональных групп углеводов (например, ацетонированием) проводится с целью повышения селективности процесса, но после окисления производного моносахарида возникает необходимость ее снятия. Суммарные потери при проведении реакции по этому пути весьма велики.

Реакция прямого каталитического окисления L-сорбозы в 2-кето-L-гулоновую кислоту основана на высокой реакционной способности водородных атомов при углеродном атоме С₁ вследствие активирования карбонильной группой. Реакция протекает по следующей схеме:



Приведено исследование каталитической активности Pt-Pb и Pt-Sn каталитических систем нанесенных на сверхсшитый полистирол в окислении L-сорбозы. Достигнуто увеличение селективность процесса синтеза 2-кето- L-гулоновой кислоты до 50-70% при 80%-ной конверсии L-сорбозы по сравнению с монометаллическими катализаторами (25-30% селективности при 80% конверсии). Изучена кинетика процесса окисления, определен механизм протекания реакции и образования побочных продуктов, энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

Литература

1. Березовский В.М. Химия витаминов. [Текст] / В.М Березовский; Пищевая промышленность. М.: 1973. 633 с.
2. Шнайдман Л.О.. Производство витаминов. [Текст] / Л.О.Шнайдман Пищевая промышленность. М.: 1973. 442 с.
3. Девис М. Витамин С. Химия и биохимия. Пер. с англ. [Текст] / М.Девис, Дж.Остин, Д.Патридж М.: Мир, 1999. 312 с.