

П СК  
K29

ISSN 1816-0387

# КАТАЛИЗ



# В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

CATALYSIS IN INDUSTRY

2/2014



## ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КАТАЛИЗА

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

**Новый подход к синтезу бемита ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) путем воздействия СВЧ-излучения на гиббсит: кинетика твердофазных превращений и диэлектрические свойства реагентов ..... 7**

В работе предложен новый подход к синтезу кристаллического бемита путем воздействия СВЧ-излучения на гиббсит. Исследована кинетика твердофазных превращений гиббсита при его СВЧ-активации и измерены диэлектрические характеристики исходных и СВЧ-активированных образцов гиббсита. Показано, что увеличение времени СВЧ-воздействия на гиббсит приводит к увеличению значений tg $\delta$ , что свидетельствует о лучшей способности СВЧ-активированных образцов гиббсита диссипировать СВЧ-энергию за счет образования аморфной составляющей, содержащей различное количество слабо связанной молекулярной воды. Химическая формула для аморфной составляющей может быть представлена в общем виде как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (0,5 < x < 3,0). Представленные результаты могут послужить основой для разработки новых малоотходных, ресурсо- и энергосберегающих методов синтеза кристаллического бемита и получения из него соответственно  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с необычными по сравнению с известными низкотемпературными модификациями оксидов Al<sup>3+</sup> кислотно-основными и текстурными характеристиками.

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

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

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

Обсуждены результаты работ, проводимых в ИФХЭ РАН по созданию современных каталитических систем (PtCoCr/C) со структурой ядро – оболочка, где ядро – сплав металлов, а оболочка обогащена платиной. Новым свойством катализатора, обеспечивающим активность, селективность в отношении восстановления O<sub>2</sub> до воды и коррозионную устойчивость, является снижение заполнения поверхности Pt в оболочке прочно хемосорбированным кислородом. Разработана архитектура катода МЭБ при использовании PtCoCr/C, проведены его испытания (ресурсные и ускоренное стресс-тестирование) в ТЭ с протонпроводящим полимерным электролитом. Показано, что при использовании PtCoCr/C (30 мас.% Pt) и снижении расхода Pt на катоде в два раза достигнутые характеристики не уступают таковым с Pt/C катализатором. Кроме того, в исследованных условиях эффективность использования Pt в PtCoCr/C значительно выше, чем в Pt/C. Полученные результаты открывают возможность перехода к следующему этапу работ – организации производства современных низкотемпературных ТЭ с характеристиками, соответствующими мировому уровню, с использованием отечественных материалов.

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

## GENERAL OF CATALYSIS

Krivoruchko O.P., Zhuzhgov A.V., Bolotov V.A., Tanashev Yu.Yu., Molina I.Yu., Parmon V.N.

**A new approach to the synthesis of boehmite ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) by the action of microwave radiation on gibbsite: kinetics of solid-phase transformations and dielectric properties of the reactants ..... 7**

A new approach to the synthesis of crystalline boehmite by microwave exposure at gibbsite is proposed at the work. The kinetics of solid-phase transformations of gibbsite when microwave activation was investigated and the dielectric characteristics of the baseline and microwave activated samples of gibbsite were measured. It is shown that increasing the microwave activation time on gibbsite leads to increased tg $\delta$  values, that indicating better ability of microwave activated samples gibbsite to dissipate microwave energy through the formation of the amorphous component containing a different number of weakly bound molecular water. The chemical formula for the amorphous component can be represented in general form as Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xH<sub>2</sub>O (0,5 < x < 3,0). Presented results can serve as a basis for the development of new low-waste, resource and energy saving methods for the synthesis of crystalline boehmite and getting from it, respectively  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with unusual, compared to the known low-temperature modification of Al<sup>3+</sup> oxides, acid-base and textural characteristics.

**Keywords:** gibbsite, boehmite crystalline, microwave activation gibbsite, amorphous component gibbsite, dielectric properties, mechanism, kinetics, solid-phase transformations.

Tarasevich M.R., Bogdanovskaya V.A. Andreev V.N.

**PtCoCr/C electrocatalysts for fuel cells with proton-conducting polymer electrolyte ..... 16**

There were works to develop the advanced catalyst systems (PtCoCr/C) with a core-shell structure, where the core – a metal alloy, and the shell is rich in platinum. The works were made in Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences. Reduction of surface coverage of Pt in the shell by firmly chemisorbed oxygen is a novel feature of the catalyst providing corrosion resistance, activity, selectivity with O<sub>2</sub> recovery to water. Architecture of cathode OIE was developed using PtCoCr/C, its tests were conducted (resource and accelerated stress testing) in TE with proton-conducting polymer electrolyte. It has been shown that achieved characteristics are not inferior to those characteristics on Pt/C catalyst, using PtCoCr/C (30 wt.% Pt) and Pt reduction at the cathode twice. Furthermore, in the test conditions, the efficiency of use Pt in PtCoCr/C system was considerably higher than in Pt/C. These results open the possibility of transition to the next phase – the organization of production of modern low-temperature fuel cells with characteristics corresponding to the world standards, using local materials.

**Keywords:** electrocatalysis, oxygen reduction reaction, corrosion, fuel cell, membrane-electrode assembly (MEA), protonconducting polymer electrolyte.



## КАТАЛИЗ В ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

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

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

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

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

Алимарданов Х.М., Велиева Ф.М., Абасов С.И., Рагимова Н.М.

### Каталитическое дегидрометилирование метилциклогексана и совместное превращение фракций прямогонного бензина и метанола в присутствии модифицированных форм морденита и пентасила ..... 32

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

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

## КАТАЛИЗ В НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

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

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

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

## CATALYSIS IN CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRIES

Salahov I.I., Batirshin A.Z., Sergeev S.A., Bukatov G.D., Barabanov A.A., Sakhabutdinov A.G., Zakharov A.A., Gilmanov Kh.Kh.

### Polymerization of propylene in liquid monomer in the presence of a modern high performance titanium-magnesium catalysts ..... 27

In vitro the comparative studies of propylene polymerization in liquid monomer on the titanium-magnesium catalyst IK-8-21, developed at the Boreskov Institute of Catalysis and on imported industrial catalysts (codename – TMK-1, -2, -3) were carried out. The activity and stereo-specificity of the catalyst were estimated, also the properties of the resulting polypropylene: granulometric composition, physical and mechanical characteristics. It is shown that the catalytic properties of IK-8-21 catalyst are not inferior to foreign analogues in the synthesis of the polypropylene. Polypropylene powder produced on IK-8-21 is homogeneous and has a good morphology. Physical and mechanical properties of polypropylene synthesized in the domestic catalyst IK-8-21 close to those for polypropylene produced using imported catalyst TMK-1.

**Keywords:** Ti-Mg catalyst, propylene, polymerization, polypropylene, isotacticity, granulation, physical and mechanical properties.

Alimardanov Kh.M., Veliyeva F.M., Abasov S.I., Ragimova N.M.

### Catalytic dehydro-methylation of methylcyclohexane and simultaneously transformation of gasoline and methanol fraction in the presence of modified forms of mordenite and pentasil ..... 32

The results of studies of the reaction methylcyclohexane (MCH) dehydro-methylation (DHM) and the joint conversion fractions of naphtha and methanol on modified forms of mordenite and pentasil in the presence of various hydrogen acceptors ( $O_2$ ,  $CO_2$ ) are given in this article. The high selectivity of xylene isomers are observed on polycationic modifications HNa-CVM. In these catalytic systems DHM degree and dehydrodisproportionation (DHD) of MCH with increasing ratio of  $O_2 : CO_2$  in the range of 0,05 : 1÷1,5 grows, and dehydration degree of MCH to toluene remains practically unchanged. High yields of di- and trimethylbenzenes achieved by reacting methanol with gasoline fraction 100–140 °C, consisting essentially from  $C_7$ – $C_8$  hydrocarbon. The results can be used in the reforming of naphtha to increase the  $C_8$ – $C_9$  aromatics yield.

**Keywords:** degidraalkilirovanie, methylcyclohexane, gasoline fraction, methanol, zeolite catalysts.

## CATALYSIS IN PETROLEUM REFINING INDUSTRY

Bobkova T.P., Doronin V.P., Potapenko O.V., Sorokina T.P., Ostrovsky N.M.

### Deactivating effect of nitrogen compounds on the conversion of model hydrocarbons and a real feed under catalytic cracking condition ..... 40

Effect of content and nature of nitrogenous compounds on the distribution of desired products in model hydrocarbons transformation is

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

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

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

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

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

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

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

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

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

studied in cracking conditions on equilibrium zeolite catalyst. Cracking of *n*-undecane showed a decreasing almost in 2 times of conversion, yield of propane-propylene (PPF) and butane-butylene fraction (BBF) with increasing content of pyrrole in the feed up to 3000 ppm of nitrogen. Increasing the nitrogen content in the feedstock results to a nonlinear reduction of the cracking rate constants for the *n*-undecane reaction. It is established, the dependence of the yield of PPF, BBF, isobutane in BBF in *n*-undecane cracking in the presence of various nitrogenous compounds from the conversion stay constant, probably the poisoning occurs only as a result of blocking the acidic sites of the catalyst. It is established, that pyrrole, indole in the cracking of hydrocarbons *n*-undecane and decalin have the greater toxic effect, they are strong hydrogen donors, which is accompanied by the formation of ammonia. Quinoline shows great poisoning ability in the catalytic cracking of cumene with low [H]-donor activity. In the catalytic cracking of not hydrotreated vacuum gasoil with a high content of aromatic structures the quinolin poisons catalyst greater than indole. During the processing of the heavy residue hydrocracking hydrocarbon-rich of paraffin-naphthene range, indole manifests the most poisonous ability.

**Keywords:** catalytic cracking, equilibrium catalyst, nitrogen poisoning, hydrogen transfer, vacuum gasoil, hydrocracking residue.

Kiseleva T.P., Posokhova O.M. Tselyutina M.I., Reznichenko I.D., Aliev R.R., Skornikova S.A.

#### System of dewaxing and hydrotreating catalysts for EURO diesel production ..... 45

«Angarsk plant catalysts and organic synthesis» offers modern catalysts for hydrotreating and dewaxing, which represent a single integrated catalyst system for diesel fuel productions. Optimization of technology for CVM zeolite synthesis conducted to improve the efficiency of dewaxing catalyst. Stage of hydrothermal treatment of silica is introduced, resulting in an increase of reactivity of silica, a reduce the duration of crystallization, and zeolite crystallite sizes decrease. Comparative testing of dewaxing catalysts – own developed (DEP) and industrial (SGK-1) was conducted. It has been established that the zeolite promotion ( $Zn^{2+}$  or  $La^{3+}$ ) lead to increasing the activity of the dewaxing catalyst and allows to obtain high yields of diesel fraction at a lower temperature than when using an industrial SGK-1. The results of the pilot tests on real feed have shown that the usage of an integrated system of catalysts AGKD-400/DEP provides diesel fuel filterability limit temperature minus 38 °C and 35 ppm sulfur content for at least 720 hours. The proposed catalytic system can be implemented in many refineries to produce EURO diesel.

**Keywords:** diesel fuel, catalyst dewaxing, promotion, cold filter plugging point, zeolite.

Smolikov M.D., Shkurenok V.A., Yablokova S.S., Kir'yanov D.I., Belopukhov E.A., Zaikovskiy V.I., Belyi A.S.

#### Isomerization of *n*-heptane on catalysts Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... 51

Catalysts Pt/MOR/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mordenite zeolite with a content of 10 to 50 wt.% are cooked. Solutions H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> and [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub> was used

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

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

## ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ

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

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

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

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

## БИОКАТАЛИЗ

Манаенков О.В., Филатова А.Е., Makeeva O.Yu., Kislitsa O.V., Doluda V.Yu., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman E.M.

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

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

as the Pt precursor. Localization of platinum in MOR/ $Al_2O_3$  mixtures support depends on the nature of the metal precursor, what is shown by transmission electron microscopy. The catalysts were tested in an isomerization reaction of *n*-heptane. It is shown that the best catalysts provide yield of desired products – di- and three methylsubstituted isomers of heptane at 21 wt.%, at a temperature 280 °C and at stable output of catalysate  $C_{5+}$ , 79–82 wt.%. Catalysts may be used to improve the environmental performance of gasoline by their application in the isomerization of 70–105 °C naphtha fraction.

**Keywords:** mordenite, platinum catalysts, platinum localization, *n*-heptane isomerization.

## DOMESTIC CATALYSTS

Streltsov I.A., Vinokurov O.B., Tokareva I.V., Mishakov I.V., Isupov V.P., Vedyagin A.A.

**Influence of the nature of the texture promoter on the catalytic properties of nickel-copper catalyst for hydrocarbons processing obtaining carbon nanofibers** ..... 59

The results of research into the development and optimization of the preparation method of the catalyst to be processed a hydrocarbons to carbon materials are presented in this article. The mechanochemical activation of metal oxides mixture in a planetary mill was chosen as the method of preparing the catalyst. This method allows to obtain in a single stage high-proof (the active component, 90–95 wt.%) oxide catalyst without the formation of harmful waste gases during calcination. For stabilization of such catalysts they are used a textural promoter which prevents caking of dispersed metal particles at high temperature of carbon materials synthesis. The paper contains a texture promoter selection and optimization of the preparation conditions of the oxide precursor nickel-copper catalyst.

**Keywords:** nickel-copper catalyst decomposition of hydrocarbons, carbon nanofibers, mechanochemical activation.

## BIOCATALYSIS

Manaenkov O.V., Filatova A.E., Makeeva O.Yu., Kislitsa O.V., Doluda V.Yu., Sidorov A.I., Matveeva V.G., Sulman E.M.

**Ru-containing catalysts polymer based for the cellulose conversion in polyols** ..... 65

The first time Ru-containing catalysts based on hypercrosslinked polystyrene (MN 270) and its functionalized analogues (MN 100 and MN 500) were used in hydrogenation hydrolytic cellulose. Textural characteristics of polymeric supports and catalysts were determined by low temperature nitrogen adsorption. Experiments of the cellulose conversion to polyols in subcritical water were conducted in a steel reactor with a capacity of 50 cm<sup>3</sup> at 245 °C, a hydrogen partial pressure 6 MPa and stirrer speed of 600 rpm. The dependence between the morphological parameters of the support and activity of the catalysts based on them is defined. It is shown that the catalyst 1,0 % Ru/SPS MN 270 shows the greatest activity. The total yield of sorbitol and mannitol is averaged 50 % with 85 % conversion of the cellulose, which is com-

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

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

parable to more complex and expensive catalysts. Development of highly efficient method for cellulosic biomass processing to feedstock for chemical synthesis and production of second-generation biofuels is possible while further optimizing the parameters of the cellulose conversion and improve the proposed catalysts.

**Keywords:** cellulose, heterogeneous catalysis, hypercrosslinked polystyrene, hydrolytic hydrogenation, hexitols.

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

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

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

Bykov A.V., Nikoshvili L.J., Lyubimova N.A., Komar K.P.  
**Influence of thermal recovery modes on the formation, stability and catalytic properties of polymer-stabilized palladium nanoparticles in the reaction of selective hydrogenation of acetylenic alcohols ..... 72**

Thermal destruction of palladium acetate at temperatures ranging from 200 to 325 °C in an industrial hypercrosslinked polystyrene MN-270 was investigated by TGA and XPS and described in this article. The studies have shown that the palladium acetate distributed into hypercrosslinked polystyrene collapses with forming of metal palladium at lower temperatures than the pure salt powder. The formation and stabilization of palladium clusters Pd<sub>7</sub>-Pd<sub>10</sub> and their partial aggregation with the formation of palladium nanoparticles happens during the of destruction. The catalytic testing of obtained systems in the selective hydrogenation of the triple bond dimethyl-ethynyl carbinol in toluene at 90 °C showed their considerable superiority in activity and selectivity in comparison with a commercial Lindlar catalyst: TOF increase more than doubled when the selectivity 97,8 %.

**Keywords:** palladium acetate, palladium clusters, hypercrosslinked polystyrene, thermal decomposition, XPS.

## ХРОНИКА

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

## ИНФОРМАЦИОННЫЕ СООБЩЕНИЯ

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

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

## CHRONICLE

Congratulations to Academician Ilya Iosifovich Moiseev  
 with the 85th anniversary ..... 79

## INFORMATION

N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry Russian  
 Academy of Science 80 years anniversary ..... 80

Russian leared in refinery and petrochemical develop-  
 ment «VNIPNefte» has 80 years anniversary ..... 80