

На правах рукописи



**Ягудин Дамир Ильшатovich**

**ГЕТЕРОФАЗНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ГИДРОГЕНОЛИЗ  
ДИМЕТИЛФЕНИЛКАРБИНОЛА**

2.6.10. Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»).

**Научный руководитель:** доктор технических наук, доцент,  
**Каралин Эрнест Александрович**

**Официальные оппоненты:** **Бадикова Альбина Дарисовна,**  
доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», кафедра «Физическая и органическая химия», заведующий кафедрой;  
**Ильясов Ильдар Равилович,**  
кандидат химических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Казанский (Приволжский) федеральный университет», НИЛ «Материалы для водородной энергетики и традиционной энергетики с низким углеродным следом» (сектор аккумулирования водорода в жидком носителе) Химического института им. А.М. Бутлерова, старший научный сотрудник.

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет», г. Иваново.

Защита диссертации состоится «12» февраля 2025 года в 10<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.09, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. Карла Маркса, 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте [https://www.kstu.ru/event.jsp?id=162014&id\\_cat=141](https://www.kstu.ru/event.jsp?id=162014&id_cat=141).

Отзывы на автореферат и диссертацию в 2-х экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68, ФГБОУ ВО «КНИТУ», ученому секретарю диссертационного совета 24.2.312.09 и по e-mail: [urak@kstu.ru](mailto:urak@kstu.ru). В отзыве указываются фамилия, имя, отчество (полностью), ученая степень с указанием специальности, ученое звание, наименование организации и должность лица, представившего отзыв, с указанием структурного подразделения, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии) (п. 28 Положения о присуждении ученых степеней).

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2024 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
к.т.н., доцент



Каримова Лиана Кати́фьяновна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы и степень ее разработанности

Гидрогенолиз (деструктивное гидрирование) – реакции расщепления связи C–X (X = C, N, S, O и др.) в молекулах гетероорганических соединений под действием водорода с одновременным присоединением его по концам разорвавшейся связи – широко применяется в нефтепереработке и нефтехимии. Примером современной промышленной технологии, одна из стадий которой основана на реакции гидрогенолиза третичного ароматического спирта диметилфенилкарбинола (ДМФК) до изопропилбензола (ИПБ), является разработанная японской компанией Sumitomo Chemical Company кумольная технология получения оксида пропилена<sup>1</sup> «Propylene oxide by cumene» (РОС). Для России данная технология представляет особый интерес, так как легко может быть совмещена с реализованным в нашей стране процессом совместного получения фенола и ацетона путем кислотного разложения гидропероксида изопропилбензола. В рамках разработки современной отечественной технологии совместного получения фенола, ацетона и оксида пропилена на кафедре общей химической технологии ФГБОУ ВО «КНИТУ» под руководством профессоров Х.Э. Харлампиди и Н.В. Улитина проводятся исследования в направлении повышения эффективности стадии окисления ИПБ до ГПИПБ и возможности проведения реакции эпексидирования пропилена ГПИПБ в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов. Однако систематические исследования по катализаторам и условиям проведения реакции гетерофазного гидрогенолиза ДМФК в России не проводились, поэтому разработка эффективной каталитической системы для этой реакции в рамках разработки отечественного аналога технологии РОС является актуальной задачей.

За рубежом работы по усовершенствованию технологии РОС проводятся крупнейшими компаниями Sumitomo Chemical Company (Япония) и Sinoproc Group (Китай) (серия из более чем 230 охраняемых документов, обеспечивающих мировую защиту прав на интеллектуальную собственность, из них ~30% включают новые способы гидрогенизационной переработки ДМФК в ИПБ).

Реакция гидрогенолиза ДМФК является сложной последовательной двухстадийной (дегидратация спирта с образованием олефина и воды с последующим присоединением водорода к двойной связи олефина), где лимитирующей стадией является реакция дегидратации спирта. Важно отметить, что в качестве монофункционального катализатора дегидратации или носителя бифункциональных катализаторов (обладающих помимо дегидратирующей и гидрирующей активностью) во многих охраняемых документах использованы низкотемпературные модификации оксида алюминия (ОА). Известно, что в условиях проведения целевой реакции при повышенных температурах и давлениях конденсированная вода (в рассматриваемой системе – побочный продукт целевого превращения) вступает в химическое взаимодействие с низкотемпературными модификациями оксида алюминия с образованием гидроксида алюминия (бемита). Фазовый переход, протекающий по механизму растворения-осаждения, сопровождается изменением морфологии частиц в структуре

---

<sup>1</sup> В русскоязычной научной литературе и охраняемых документах чаще встречается наименование «оксид пропилена», несмотря на используемое в ГОСТ 23001-88 наименование «окись пропилена».

твёрдой фазы, что, в свою очередь, приводит к существенному изменению порового пространства и удельной поверхности материала. В случае нанесённых на оксиды алюминия катализаторов, такая трансформация носителя сопровождается снижением каталитической активности в результате блокировки каталитически активного компонента.

При разработке катализатора неподвижного слоя гетерофазного гидрогенолиза ДМФК необходимо учитывать, что с одной стороны его кислотность должна быть «достаточно высокой», чтобы обеспечивать высокую дегидратирующую активность по отношению к гидроксильной группе третичного спирта, а с другой – «достаточно низкой», чтобы исключить протекание реакций олигомеризации олефина. Кроме того, компонент катализатора с гидрирующей функцией должен проявлять высокую активность по отношению к двойной боковой связи олефина, но обладать низкой активностью (по возможности инертностью) по отношению к ароматическому кольцу.

**Цель работы** – разработка эффективной каталитической системы гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе с неподвижным слоем катализатора.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1) регулирование удельной поверхности носителей на основе оксида алюминия путем гидротермальной модификации; синтез носителя, обладающего гидротермальной стабильностью;

2) синтез катализаторов, исследование физико-химических и каталитических свойств синтезированных объектов; обоснование выбора каталитической системы гидрогенолиза диметилфенилкарбинола;

3) определение качественного и количественного компонентного состава диметилфенилкарбинольной фракции (стендовая установка ПАО «Нижнекамскнефтехим», эпоксидирование пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов);

4) тестирование каталитической системы в реакции гетерофазного гидрогенолиза диметилфенилкарбинола на модельных растворах диметилфенилкарбинола и диметилфенилкарбинольной фракции.

### **Научная новизна работы**

Установлено, что:

- палладиевый катализатор, синтезированный на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия методом адсорбционного осаждения  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  из раствора в хлористом метиле, в широком диапазоне температур проявляет высокую гидрирующую активность по отношению к двойной связи моноолефинов (этилен, гексен-1, альфа-метилстирол) и низкую гидрирующую активность по отношению к ароматическому кольцу алкилбензола (изопропилбензол);

- дегидратирующая активность по отношению к диметилфенилкарбинолу катализатора оксид вольфрама (VI), нанесённый на оксид алюминия ( $\text{WO}_3/\text{OA}$ ), обусловлена средними и сильными поверхностными кислотными центрами (температура десорбции  $\text{NH}_3$  выше  $200^\circ\text{C}$ );

- катализатор  $\text{WO}_3/\text{OA}$  в сравнении с некаталитической (термической) реакцией дегидратации диметилфенилкарбинола в жидкой фазе снижает: температурный порог начала реакции на  $\sim 50^\circ\text{C}$ , наблюдаемую энергию активации в кинетической области протекания реакции на  $\sim 100$  кДж/моль.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Обоснована возможность использования гидротермальной модификации оксида алюминия как инструмента управления удельной поверхностью пористых материалов.

При допущении, что лимитирующей стадией гетерогенно-каталитической реакции внутримолекулярной дегидратации диметилфенилкарбинола является химическая реакция на поверхности твердого тела, величина теплоты адсорбции активированного комплекса на  $\text{WO}_3/\text{OA}$  составляет  $100 \pm 33$  кДж/моль. Наблюдаемая энергия активации гетерогенно-каталитической реакции дегидратации диметилфенилкарбинола в жидкой фазе в присутствии  $\text{WO}_3/\text{OA}$  соизмерима с наблюдаемой энергией активации гомогенно-каталитической реакции в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $E_{\text{набл}} = 119 \pm 10$  кДж/моль)<sup>2</sup>.

Разработан низкотемпературный способ тонкого регулирования удельной поверхности носителя катализаторов путем варьирования температуры и времени гидротермальной обработки российского коммерческого гранулированного оксида алюминия.

Установлено, что при нанесении палладия путем адсорбционного осаждения  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  из раствора хлористого метилена на гранулированный в форме колец (размер в мм: диаметр  $7,5 \pm 1,0$ ; длина  $7,5 \pm 2,5$ ; внутренний диаметр не менее 2,0) носитель с удельной поверхностью  $51 \text{ м}^2/\text{г}$  глубина проникновения каталитически активного компонента от поверхности в объем гранулы составляет: 150-170 мкм при интегральном содержании палладия 0,2% мас.; 180-230 мкм при интегральном содержании палладия 0,29% мас.; 280-320 мкм при интегральном содержании палладия 0,4% мас.

Показано, что при эпоксидировании пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов одно из направлений образования побочных продуктов определяется наличием в системе изопропанола, используемого в качестве соразтворителя.

### **Методология и методы исследования**

Методология исследований заключалась в: системном подходе к анализу литературных источников, связанных с синтезом, исследованием, применением гетерогенных катализаторов гетерофазного (газ-жидкость) гидрогенолиза диметилфенилкарбинола; проведении предварительно спланированных и обоснованных экспериментов по синтезу носителя и катализаторов, исследованию кинетических закономерностей; применении современных физико-химических методов анализа (низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, лазерная дифракция, рентгеноструктурный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия, конфокальная лазерная сканирующая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионная спектроскопия, температурно-программируемое восстановление водородом, температурно-программируемая десорбция аммиака, газовая хроматография, хромато-масс спектрометрия, механическая прочность гранул на раздавливание, термогравиметрический анализ, гравиметрия); сопоставлении собственных экспериментальных результатов с литературными данными.

---

<sup>2</sup> Доверительный интервал для наблюдаемой энергии активации гомогенно-каталитической реакции получен путем регрессионного анализа температурной зависимости эффективной константы скорости (Нефтехимия. – 2002. – Т. 42, №3. – С. 209-212.).

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Способ регулирования удельной поверхности носителей путем варьирования температуры и времени гидротермальной обработки (ГТО) оксида алюминия.
2. Синтез палладиевого катализатора на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия (ГТО-ОА) и вольфрамсодержащего катализатора на основе оксида алюминия, их физико-химические и каталитические свойства.
3. Направления реакций диметилфенилкарбинола и продуктов его превращения в присутствии моно- и бифункциональных катализаторов, смешанных (бинарных) каталитических систем и водорода. Кинетические закономерности некаталитической и каталитической реакции дегидратации диметилфенилкарбинола.
4. Качественный и количественный компонентный состав диметилфенилкарбинольной фракции, каталитические превращения ее компонентов в присутствии смешанной (бинарной) каталитической системы «WO<sub>3</sub>/ОА + Pd/ГТО-ОА» и водорода.

### **Достоверность результатов**

Результаты диссертационной работы получены с использованием современных физико-химических методов анализа и не противоречат результатам, опубликованным ранее независимыми авторами; статистическая обработка экспериментальных данных включала корреляционный и линейный регрессионный методы анализа.

### **Личный вклад автора**

Работа выполнена на кафедре общей химической технологии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (каф. ОХТ ФГБОУ ВО «КНИТУ»). Автор принимал непосредственное участие в постановке цели и задач исследования, анализе литературных данных по теме диссертации, проведении экспериментов, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке научных выводов, подготовке результатов исследований к публикации в виде научных статей в рецензируемых журналах, обсуждении результатов исследований на международных и российских конференциях, оформлении патента РФ на способ получения носителя на основе оксида алюминия с регулируемой удельной поверхностью.

### **Соответствие специальности**

Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта специальности 2.6.10. Технология органических веществ: п. 2. «Разработка физико-химических и технологических основ, а также аппаратного оформления химических технологий производства органических веществ, позволяющих решать проблемы энерго- и ресурсосбережения, экологической безопасности»; п. 5. в части «Разработка, исследование и создание новых каталитических систем и технологий производства органических продуктов на их основе. Исследование механизмов, кинетики и термодинамики химических процессов для разработки новых технологий...».

### **Апробация результатов работы**

Результаты работы обсуждались на всероссийских и международных конференциях: IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, 2021 г.), Международная научно-практическая конференция «Научно-технологическое развитие нефтегазохимической отрасли России: новые точки роста» (Казань, 2022 г.), Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы науки. Химия, хими-

ческая технология и экология» (Новомосковск, 2022 г.), I Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Казань, 2023 г.).

### **Публикации**

По результатам работы опубликованы 3 статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций, 4 тезиса докладов в сборниках материалов конференций, получен 1 патент РФ.

### **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 157 страницах, содержит 57 рисунков и 39 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (237 наименований).

**Автор выражает благодарность и признательность** коллективу каф. ОХТ ФГБОУ ВО «КНИТУ» и лично д-ру хим. наук, профессору Харлампиди Х.Э за помощь и поддержку во время выполнения, написания и обсуждения диссертационной работы.

**Работа выполнена при финансовой поддержке** Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № 075-00925-21-00 на 2020-2023 годы (научный проект «Катализ в нефтепереработке и нефтехимии»), «Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» в рамках программы «Студенческий стартап» (договор № 582ГССС15-Л/78439), Инвестиционно-венчурного фонда и Академии наук Республики Татарстан в рамках конкурса «50 лучших инновационных идей для Республики Татарстан» (номинация «Старт инноваций»).

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность темы, приведены цель и задачи исследования, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов. Охарактеризованы выносимые на защиту основные положения диссертационной работы и личный вклад автора. Приведена информация по объему и структуре диссертации.

**Глава первая «Литературный обзор»** включает информацию по известным промышленным способам получения оксида пропилена, в том числе подробный анализ перспективной для России кумольной технологии. Обобщены различные механизмы реакции гидрогенолиза первичных, вторичных и третичных спиртов, сделан вывод о том, что реакция является последовательной двухстадийной (внутримолекулярная дегидратация спирта с последующим присоединением водорода к двойной связи олефина); рассмотрены возможные направления побочных реакций на стадии гидрогенолиза ДМФК. Обобщена и проанализирована информация, содержащаяся в охранных документах (база Espacenet), раскрывающих способы гидрогенизационной переработки ДМФК в изопропилбензол (каталитическая система, организация реакторного узла, рабочие параметры процесса, качественный и количественный компонентный состав реальной ДМФК-фракции). Обоснован выбор носителя катализатора гидрогенолиза ДМФК. Сформулированы задачи диссертационной работы.

**Глава вторая «Экспериментальная часть»** содержит информацию об использованных при выполнении диссертационной работы реагентах, образцах сырья, коммерческих катализаторах; физико-химических методах исследования носителей, катализаторов, сырья и продуктов реакций. Изложены методики синтеза носителей и катализаторов; описаны установки и условия проведения каталитических экспериментов.

**Глава третья «Полученные результаты и их обсуждение»** включает результаты экспериментов, доказывающие возможность управляемого регулирования удельной поверхности носителей катализаторов путем гидротермального модифицирования оксида алюминия; обоснование выбора каталитически активных компонентов; обоснование условий синтеза носителя и катализаторов для гетерофазного гидрогенолиза ДМФК, обсуждение физико-химических характеристик синтезированных и коммерческих носителей и катализаторов; обсуждение компонентного состава реальной ДМФК-фракции; результаты каталитических экспериментов.

### **Регулирование удельной поверхности носителей на основе оксида алюминия путем гидротермальной обработки**

В диссертационной работе аспиранта кафедры ОХТ ФГБОУ ВО «КНИТУ» Опаркина А.В.<sup>3</sup> показано, что использование бемитного (Al(OH)<sub>3</sub>) носителя с удельной поверхностью ~30 м<sup>2</sup>/г, полученного путем ГТО ОА, позволяет синтезировать эффективные медные катализаторы гетерофазного гидрирования карбонильных соединений. Исследования, проведенные Опаркиным А.В., были ориентированы исключительно на определение условий быстрого и полного превращения ОА в Al(OH)<sub>3</sub> без выявления количественных закономерностей изменения текстурных характеристик носителя в ходе ГТО. Поэтому представляло интерес подробно изучить влияние основных параметров обработки (температура и время) на текстурные характеристики получаемого материала с целью изыскания условий, позволяющих получить гидротермально устойчивый носитель с более высокой удельной поверхностью. На начальном этапе исследований нами были проведены эксперименты в условиях низкой скорости гидратации ОА (150°C), основные результаты которых иллюстрируются на рис. 1 и 2.

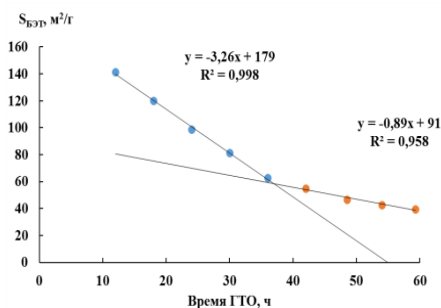


Рис. 1 – Изменение удельной поверхности от времени гидротермальной обработки

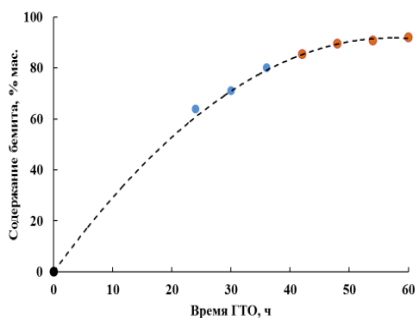


Рис. 2 – Изменение содержания бемита от времени гидротермальной обработки

Как видно, изменение удельной поверхности носителя в ходе ГТО характеризуется линейной зависимостью от времени, имеющей излом (резкое уменьшение

<sup>3</sup> Опаркин, А.В. Гетерофазное селективное гидрирование карбонильной группы кетонов в реакторе с неподвижным слоем катализатора: Дисс... канд. техн. наук. Казань, 2021. – 163 с.

углового коэффициента) в области  $\sim 55 \text{ м}^2/\text{г}$ . Состав носителя в данной области стабилизируется с выходом на плато при содержании бемита  $\sim 90\% \text{ мас.}$ , что отвечает конверсии ОА на уровне 88,5%. Важно отметить, что независимо от условий (температура и время обработки) ГТО ОА позволяет получить образцы носителя с соизмеримыми текстурными характеристиками (табл.1).

Таблица 1 – Влияние температуры и времени ГТО на текстуру носителя (объем реактора 0,2 л,  $m_{\text{ОА}} = 10 \text{ г}$ ,  $m_{\text{вода}} : m_{\text{ОА}} = 10:1$ )

| Группа | Образец*    | $S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$ | Микропоры (t-метод)               |                                    | Объем пор по азоту $V_{\Sigma}$ , $\text{см}^3/\text{г}$ |
|--------|-------------|------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------|
|        |             |                                          | $S_{\mu}$ , $\text{м}^2/\text{г}$ | $V_{\mu}$ , $\text{см}^3/\text{г}$ |                                                          |
| 0      | ОА          | 163,3                                    | 0                                 | 0                                  | 0,3169                                                   |
| 1      | ГТО 150 18  | 119,9                                    | 16,2                              | 0,0066                             | 0,2284                                                   |
|        | ГТО 165 10  | 112,2                                    | 16,1                              | 0,0066                             | 0,2664                                                   |
|        | ГТО 170 7   | 117,9                                    | 20,4                              | 0,0087                             | 0,2836                                                   |
| 2      | ГТО 150 30  | 81,3                                     | 12,3                              | 0,0053                             | 0,2104                                                   |
|        | ГТО 175 8   | 79,4                                     | 10,1                              | 0,0042                             | 0,2004                                                   |
| 3      | ГТО 150 42  | 55,1                                     | 12,1                              | 0,0051                             | 0,1151                                                   |
|        | ГТО 185 7,3 | 55,1                                     | 11,9                              | 0,0052                             | 0,1104                                                   |

Примечание: (\*) – ГТО температура, °C\_время, ч)

Закономерности изменения удельной поверхности и содержания бемита в носителе при высоких степенях превращения ОА, вероятно, определяются двумя факторами: низкой скоростью агрегирования достаточно крупных кристаллов бемита (снижение  $S_{\text{БЭТ}}$  и  $V_{\Sigma}$  не сопровождается снижением  $S_{\mu}$  и  $V_{\mu}$ ) и крайне низкой скоростью первичной трансформации (растворения) гексагональных кристаллов ОА микронного размера, которые присутствуют в структуре гранул исходного ОА (рис. 3 и рис. 4).

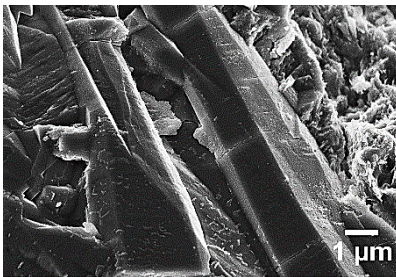


Рис. 3 – Исходный ОА  
(конверсия ОА= 0)

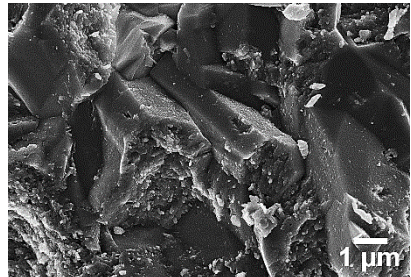


Рис. 4 – Носитель  
(конверсия ОА ~83,2%)

В качестве элемента масштабирования были проведены эксперименты в реакторе объемом 1,0 л при загрузке гранул ОА  $\sim 100 \text{ г}$ . Результаты экспериментов, проведенных при укрупненной загрузке ОА, показали, что полученные образцы при

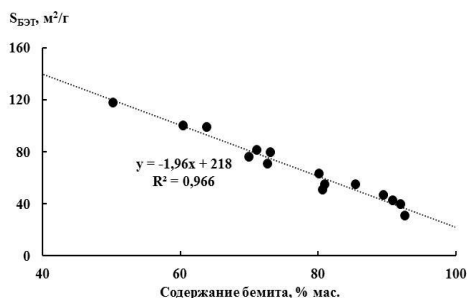
соизмеримых значениях  $S_{БЭТ}$  (с образцами из табл. 1) характеризуются более высокими значениями  $V_{\Sigma}$  при заметном вырождении микропористой составляющей в пористой структуре носителей (табл. 2).

Таблица 2 – Текстура носителя ( $m_{ОА} = 100$  г,  $m_{вода} : m_{ОА} = 7:1$ )

| Образец                        | $S_{БЭТ}$ ,<br>м <sup>2</sup> /г | Микропоры<br>(t-метод)        |                                | Объем пор по<br>азоту $V_{\Sigma}$ , см <sup>3</sup> /г |
|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------|
|                                |                                  | $S_{\mu}$ , м <sup>2</sup> /г | $V_{\mu}$ , см <sup>3</sup> /г |                                                         |
| ГТО 185_3                      | 75,8                             | 9,2                           | 0,0040                         | 0,2962                                                  |
| ГТО 185_4                      | 51,1                             | 1,9                           | 0,0003                         | 0,2120                                                  |
| ГТО 185_6                      | 30,6                             | 1,3                           | 0,0005                         | 0,1404                                                  |
| ГТО 190_9* ( $m_{ОА} = 200$ г) | 31,3                             | 0                             | 0                              | 0,1400                                                  |

Примечание: (\*) –  $m_{вода} : m_{ОА} = 2:1$  (данные Опаркина А.В.)

Такое различие может быть связано с тем, что при малой загрузке гранул они располагались в реакторе в виде монослоя (относительно небольшое количество контактов между частицами, отсутствие межчастичного порового пространства), а при загрузке 100 граммов оксида алюминия гранулы формировали объемный зернистый слой. Следует отметить, что независимо от условий проведения ГТО (загрузка ОА, температура, время) наблюдается «очень высокая отрицательная» линейная корреляция (по шкале Чеддока) между содержанием бемита и удельной поверхностью синтезированных образцов носителей (рис. 5). Содержание бемита определялось путем термогравиметрического анализа и гравиметрии.



Количество образцов  
15  
Коэффициент корреляции  
-0,983  
Погрешность коэффициентов  
линейной регрессии:  
Угловой коэффициент  
 $-1,96 \pm 0,22$   
Свободный член  
 $218 \pm 17$

Рис. 5 – Зависимость удельной поверхности от содержания бемита в образцах

Важно отметить, что механическая прочность гранул носителей, полученных посредством ГТО ОА, сохраняется на уровне ~86-90% от гранул исходного ОА (6,3-6,6 и 6,8-7,3 Н/мм соответственно).

На следующем этапе работы для синтеза катализатора гидрогенолиза ДМФК был использован образец носителя **ГТО 185\_4** (табл. 2).

Для проверки воспроизводимости синтеза носителя были проведены дополнительные эксперименты, показавшие, что удельная поверхность образцов в серии характеризуется удельной поверхностью на уровне  $48 \pm 3$  м<sup>2</sup>/г.

### Синтез и исследование физико-химических свойств палладиевых катализаторов на основе нового носителя

Методика синтеза: адсорбционное осаждение на носитель ацетата палладия  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  из раствора в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , отделение избытка раствора от гранул, сушка на воздухе при  $40^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, окислительная термообработка на воздухе при  $290^\circ\text{C}$  в течение 5 ч (скорость нагрева от комнатной температуры –  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Содержание Pd в полученных образцах (% мас.): 0,2; 0,29; 0,4. Концентрационный профиль палладия по сечению гранул (рис. 6, 7) свидетельствует о так называемом «корочковом» («egg-shell») catalyst) распределении каталитически активного компонента.

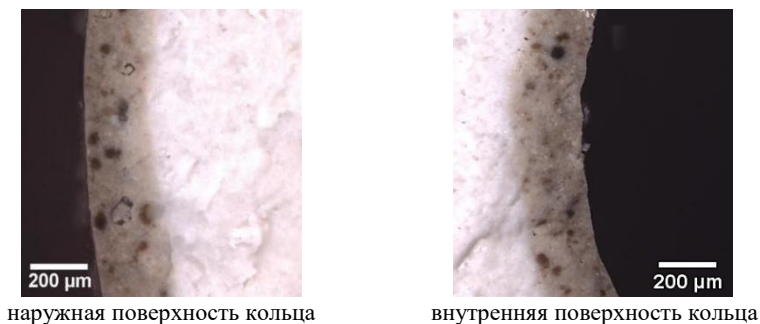


Рис. 6 – Глубина проникновения каталитически активного компонента (Pd 0,29% мас.) в гранулу катализатора (конфокальная лазерная сканирующая микроскопия)



Рис. 7 – Концентрация Pd в поперечном сечении гранулы (СЭМ, энергодисперсионная спектроскопия)

По результатам СЭМ с элементным картированием размер частиц палладия существенно меньше 10 нм, что коррелирует с результатами, полученными с помощью просвещающей электронной микроскопии<sup>4</sup>, а также изменением параметров пористой структуры катализаторов по сравнению с носителем. Снижаются объем и

<sup>4</sup> 1-2 нм (New Journal of Chemistry, – 2020. – V. 44. – P. 1719-1732.).

поверхность мезопор диаметром свыше 10 нм при увеличении этих параметров в области диаметров пор 2-5 и 5-10 нм (рис. 8), увеличивается объем микропор (с 0,0003 до 0,0005 см<sup>3</sup>/г), формируемый у обоих объектов порами диаметром 1,5-2,0 нм. При соизмеримой удельной поверхности ( $\Delta S_{\text{БЭТ}} \sim 1 \text{ м}^2/\text{г}$ ) снижается суммарный объем пор по азоту (с 0,2120 до 0,1571 см<sup>3</sup>/г).

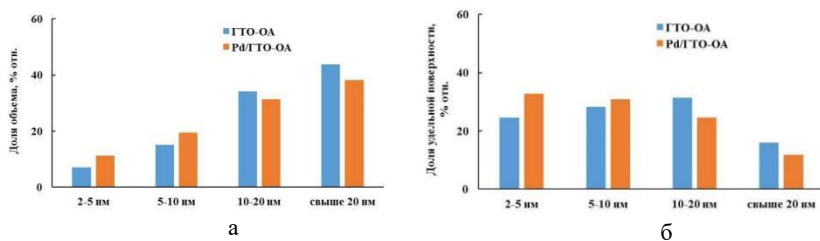


Рис. 8 – Вклад мезопор различного диаметра в объем (а) и поверхность (б)

В соответствии с вышеизложенным, вероятная причина трансформации пористой структуры связана с частичным заполнением мезопор каталитически активным компонентом в первую очередь диаметром свыше 10 нм.

### Синтез и исследование физико-химических свойств вольфрамсодержащего катализатора

Катализатор был синтезирован методом пропитки (водный 0,1 М раствор аммония вольфрамвокислого) с использованием в качестве носителя исходного ОА. После отделения избытка раствора гранулы высушивались в воздушной атмосфере при 150°C (6 ч) с последующей термообработкой в воздушной атмосфере в последовательности 400°C (4 ч) и 500°C (3 ч) при скорости нагрева от 10°C/мин.

По данным ТПД-NH<sub>3</sub> нанесение WO<sub>3</sub> на поверхность ОА качественно и количественно меняет поверхностную кислотность: предельная температура десорбции NH<sub>3</sub> увеличивается примерно на 40°C, концентрация средних КЦ (кислотных центров) возрастает на 15%, сильных КЦ на 22% (табл. 3).

Таблица 3 – Поверхностная кислотность образцов

| Образец             | Концентрация КЦ, мкмоль/г |           |         |       | t <sub>max</sub> десорбции<br>NH <sub>3</sub> , °C |
|---------------------|---------------------------|-----------|---------|-------|----------------------------------------------------|
|                     | Слабые                    | Средние   | Сильные | Сумма |                                                    |
|                     | 80-200°C                  | 200-350°C | > 350°C |       |                                                    |
| ОА                  | 86                        | 138       | 58      | 282   | 538                                                |
| WO <sub>3</sub> /ОА | 81                        | 163       | 74      | 318   | 575                                                |

В отличие от катализатора Pd/GTO-OA распределение вольфрама по объему гранулы является комбинацией «корочкового» («egg-shell» catalyst) и «равномерного» («uniform» catalyst) типов (рис. 9). Интегральное содержание вольфрама в катализаторе составляет 0,9% мас. (расчет); 0,3% мас. (данные атомно-эмиссионной спектроскопии).



Рис. 9 – Локальная концентрация вольфрама по сечению гранулы катализатора (СЭМ, энергодисперсионная спектроскопия)

### Оценка гидрирующей и дегидратирующей активности палладиевого катализатора на основе гидротермально модифицированного коммерческого гранулированного оксида алюминия

Эксперименты, проведенные в изотермическом реакторе вытеснения с неподвижным слоем катализатора (фракция 0,5-1,0 мм, газовая фаза,  $P = 1 \text{ кгс/см}^2$ ), показали, что Pd/ГТО-ОА проявляет: высокую гидрирующую активность по отношению к двойной связи моноолефина (этилен) в области температуры  $28^\circ\text{C}$ ; высокую изомеризующую активность по отношению к положению двойной связи линейного моноолефина (гексен-1) в области  $70^\circ\text{C}$ ; низкую гидрирующую активность по отношению к ароматическому кольцу алкилбензола (изопропилбензол) в диапазоне  $170\text{-}240^\circ\text{C}$ ; дегидратирующую активность по отношению к третичному спирту (трет-бутанол) свыше  $140^\circ\text{C}$ .

### Скрининг моно- и бифункциональных катализаторов на модельной системе «ДМФК-толуол»

Модельная система – раствор «ДМФК-толуол» (начальная концентрация спирта  $\sim 0,03 \text{ моль/л}$ ), реактор смешения периодического действия ( $V = 250 \text{ мл}$ ), дисперсные катализаторы ( $m_{\text{кат}} \sim 0,1 \text{ г}$ ). В качестве образца сравнения использовался коммерческий меднохромбариевый катализатор (МХБ). Результаты по каталитической активности представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Состав реакционной смеси (без растворителя и воды), конверсия спирта и выход целевого продукта ( $t = 160^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{маном}} = 16 \text{ кгс/см}^2$ ,  $\tau = 1 \text{ ч}$ )

| Катализатор                           | Содержание, % мас. |        |       | К <sub>ДМФК</sub> , % | β <sub>ИПБ*</sub> , % |
|---------------------------------------|--------------------|--------|-------|-----------------------|-----------------------|
|                                       | ДМФК               | АМСТ   | ИПБ   |                       |                       |
| Без катализатора                      | 99,87              | 0,13   | 0     | 0,3                   | 0                     |
| МХБ                                   | 54,16              | 0,32   | 45,52 | 49,4                  | 97,7                  |
| (Cu+ZnO)/ГТО-ОА                       | 95,47              | 0,99   | 3,54  | 5,3                   | 75,4                  |
| WO <sub>3</sub> /ОА                   | 56,49              | 43,51  | 0     | 47,0                  | 0                     |
| Cu/Fe-PilAlSi***                      | 0                  | 9,14** | 0,95  | 100                   | 0,9                   |
| WO <sub>3</sub> /ОА + (Cu+ZnO)/ГТО-ОА | 47,54              | 24,09  | 28,37 | 56,0                  | 53,2                  |
| WO <sub>3</sub> /ОА + Pd/ГТО-ОА       | 46,03              | 12,44  | 41,53 | 57,5                  | 75,3                  |

Пояснения к табл. 4: (\*) – из расчета на превращенный ДМФК; (\*\*) – димеры альфа-метилстирола (АМСТ): циклический 2,3-дигидро-1,1,3-триметил-3-фенил-инден, линейные 2,4-дифенил-4-метилпент-1-ен и 2,4-дифенил-4-метилпент-2-ен до ~90%; (\*\*\*) – медный катализатор на основе железо-пилларного алюмосиликата.

Дегидратирующая активность катализаторов возрастает в ряду:  $(\text{Cu}+\text{ZnO})/\text{ГТО-OA} \approx \text{Pd}/\text{ГТО-OA} \ll \text{МХБ} \approx \text{WO}_3/\text{OA} < \text{Cu}/\text{Fe-PilAlSi}$ , однако в присутствии наиболее активного катализатора протекает олигомеризация АМСТ. Гидрирующая активность возрастает в ряду:  $\text{Cu}/\text{Fe-PilAlSi} \ll (\text{Cu}+\text{ZnO})/\text{ГТО-OA} < \text{Pd}/\text{ГТО-OA} < \text{МХБ}$  (все катализаторы не проявили гидрирующей активности по отношению к ароматическому кольцу).

Бинарные каталитические системы « $\text{WO}_3/\text{OA} + (\text{Cu}+\text{ZnO})/\text{ГТО-OA}$ » и « $\text{WO}_3/\text{OA} + \text{Pd}/\text{ГТО-OA}$ » обеспечивают высокую скорость дегидратации ДМФК и гидрирования двойной связи АМСТ и могут быть использованы для проведения реакции гидрогенолиза ДМФК.

### Кинетические закономерности некаталитической и каталитической реакции дегидратации диметилфенилкарбинола

Модельная система – раствор «ДМФК-толуол» (начальная концентрация спирта ~0,1 моль/л), реактор смешения периодического действия ( $V=1000$  мл), катализатор  $\text{WO}_3/\text{OA}$  (измельченный, размер частиц 1,0-1,4 мм,  $m_{\text{кат}} \sim 1,0$  г), атмосфера водорода ( $P_{\text{маном}} = 30$  кгс/см<sup>2</sup>). Катализатор  $\text{WO}_3/\text{OA}$  смещает температурный порог начала реакции жидкофазной дегидратации ДМФК на ~50°C.

Активационные параметры некаталитической (термической) и каталитической реакций (расчет эффективной константы скорости по уравнению псевдонулевого порядка) составляют:  $\ln A = 39,7 \pm 7,3$  и  $E_{\text{набл}} = 201 \pm 27$  кДж/моль,  $\ln A = 18,2 \pm 1,6$  и  $E_{\text{набл}} = 101 \pm 6$  кДж/моль соответственно (рис. 10). При допущении, что лимитирующей стадией каталитической реакции является химическая реакция на поверхности твердого тела, разность наблюдаемых энергий активации соответствует теплоте адсорбции активированного комплекса на  $\text{WO}_3/\text{OA}$  и составляет  $100 \pm 33$  кДж/моль.

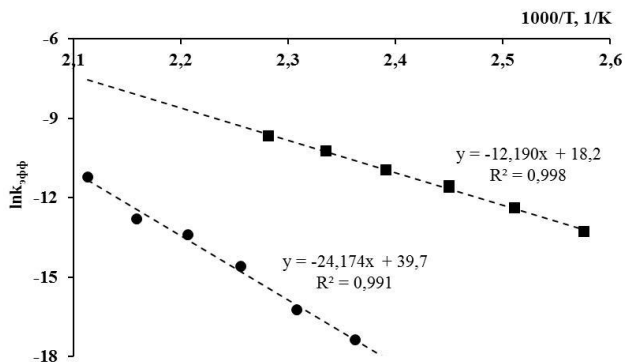


Рис. 10 – Температурная зависимость эффективной константы скорости некаталитической (●) и каталитической (■) дегидратации ДМФК

### Качественный и количественный компонентный состав ДМФК-фракции

Исследован образец ДМФК-фракции, выделенной из продуктов эпексидирования пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии изопропанола (сорастворителя) и гомогенных молибденовых катализаторов (стендовая установка, цех 1122 ПАО «Нижекамскнефтехим»). Качественный анализ – газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором (электронная ионизация, диапазон детектируемых масс 18-250 а.е.м., разрешение 1 а.е.м.), количественный анализ – газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором, внутренняя нормализация с градуировочными коэффициентами).

Принципиальное отличие состава ДМФК-фракции (табл. 5) от состава аналогичных объектов (обобщены данные 12 охранных документов) – наличие не только изопропанола, но и продуктов его взаимодействия с оксидом пропиленом (1-изопропокси-2-пропанол и 2-изопропокси-1-пропанол в сумме 0,507% мас.) и альфа-метилстиролом ((1-изопропокси-1-метилэтил)бензол 0,220% мас.).

Оценочно, из расчета на производительность по оксиду пропилену 70000 т/год на стадии эпексидирования образуется порядка 100000 кг/ч ДМФК-фракции. Общее содержание 1-изопропокси-2-пропанола и 2-изопропокси-1-пропанола в составе фракции составляет 0,507% (табл. 5). Соответственно, количество образующихся эфиров составляет 507 кг/ч или 4056 т/год. Поскольку монозамещенные простые эфиры пропиленгликоля представляют коммерческий интерес в качестве самостоятельных продуктов, то для понимания места расположения узла их выделения важно определить реакционную способность этих соединений в условиях гидрогенизационной обработки ДМФК-фракции.

Таблица 5 – Компонентный состав ДМФК-фракции

| Компонент                                                                                                       | Градуировочные коэффициенты | Концентрация, % мас. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Изопропилбензол                                                                                                 | 1,0000*                     | 74,765               |
| Диметилфенилкарбинол                                                                                            | 1,1948*                     | 20,536               |
| Альфа-метилстирол                                                                                               | 0,9513*                     | 0,548                |
| Изопропанол                                                                                                     | 1,9391*                     | 0,374                |
| 1-изопропокси-2-пропанол                                                                                        | 2,0821                      | 0,248                |
| 2-изопропокси-1-пропанол                                                                                        | 2,0111                      | 0,259                |
| (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол                                                                               | 1,2135                      | 0,220                |
| Ацетофенон, фенол, гидропероксид изопропилбензола, этилбензол, ацетон, пропиленгликоль, дикумилпероксид до 100% |                             |                      |

Примечание: (\*) – экспериментальные градуировочные коэффициенты

### Тестирование смешанной бинарной каталитической системы на модельном растворе диметилфенилкарбинола

Модельная система – раствор «ДМФК-толуол» (начальная концентрация спирта ~0,1 моль/л), реактор смешения периодического действия ( $V=1000$  мл), смешанная бинарная каталитическая система « $WO_3/OA + Pd/ГТО-OA$ » (гранулы,  $m_{кат} \sim 17,0$  г и 11,0 г соответственно), атмосфера водорода ( $P_{маном} = 30-35$  кгс/см<sup>2</sup>),  $t = 140-170^\circ C$ . Установлено, что продуктами превращений диметилфенилкарбинола

являются только альфа-метилстирол и изопропилбензол, продукты гидрирования ароматического кольца изопропилбензола (изопропилциклогексан) и олигомеризации альфа-метилстирола в катализате (гидрогенизате) отсутствуют. Наблюдаемая энергия активации дегидратации ДМФК в присутствии гранулированного  $\text{WO}_3/\text{OA}$  снижается по сравнению с дисперсным катализатором (размер частиц 1,0-1,4 мм) в ~1,7 раза (от 101 до 60 кДж/моль), что свидетельствует о переходе реакции из кинетической во внутридиффузионную область. Вероятно, что лимитирующая область протекания реакции на гранулированном  $\text{WO}_3/\text{OA}$  обусловлена распределением каталитически активного компонента по всему сечению гранулы катализатора.

### Тестирование смешанной бинарной каталитической системы на диметилфенилкарбинольной фракции

ДМФК-фракция (начальная концентрация спирта ~1,4 моль/л), реактор смешения периодического действия ( $V=1000$  мл), каталитическая система « $\text{WO}_3/\text{OA} + \text{Pd}/\text{TTO-OA}$ » (гранулы), атмосфера водорода ( $P_{\text{маном}} = 30\text{-}60$  кгс/см<sup>2</sup>),  $t = 170\text{-}205^\circ\text{C}$ . Состав катализата (гидрогенизата) приведен в табл. 6.

Таблица 6 – Количественный компонентный состав образцов гидрогенизата

| Компоненты                                                   | Концентрация, % мас. |         |
|--------------------------------------------------------------|----------------------|---------|
|                                                              | Гидрогенизат         |         |
|                                                              | 170°C*               | 205°C** |
| Изопропилбензол                                              | 87,021               | 93,774  |
| Диметилфенилкарбинол                                         | 4,272                | 0       |
| Альфа-метилстирол                                            | 3,285                | 0,272   |
| Изопропанол                                                  | 0,343                | 0,348   |
| 1-изопропокси-2-пропанол                                     | 0,212                | 0,215   |
| 2-изопропокси-1-пропанол                                     | 0,263                | 0,287   |
| (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол                            | 0                    | 0       |
| Димеры АМСТ и продукты их гидрирования                       | 0                    | 0       |
| Ацетофенон, фенол, 1-фенилэтанол, этилбензол, ацетон до 100% |                      |         |

Примечание: (\*) –  $\tau = 16$  ч,  $P_{\text{маном}} = 30$  кгс/см<sup>2</sup>, (\*\*) –  $\tau = 24$  ч,  $P_{\text{маном}} = 60$  кгс/см<sup>2</sup>

Бинарная каталитическая система « $\text{WO}_3/\text{OA} + \text{Pd}/\text{TTO-OA}$ » обеспечивает количественное превращение диметилфенилкарбинола в реальной многокомпонентной смеси. В целом, можно сделать вывод о высокой селективности целевой реакции гидрогенолиза ДМФК до ИПБ (оценочно, с учетом погрешности хроматографического анализа выход алкилбензола на превращенный спирт превышает 98%). Реакции гидрирования ароматического кольца (изопропилбензол → изопропилциклогексан, ацетофенон → метилциклогексилкетон, 1-фенилэтанол → метилциклогексилкарбинол, этилбензол → этилциклогексан и фенол → циклогексанол) не протекают даже в жестких условиях проведения эксперимента.

Исходя из высокой устойчивости несимметричных простых эфиров (1-изопропокси-2-пропанол и 2-изопропокси-1-пропанол) в условиях гидрогенизационной обработки ДМФК-фракции, целесообразно их выделять после стадии гидрогенолиза ДМФК на узле разделения катализата.

Полученные результаты позволяют рекомендовать бинарную каталитическую систему «WO<sub>3</sub>/OA + Pd/ГТО-OA» для проведения дальнейших испытаний в реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола в реакторе непрерывного действия.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработан низкотемпературный способ управления удельной поверхностью носителя путем гидротермального модифицирования оксида алюминия. Получен бемитный носитель с остаточным содержанием оксида алюминия ~15 % мас., характеризующийся сформированной щелевидными порами мезопористой структурой ( $S_{\text{БЭТ}}$  51,1 м<sup>2</sup>/г,  $V_{\Sigma}$  0,21 см<sup>3</sup>/г) и на основе которого синтезирована серия палладиевых катализаторов Pd/ГТО-OA корочкового типа ( $C_{\text{Pd}}$  0,2-0,4 % мас.).

2. Синтезированные Pd/ГТО-OA катализаторы характеризуются высокой гидрирующей активностью по отношению к двойной связи моноолефинов различной структуры и низкой гидрирующей активностью по отношению к ароматическому кольцу.

3. Нанесение WO<sub>3</sub> на поверхность оксида алюминия сопровождается увеличением концентрации средних и сильных (по ТПД-NH<sub>3</sub>) кислотных центров. Определены области нижнего температурного порога и значения активационных параметров некаталитической (термической) и каталитической (WO<sub>3</sub>/OA) реакций дегидратации диметилфенилкарбинола в жидкой фазе: ~140-150°C и ~90-100°C;  $\ln A = 39,6 \pm 7,3$  и  $\ln A = 18,2 \pm 1,6$ ;  $E_{\text{набл}} = 201 \pm 27$  кДж/моль и  $E_{\text{набл}} = 101 \pm 6$  кДж/моль соответственно.

4. Установлено, что смешанная бинарная каталитическая система «WO<sub>3</sub>/OA + Pd/ГТО-OA» характеризуется высокой дегидратирующей активностью по отношению к гидроксильной группе диметилфенилкарбинола, высокой гидрирующей активностью по отношению к двойной боковой связи альфа-метилстирола, отсутствием гидрирующей активности по отношению к ароматическому кольцу изопропилбензола, не вызывает протекание реакций олигомеризации альфа-метилстирола.

5. Установлено, что побочными продуктами эпоксидирования пропилена гидропероксидом изопропилбензола в присутствии гомогенных молибденовых катализаторов и изопропанола как соразтворителя являются несимметричные простые эфиры 1-изопропокси-2-пропанол, 2-изопропокси-1-пропанол, (1-изопропокси-1-метилэтил)бензол.

6. Установлено, что при гидрогенизационной обработке диметилфенилкарбинольной фракции в присутствии смешанной бинарной системы «WO<sub>3</sub>/OA + Pd/ГТО-OA» в диапазоне температур 170-205°C и давлений 30-60 кгс/см<sup>2</sup> выход изопропилбензола в реакции гидрогенолиза диметилфенилкарбинола близок к количественному.

**Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.** Проведенные исследования направлены на развитие представлений о процессах жидкофазного гидрогенолиза спиртов в присутствии гетерогенных катализаторов. Дальнейшее развитие тематики может быть направлено на разработку способов синтеза на основе гидротермально модифицированного оксида алюминия катализаторов селективного гидрирования высоконепредельных соединений в составе C<sub>2</sub> и C<sub>3</sub> углеводородных фракций пиролиза и разработку эффективных способов повышения гидротермальной устойчивости оксида алюминия.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В ПУБЛИКАЦИЯХ

### Статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для размещения материалов диссертаций

1. **Ягудин, Д.И.** Возможные направления образования побочных продуктов на стадии эпексидирования в кумольной технологии получения оксида пропилена / **Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, Н.С. Елкин, М.А. Бочков, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампи**ди // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26, №12. – С. 78-84. (**К2**).
2. **Ягудин, Д.И.** Каталитический гидрогенолиз диметилфенилкарбинола / **Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампи**ди // Вестник Технологического университета. – 2024. – Т. 27, №7. – С. 44-49. (**К2**).
3. **Ягудин, Д.И.** Палладий, нанесенный на гидротермально модифицированный оксид алюминия: физико-химические и каталитические свойства / **Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, М.А. Бочков, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампи**ди // Журнал прикладной химии. – 2024. – Т. 97, №2. – С. 161-169. <https://doi.org/10.31857/S0044461824020063>

### Патенты

1. Пат. 2817112 RU. Способ получения носителя на основе оксида алюминия с регулируемой удельной поверхностью / **Д.И. Ягудин, А.В. Опаркин, Э.А. Каралин, Г.Г. Елиманова, А.Г. Абрамов, В.А. Васильев, М.А. Бочков, Х.Э. Харлампи**ди; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ». – №2023127187; заявл. 24.10.23; опубл. 10.04.24.

### Материалы конференций

1. Опаркин, А.В. Катализатор жидкофазного гидрирования карбонилсодержащих соединений / А.В. Опаркин, **Д.И. Ягудин, А.А. Шинкарев, Э.А. Каралин, Х.Э. Харлампи**ди // IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (Казань, Казанский (Приволжский) Федеральный Университет, 20-25 сентября 2021 г.): сб. тез. докл. – Новосибирск: ИК СО РАН, 2021. – С. 779-780.
2. **Ягудин, Д.И.** Технологические основы получения носителей гетерогенных катализаторов с регулируемой удельной поверхностью / **Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, А.В. Опаркин, Х.Э. Харлампи**ди // Международная научно-практическая конференция «Научно-технологическое развитие нефтегазохимической отрасли России: новые точки роста» (Казань, МВЦ «Казань Экспо», 31 августа 2022 г.): сб. тез. докл. – Казань: АО «Татнефтехиминвест-холдинг», 2022. – С. 15-16.
3. **Ягудин, Д.И.** Катализатор жидкофазного гидрирования карбонильных и гидроксильных производных ароматических углеводородов / **Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, А.В. Опаркин, Х.Э. Харлампи**ди // Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы науки. Химия, химическая технология и экология» (Новомосковский институт Российского химико-технологического университета им. Д. И. Менделеева, 31 октября – 2 ноября 2022 г.): сб. мат-в. – Новомосковск: Новомосковский институт РХТУ имени Д.И. Менделеева, 2022. – С. 198-203.
4. **Ягудин, Д.И.** Механическая прочность гранул гидротермально модифицированного оксида алюминия / **Д.И. Ягудин, Э.А. Каралин, С. Балыев, Х.Э. Харлампи**ди // I Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Казань, Казанский национальный исследовательский технологический университет, 30 марта – 1 апреля 2023 г.): сб. мат-в. – Казань: Издательство КНИТУ, 2023. – С. 145-148.