

На правах рукописи

Семейкина Виктория Сергеевна

**Функциональные материалы на основе полимерных
микросфер для каталитических, адсорбционных и
биомедицинских приложений**

02.00.15 «Кинетика и катализ»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Новосибирск – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении
науки Институте катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения
Российской академии наук.

Научный руководитель: Пархомчук Екатерина Васильевна,
кандидат химических наук

Официальные оппоненты: Кутепов Борис Иванович,
доктор химических наук,
профессор, заведующий лабораторией
Института нефтехимии и катализа РАН

Капустин Владимир Михайлович,
доктор технических наук,
заведующий кафедрой технологии
переработки нефти
Российского государственного университета
нефти и газа им. И.М. Губкина

Ведущая организация: Институт нефтехимического синтеза
им. А.В. Топчиева Российской академии наук

Защита состоится "17" октября 2018 г. в 16.00 часов на заседании
диссертационного совета Д 003.012.01 в Федеральном государственном
бюджетном учреждении науки Институте катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук

по адресу: 630090, г. Новосибирск, пр-т. Академика Лаврентьева, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института
катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии
наук, адрес сайта <http://catalysis.ru>.

Автореферат разослан

"10" августа 2018 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

А.А. Ведягин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Создание материалов с иерархической пористостью в настоящее время является одной из наиболее быстро развивающихся областей материаловедения. Благодаря улучшенным транспортным свойствам пористой структуры такие материалы находят широкое применение в качестве сорбентов, носителей для катализаторов, электродов в топливных элементах, систем для целевой доставки лекарств. Темплатный (шаблонный) метод приготовления иерархически пористых материалов выделяется среди других подходов своей простотой и возможностью строго контролировать текстурные характеристики получаемого материала. В настоящей работе было отдано предпочтение использованию полимерных микросфер в качестве удаляемого темплата благодаря недорогому и легко масштабируемому способу их синтеза, а также возможности точно задавать диаметр частиц в диапазоне от 50 нм до 1000 нм. Стоит подчеркнуть, что монодисперсные полимерные микросферы с размером от 50 нм до 5 000 нм и различными функциональными группами также являются ценным объектом исследования, поскольку они используются в качестве носителей для псевдогомогенных катализаторов и в биомедицинских приложениях, например, в иммунодиагностике.

Иерархически пористые материалы особенно востребованы в процессах, сопровождающихся ускоренной блокировкой пористой структуры катализатора или сорбента. Падение удельной поверхности и объема пор катализатора за счет углеродных отложений является одной из ключевых проблем в каталитической гидропереработке тяжелых углеводородов – чрезвычайно актуальном процессе для российской нефтеперерабатывающей промышленности. Вовлечение тяжелой нефти и остатков в гидропереработку на более активных и стабильных иерархически пористых катализаторах позволит увеличить выход более легких фракций, а также сделать сырье пригодным для дальнейших процессов облагораживания.

Деактивация пористой структуры сорбентов имеет иную природу – например, при поглощении CO_2 сорбентом на основе оксида кальция происходит формирование фазы CaCO_3 с удвоенным молярным объемом, что приводит к блокировке значительной доли пор и спеканию материала в последующих адсорбционно-десорбционных циклах. Создание стабильной иерархической текстуры позволяет предотвратить «зарастание» транспортных каналов и тем самым повысить емкость и срок службы таких сорбентов.

Цель настоящей работы состоит в разработке методов синтеза полимерных микросфер различного диаметра и методов приготовления иерархически пористых материалов с их использованием, а также апробации полученных материалов в каталитических, адсорбционных и биомедицинских приложениях.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1. Синтез монодисперсных полимерных микросфер с различным диаметром в диапазоне от 50 до 5000 нм, в том числе с различными функциональными группами ($-\text{SO}_4^-$, $-\text{CO}_2^-$, $\text{C}(\text{NH})\text{NH}_3^+$), методом эмульсионной либо дисперсионной полимеризации;
2. Приготовление и характеристика иерархически пористых ZrO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , SnO_2 с упорядоченной системой макропор темплатным методом с использованием полимерных микросфер;
3. Приготовление и характеристика гранулированных иерархически пористых материалов с неупорядоченной системой макропор на основе Al_2O_3 , CaO , природных минералов (сепиолит, алюмосиликат) с заданными текстурными свойствами: удельный общий объем пор до $1,2 \text{ см}^3/\text{г}$, доля макропор до 50%, размер макропор от 100 нм до 10 мкм;
4. Исследование свойств полученных темплатным методом сорбентов CaO во множественных циклах адсорбции/десорбции CO_2 ;

5. Исследование свойств катализаторов, нанесенных на иерархически пористые образцы Al_2O_3 , в процессах гидропереработки тяжелой нефти.
6. Апробация полученных полимерных микросфер в биомедицинских приложениях: исследовании проникающей способности аэрозолей из микросфер различного диаметра в органы мышей и использование полимерных микросфер в качестве основы для нанесения флуоресцентных красителей.

Научная новизна. В ходе работы разработаны оригинальные методики получения монодисперсных полимерных микросфер с различным диаметром и поверхностными группами. Методом ускорительной масс-спектрометрии было впервые проведено исследование проникающей способности ^{14}C -меченных микросфер в качестве модельных аэрозольных частиц в органы мышей в естественных условиях воздействия.

Впервые предложена простая методика получения CaO сорбентов с развитой макропористой текстурой и плотными кристаллическими стенками, обеспечивающими более высокую емкость, скорость регенерации и стабильность в циклах адсорбции/десорбции CO_2 .

Впервые разработана методика приготовления гранулированных носителей на основе Al_2O_3 с узким распределением сферических макропор по размерам, позволяющая точно регулировать текстуру и механическую прочность материала. Также впервые показана улучшенная активность и стабильность катализаторов на основе полученного иерархически пористого Al_2O_3 в гидропереработке тяжелой нефти в условиях, близких к промышленным.

Практическая значимость. Предложенные методики приготовления полимерных темплатов и иерархически пористых материалов с неупорядоченной системой макропор имеют высокий потенциал для реализации в промышленности. Представленная методика получения иерархически пористого CaO может быть использована для приготовления

регенерируемых сорбентов, используемых в наркозной технике в медицине, а также в системах коллективного и индивидуального жизнеобеспечения.

Полученные в данной работе результаты будут особенно полезны для создания иерархически пористых катализаторов гидропереработки тяжелой нефти в неподвижном слое. Использование таких катализаторов позволит увеличить глубину переработки сырья без значительных капитальных затрат и изменения технологической схемы процесса.

Также на российском рынке существует потребность в монодисперсных полимерных микросферах с размерами от 100 нм до 5000 нм и различными (преимущественно, карбоксильными) функциональными группами на поверхности. Указанные частицы составляют основу для иммунодиагностических наборов, с помощью которых проводится исследование крови на маркеры различных заболеваний, однако производители вынуждены закупать их за рубежом по завышенной цене. Разработанные в данной работе методики синтеза полимерных микросфер могут быть реализованы на практике либо использованы для дальнейших исследований в этом направлении.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на 34 конференциях, из которых автор лично представлял 5 устных докладов на следующих международных конференциях: EuropaCat-2017 (Флоренция, Италия), European Aerosol Conference EAC 2016 (Турецкая Республика, Франция), ISANOF-2015 (Куэрнавака, Мексика), Russia-Japan Conference “Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures” (2016, Новосибирск, Россия), XV International Scientific Conference “High-Tech in Chemical Engineering- 2014» (Звенигород, Россия).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 8 статей в рецензируемых международных журналах, 1 обзор в рецензируемом переводном российском журнале, а также 4 патента.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, библиографического списка из 272 источников и 42 приложений. Общий объем работы без учета приложений составляет 235 страниц, содержит 90 рисунков и 25 таблиц.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность исследования полимерных микросфер и иерархически пористых материалов, а также перспективность их реализации в некоторых промышленных процессах. **Первая глава** представляет собой литературный обзор, состоящий из трех разделов. Первый раздел охватывает методы синтеза и механизмы формирования полимерных микросфер различного диаметра и с разными функциональными группами. Во втором разделе обсуждаются различные подходы к приготовлению иерархически пористых материалов. Третий раздел посвящен строению, физико-химическим свойствам и особенностям приготовления катализаторов гидропереработки тяжелой нефти в неподвижном слое, с акцентом на текстурные и кислотные свойства используемых носителей.

Во второй главе приведены детальные описания методов приготовления и физико-химического исследования полимерных микросфер, иерархически пористых оксидов алюминия, кальция, циркония, титана, олова и некоторых гранулированных макропористых минералов. Также в данном разделе представлены методики проведения аэрозольных, каталитических и адсорбционных экспериментов.

В третьей главе обсуждается влияние реакционных условий эмульсионной/дисперсионной полимеризации на размер получаемых полимерных микросфер, а также апробация некоторых полученных образцов в биомедицинских приложениях. В ходе работы было выявлено, что для уменьшения размера микросфер в эмульсионной полимеризации необходимо увеличение скорости образования зародышей частиц на первых стадиях реакции, которое можно реализовать путем увеличения температуры реакции

с 50 до 90 °С либо добавлением поверхностно-активных веществ. Добавление органических растворителей (до 50 об. % ацетона) также позволяет уменьшить размер микросфер за счет уменьшения поверхностного натяжения на границе раздела фаз полимер-среда (Рисунок 1).

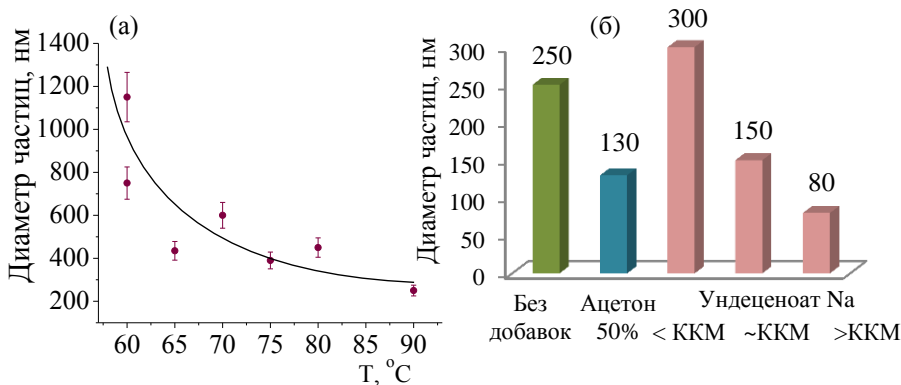


Рисунок 1 – Зависимость размера полимерных микросфер от температуры полимеризации¹ (а) и различных добавок (б)²

Одной из ключевых характеристик, определяющих размер полимерных микросфер в дисперсионной полимеризации, является растворяющая способность дисперсионной среды по отношению к полимеру и растущим олигомерным радикалам. Так, дисперсионная среда с высокой полярностью (этанол с примесями воды) позволяет получать монодисперсные частицы с размерами в диапазоне 0,5-2,0 мкм. В среде с высокой растворяющей способностью (бутанол, смеси этанола с толуолом, этилцеллозольвом, большим количеством бутанола, с содержанием мономера более 20 об. %) возможно получение микросфер со средним диаметром до 4,5 мкм, однако с более широким распределением по размерам (Рисунок 2). Введение небольшого количества сшивающего агента дивинилбензола (0,3-

¹ 12,2 об.% стирола, 2,9 мкмоль/мл $K_2S_2O_8$, 300 об/мин

² 6,0 об.% стирола, 1,4 мкмоль/мл $K_2S_2O_8$, 90°С, 300 об/мин

1,6 вес. % по отношению к мономеру) позволяет получать полые микросферы либо частицы с «бугристой» поверхностью.

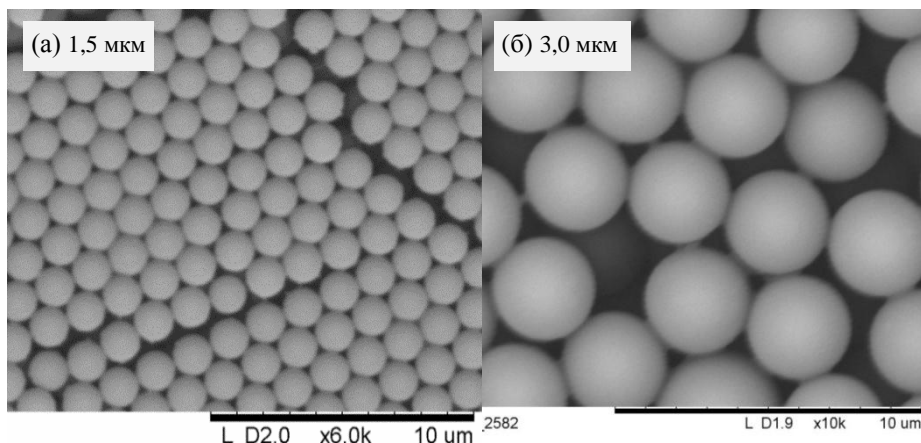


Рисунок 2 – Полимерные микросферы, полученные дисперсионной полимеризацией в среде с низкой³ (а) и высокой⁴ (б) растворяющей способностью среды по отношению к олигомерам

Меченные ¹⁴C изотопной меткой полистирольные микросферы с диаметром 80 и 230 нм были использованы в качестве модельного объекта для изучения проникающей способности аэрозольных частиц в органы мышей методом ускорительной масс-спектрометрии. Отличительная особенность экспериментов заключалась в естественных условиях воздействия аэрозолей на организм подопытных животных: низкая концентрация частиц в воздухе (10^9 - 10^{11} шт/м³), атмосферное давление, содержание изотопной метки в пределах допустимой нормы (0,7-14,0 кБк/мл для исходного латекса), что позволяет проводить аэрозольные эксперименты без дополнительных мер по радиационной безопасности.

Согласно полученным экспериментальным данным, частицы, осажденные в носоглотке и легких, постепенно выводятся из легочной ткани

³ EtOH:BuOH=6:4, 17 об.% стирола, 1,1 вес.% АИБН, 10 вес.% ПВП, 70°C;

⁴ EtOH, 27 об.% стирола, 0,25 вес.% ДВБ, 3,0 вес.% АИБН, 7 вес.% ПВП, 70°C.

в течение нескольких недель и распространяются в другие органы: небольшое количество метки в различное время было найдено в печени, почках, селезенке, мозге и сердце. Примечательно, что для естественного удаления из легких более 90 % меченых частиц с размером 80 нм требуется около шести месяцев (Рисунок 3).

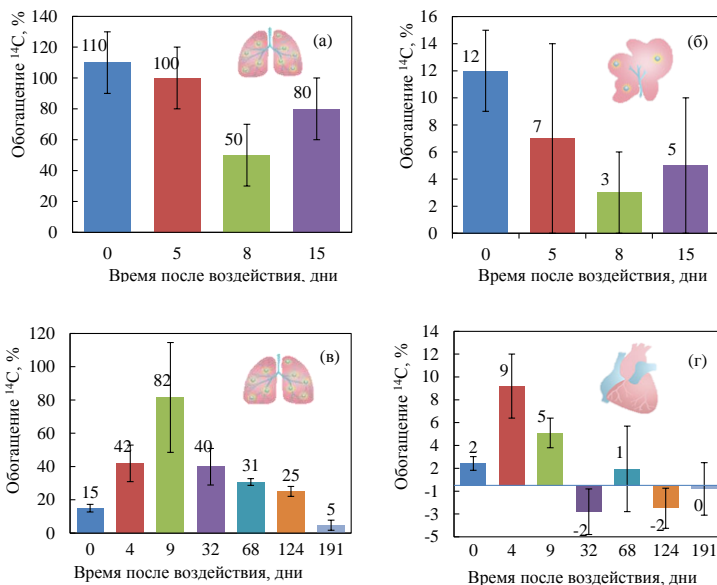


Рисунок 3 – Изменение относительного количества ^{14}C -метки⁵ в легких, печени и сердце мышей со временем после воздействия аэрозольными частицами с размером 230 (а,б) и 80 (в,г) нм

Монодисперсные полимерные микросферы с размером 4 мкм были модифицированы карбоксильными группами и флуоресцентными красителями Су5 и Су5.5 для использования в качестве основы иммунодиагностических тест-систем. Образцы показывают хорошую коллоидную стабильность в водных растворах при рН=7 (5 % раствор, -|30-

⁵ Обогащение меткой рассчитывалось как превышение ^{14}C в % относительно содержания этого же изотопа в контрольных мышях, не подвергавшихся аэрозольному воздействию.

35| мВ) и интенсивный сигнал флуоресценции при возбуждении лазером с длиной волны 500 нм, используемый для детектирования микросфер из иммунодиагностических наборов на проточном цитофлуориметре.

Четвертая глава посвящена обсуждению физико-химических основ приготовления иерархически пористых материалов темплатным методом с использованием полимерных микросфер. Для получения оксидов титана, циркония и алюминия с упорядоченной системой макропор фрагменты коллоидного кристалла, представляющие собой плотнейшую упаковку из полимерных микросфер, пропитывали спиртовым раствором алкоксида (Zr, Ti) либо оксалата металла (Al) с последующим прокаливанием (Рисунок 4). Ключевыми факторами, обуславливающими образование упорядоченной макропористой текстуры, являются стабильность предшественника на стадии пропитывания темплата и его своевременная трансформация в неорганический каркас, устойчивый в диапазоне 100-300 °С. Это условие требует использования гидроксидов и оксалатов металлов в качестве предшественников и накладывает ограничения на применение нитратов, хлоридов и ацетатов металлов в приготовлении больших количеств иерархических оксидов.

Высокотемпературная термообработка (450-650 °С) может приводить к спеканию макропористой текстуры, что наблюдается для оксида олова и в меньшей степени – оксида титана. В случае TiO_2 эту проблему полностью решает использование темплата из полиметилметакрилата с меньшей температурой выгорания, чем у полистирола. Однако, в общем случае, важно обеспечивать хороший массо- и теплоотвод в процессе прокаливания композита во избежание локальных перегревов, приводящих к разрушению макропористой текстуры.

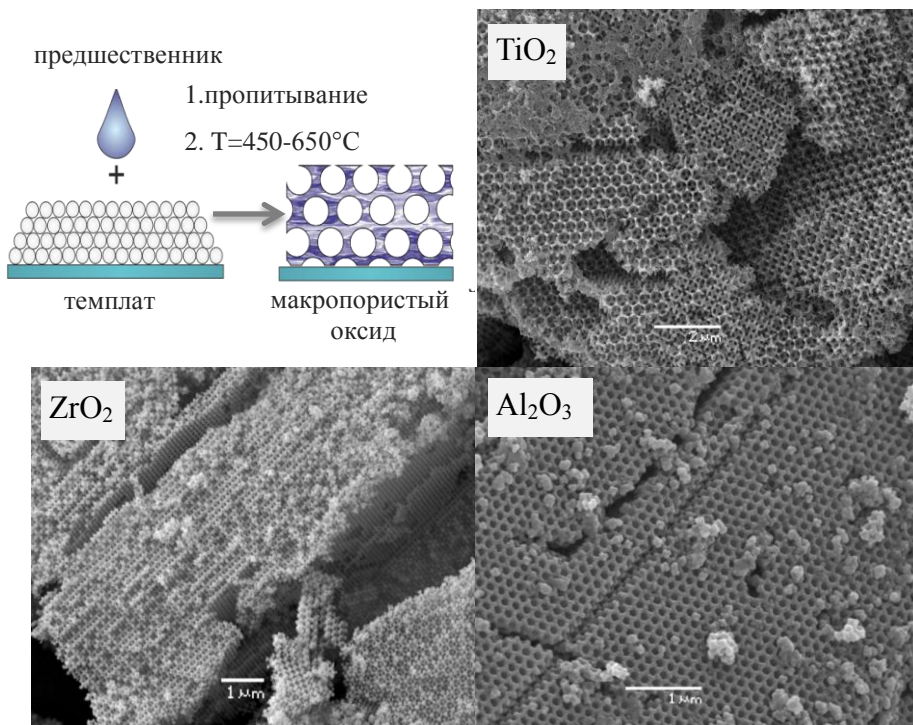


Рисунок 4 – Принципиальная схема темплатного синтеза и снимки СЭМ макропористых оксидов титана, циркония и алюминия, полученных с использованием коллоидного кристалла из полимерных микросфер

Локальные перегревы, имеющие место даже при прокаливании относительно небольших количеств композита (15-35 г) могут увеличивать долю термодинамически более стабильной кристаллической модификации, что особенно заметно при температурах выше 550°C . Также было обнаружено, что примеси ионов SO_4^{2-} в количестве до 0,5 вес. %, источником которых служит инициатор полимеризации в микросферах, замедляют процессы спекания и заметно увеличивают удельную поверхность образцов ZrO_2 и TiO_2 : с 25-45 $\text{m}^2/\text{г}$ для чистых макропористых оксидов до 70-100 $\text{m}^2/\text{г}$ для иерархически пористых оксидов с сульфатными примесями.

Предложен более простой подход к приготовлению гранулированных иерархически пористых материалов с неупорядоченной системой макропор, который подразумевает смешивание порошка предшественника (псевдобемит, оксид кальция, природный алюмосиликат) с порошком либо суспензией полимерных микросфер с последующим формованием, сушкой и прокаливанием (Рисунок 5).

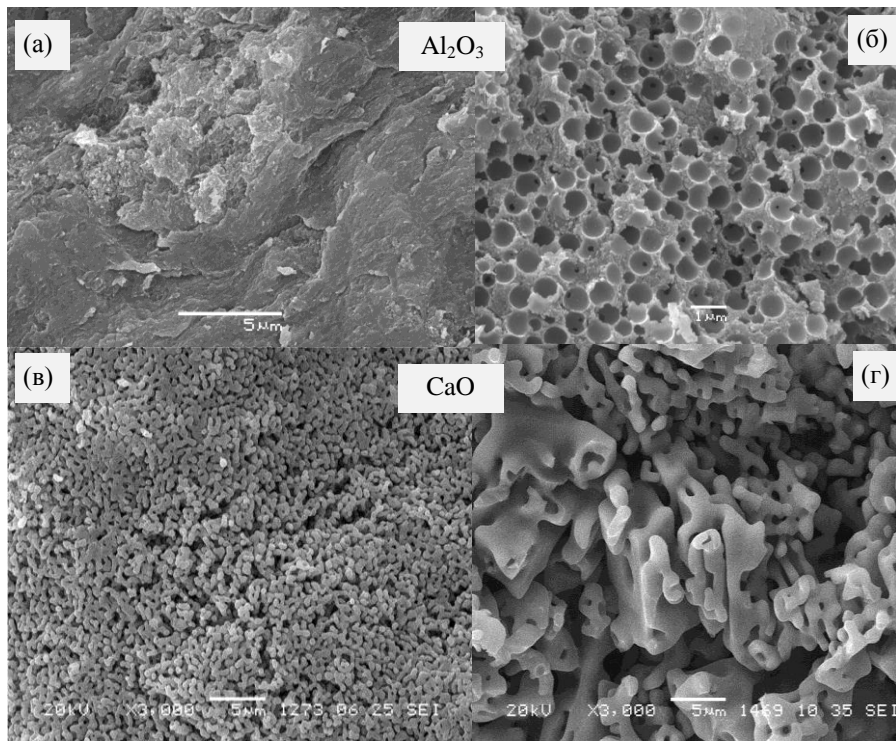


Рисунок 5 – Снимки СЭМ традиционных (а,в) и иерархических (б,г) Al₂O₃ и CaO, полученных смешением порошков предшественников и темплата

Полученный указанным методом оксид кальция показал перспективные результаты в качестве регенируемого сорбента во множественных циклах адсорбции/десорбции CO₂. Стоит подчеркнуть, что традиционный оксид кальция сам по себе является макропористым

материалом со средним размером макропор порядка 100-200 нм. Однако на стадии адсорбции CO_2 оксид превращается в карбонат, при этом увеличивая свой мольный объем более чем в два раза, что приводит к практически полной блокировке пористой структуры. Образцы CaO , полученные темплатным методом, имеют развитую систему макропор с размером 1-10 мкм и толщиной кристаллических стенок порядка 1 мкм (Рисунок 5 г), которая не подвергается полной блокировке благодаря крупным транспортным каналам.

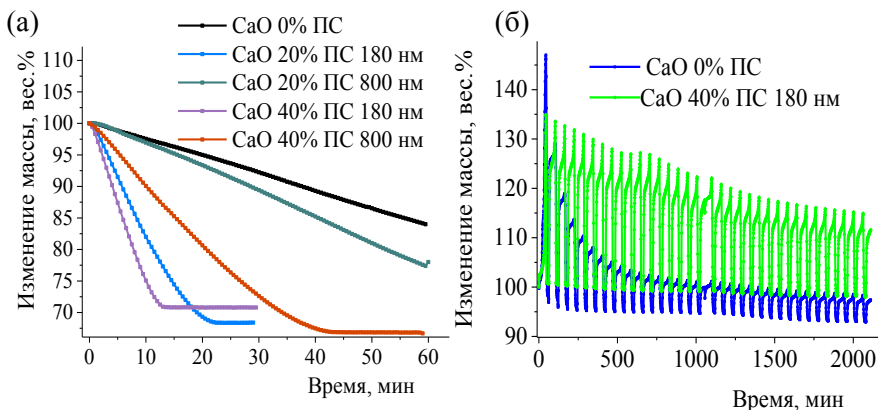


Рисунок 6 – Десорбционная кривая для различных иерархических сорбентов CaO на 4 цикле адсорбции/десорбции CO_2 (а) и изменение емкости сорбентов за 40 циклов адсорбции/десорбции CO_2 (б)

Благодаря улучшенной текстуре, такие сорбенты имеют на порядок большую скорость регенерации (т.е. десорбции CO_2) и в 2-3 раза большую емкость за счет большей доступной поверхности. Более крупный размер кристаллитов в стенках макропор предотвращает интенсивное спекание макропористой структуры, что делает темплатные образцы более стабильными по сравнению с обычным CaO после 40 циклов адсорбции/десорбции CO_2 (Рисунок 6).

На примере гранулированного оксида алюминия показано, что введение полимерных микросфер в виде суспензии дает возможность формировать иерархически пористую текстуру с узким распределением макропор по размерам, о чем свидетельствует резкий подъем на кривых интрузии ртути в области 30-50 нм, относящийся к устьям сферических макропор. Варьирование количества и диаметра микросфер позволяет задавать объем и размер получаемых макропор, а также точно контролировать механическую прочность гранул (Рисунок 7).

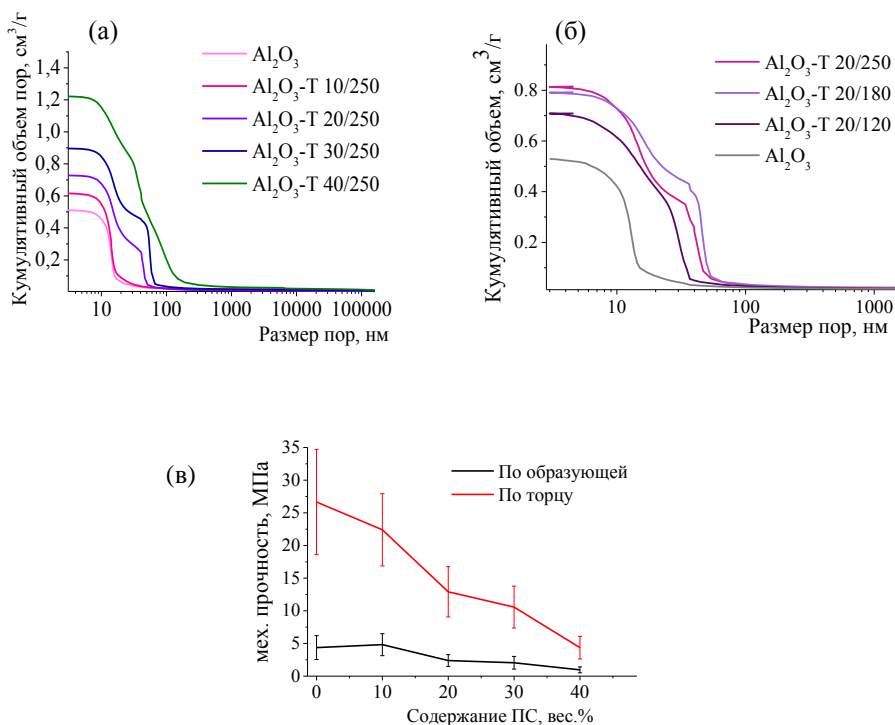


Рисунок 7 – Кривые интрузии ртути для гранул Al₂O₃, полученных с различным количеством темплата с диаметром микросфер 250 нм (а) и с 20 вес. % полимерных микросфер различного диаметра (б); зависимость механической прочности гранул на раздавливание от количества темплата (в)

Мезопористая текстура в серии полученных иерархически пористых образцов остается практически неизменной ($S_{БЭТ}=90-115 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{мезо}}= 0,50-0,58 \text{ см}^3/\text{г}$). Фазовый состав оксида алюминия, представленный смесью γ - и δ -модификаций с ОКР 8-9 нм, не претерпевает значительных изменений даже при введении 40 вес.% темплата. Образцы оксида алюминия, в приготовлении которых использовали 20 вес. % полимера, были выбраны в качестве носителей для катализаторов гидропереработки тяжелой нефти благодаря наиболее оптимальным текстурным характеристикам и достаточной механической прочности.

В пятой главе обсуждаются физико-химические свойства иерархически пористых катализаторов гидропереработки тяжелой нефти, а также результаты их каталитических испытаний в условиях, близких к промышленным.

Для оценки перспективности иерархически пористых катализаторов была предложена трехстадийная схема экспериментов по гидропереработке тяжелой нефти ($420 \text{ }^\circ\text{C}$, 7 МПа, $\text{H}_2/\text{сырье} = 1000$, нагрузка на катализатор 1 ч^{-1}). На I стадии сырье подавали на катализаторы «защитного слоя» – мезопористый или иерархически пористый Al_2O_3 , основная функция которых заключалась в удалении значительной части асфальтенов и металлов из исходной нефти. Длительные эксперименты (800 ч) выявили существенное снижение активности традиционного образца с мезопорами 13 нм в гидроочистке и удалении асфальтенов спустя 300-400 ч гидропереработки, в то время как иерархический катализатор (поры 14 нм и 180 нм) сохраняет свою активность в указанных процессах неизменной на протяжении всего эксперимента (Рисунок 8). Причина быстрой дезактивации мезопористого катализатора заключается в значительном уменьшении объема мезопор и доступной удельной поверхности за счет отложений кокса и сульфидов металлов, в то время как в случае иерархически пористого образца этот процесс протекает менее интенсивно.

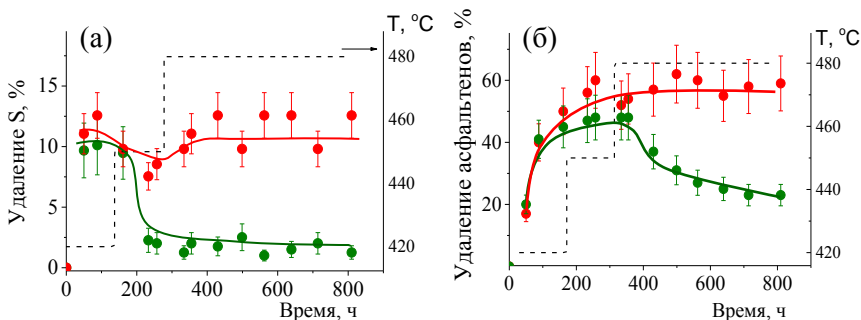


Рисунок 8 – Характеристики нефтепродуктов, полученных после I стадии гидропереработки тяжелой нефти на иерархическом и мезопористом катализаторах: гидрообессеривание (а) и гидродеасфальтизация (б)

Нефтепродукты, полученные на иерархическом катализаторе «защитного слоя», были направлены II стадию гидропереработки на традиционных и иерархических катализаторах с нанесенным активным компонентом NiMoS для увеличения степени гидроочистки и гидрокрекинга. 300-часовые эксперименты на указанных образцах также подтвердили улучшенную активность иерархически пористого образца в гидрокрекинге и гидроочистке (Рисунок 9). Катализатор, приготовленный темплатным методом, оказался более эффективным в гидропереработке тяжелых фракций по сравнению с коммерческим мезопористым катализатором COSMO-80, имеющим большую внешнюю поверхность гранул и повышенную кислотность.

На III стадии гидропереработки нефтепродукты, полученные на катализаторах II стадии, направлялись на мезопористую и макропористую серию NiMoS катализаторов с модельными кислотными добавками нано- и микрокристаллов ZSM-5 для углубленной гидроочистки и гидрокрекинга.

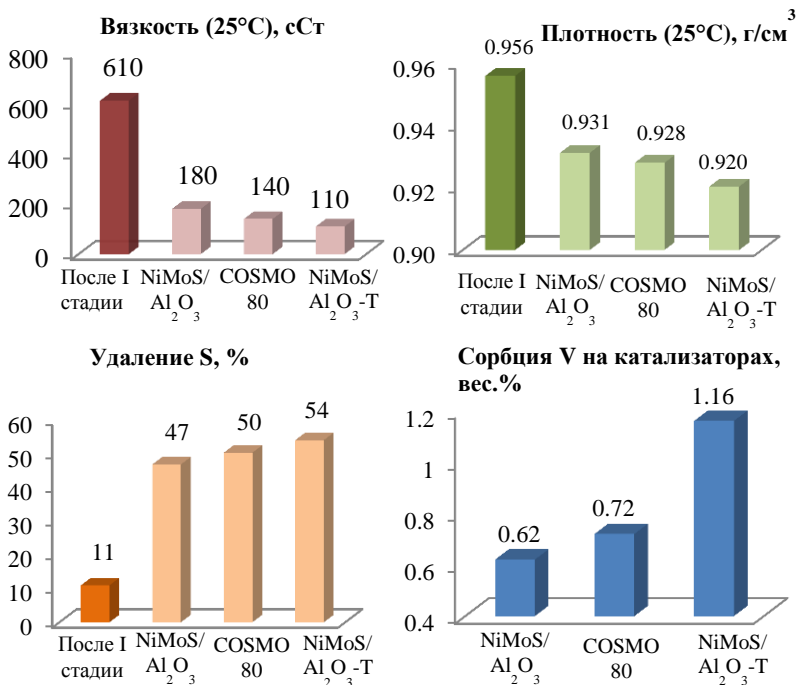


Рисунок 9 – Характеристики нефтепродуктов и катализаторов после II стадии гидропереработки тяжелой нефти

200-часовые каталитические испытания показали, что иерархическая текстура носителя, в отличие от мезопористой, обеспечивает доступ тяжелых компонентов к кислотным центрам цеолита, однако чрезмерная крекирующая и гидрирующая активности катализатора приводят к потере коллоидной стабильности и, как следствие, увеличению вязкости нефтепродуктов вследствие меньшей растворимости остаточных смол и асфальтенов в насыщенных углеводородах (Рисунок 10).

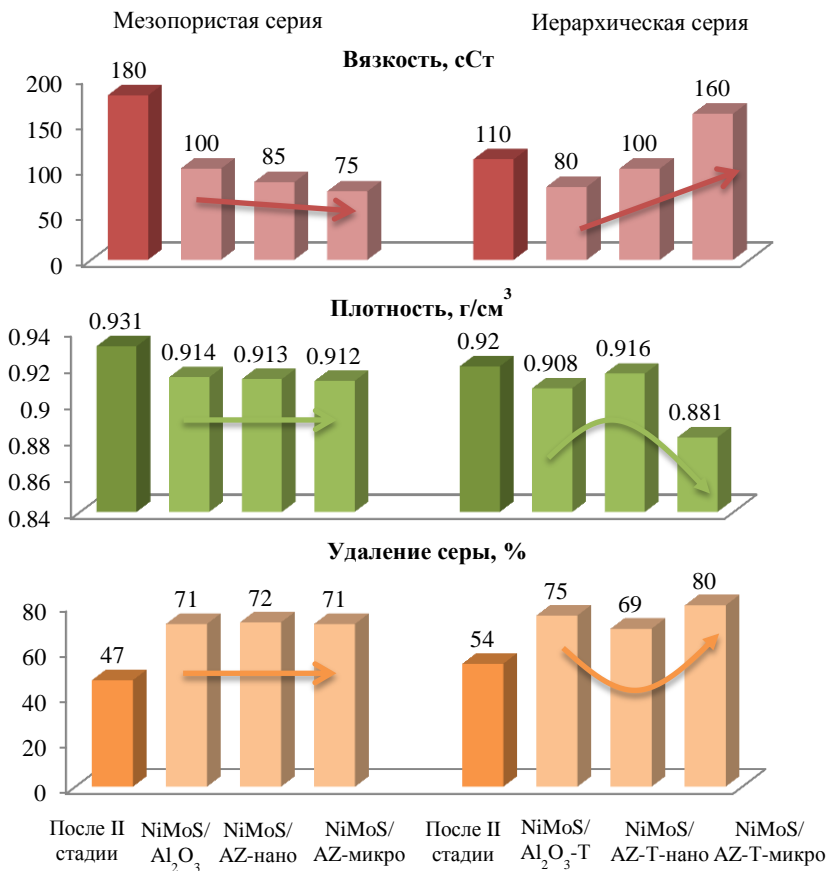


Рисунок 10 – Характеристики нефтепродуктов, полученных после III стадии гидропереработки тяжелой нефти на иерархической и мезопористой серии катализаторов: плотность при 25 °С (а), вязкость при 25 °С (б) и глубина обессеривания (в)

ВЫВОДЫ

1. Разработаны методы дисперсионной полимеризации стирола для получения частиц с различной дисперсностью, формой и характерным размером в диапазоне 0,5-5,0 мкм. Монодисперсные микросферы с карбоксильными группами и диаметром 4 мкм протестированы в качестве носителей флуоресцирующих красителей для иммунодиагностических тест-систем.

2. Разработаны простые и легко масштабируемые методы эмульсионной полимеризации для получения монодисперсных полистирольных и полиметилметакрилатных микросфер с различными функциональными группами ($-\text{SO}_4^-$, $-\text{CO}_2^-$, $-\text{C}(\text{NH})\text{NH}_3^+$), с диаметром в диапазоне 60-1200 нм и коэффициентом полидисперсности 1-10%. Полученные микросферы апробированы в качестве модельных ^{14}C -меченых аэрозольных частиц для исследования проникающей способности аэрозолей в органы живых существ, а также в качестве темплатов для приготовления иерархически пористых материалов.

3. Разработан метод темплатного синтеза иерархически пористых Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 с упорядоченной системой макропор с использованием полимерных микросфер в качестве темплата. Ключевыми условиями получения упорядоченной макропористой структуры являются стабильность предшественника на стадии пропитки темплата, образование неорганического каркаса, устойчивого при 100-300 °С, и режим прокаливании, обеспечивающий быстрый массо- и теплоотвод в процессе выгорания темплата. Указанный метод малоприменим для масштабного производства носителей и катализаторов, однако применим для создания 3D-упорядоченных макропористых пленок для целей фотокатализа, электрохимии и фотоники.

4. Разработан масштабируемый темплатный метод приготовления гранулированных носителей, катализаторов и сорбентов с неупорядоченной

системой макропор на основе Al_2O_3 , CaO , природных минералов (алюмосиликаты, сепиолит). Метод дает возможность использования разнообразных предшественников (гидроксидов, гидратированных оксидов, алюмосиликатов), причем размер и объем макропор определяются параметрами темплата, а мезопор – преимущественно свойствами предшественника. Полученный темплатным методом сорбент на основе CaO имеет в 2-3 раза большую емкость и на порядок большую скорость регенерации в циклах сорбции/десорбции CO_2 , а также повышенную стабильность к спеканию по сравнению с традиционным макропористым аналогом за счет увеличения толщины кристаллических стенок.

5. Разработан метод приготовления Al_2O_3 с использованием водных суспензий полимерных микросфер, позволяющий получать гранулы с узким распределением макропор по размерам и контролировать их механическую прочность. Подход позволяет задавать текстурные параметры иерархически пористых образцов Al_2O_3 в следующем диапазоне: удельную поверхность по БЭТ 90-300 $\text{м}^2/\text{г}$, объем мезопор 0,30-0,65 $\text{см}^3/\text{г}$, общий объем пор 0,50-1,20 $\text{см}^3/\text{г}$, механическую прочность на раздавливание 10-35 $\text{кгс}/\text{см}^2$.

6. Продемонстрирована перспективность применения катализаторов, полученных темплатным методом, в трехстадийной гидропереработке тяжелой нефти. Длительные эксперименты (800 ч) на катализаторах «защитного слоя» Al_2O_3 выявили существенное снижение активности образца с порами 13 нм в гидроочистке и удалении асфальтенов спустя 300-400 ч гидропереработки, в то время как иерархический катализатор (поры 14 нм и 180 нм) сохраняет свою активность в указанных процессах неизменной на протяжении всего эксперимента. 300-часовые испытания NiMoS катализаторов гидроочистки также подтвердили улучшенную активность иерархически пористого образца в гидрокрекинге и гидроочистке. 200-часовые испытания NiMoS катализаторов с добавками нано- и микрокристаллов ZSM-5 показали, что иерархическая текстура носителя, в

отличие от мезопористой, обеспечивает доступ тяжелых компонентов к кислотным центрам цеолита, однако чрезмерная крекирующая и гидрирующая активности катализатора приводят к нежелательному расслоению нефтепродуктов. Активность такого катализатора можно регулировать путем изменения температуры процесса.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

1. Derevschikov V., Semeikina V., Bitar J., Parkhomchuk E., Okunev A. Template Technique for Synthesis of CaO-Based Sorbents with Designed Macroporous Structure // Microporous and Mesoporous Materials. – 2017. – V. 238. – P. 56-61.
2. Parkhomchuk E.V., Semeikina V.S., Sashkina K.A., Okunev A.G., Lysikov A.I., Parmon V.N. Synthesis of Polystyrene Beads for Hard-Templating of Three-Dimensionally Ordered Macroporosity and Hierarchical Texture of Adsorbents and Catalysts // Topics in Catalysis. – 2017. – V. 60. – N 1. – P. 178–189.
3. Sotenko M., Fernández J., Hua G., Derevschikov V., Lysikov A., Parkhomchuk E., Semeikina V., Okunev A., Rebrov E.V. Performance of Novel CaO-Based Sorbents in High Temperature CO₂ Capture under RF Heating // Chemical Engineering and Processing. – 2017. – V. 122. – P. 487-492.
4. Semeikina V.S., Parkhomchuk E.V., Polukhin A.V., Parunin P.D., Lysikov A.I., Ayupov A.B., Cherepanova S.V., Kanazhevskiy V.V., Kaichev V.V., Glazneva T.S., Zvereva V.V. CoMoNi Catalyst Texture and Surface Properties in Heavy Oil Processing. Part I: Hierarchical Macro/Mesoporous Alumina Support // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2016. – V. 55. – N 12. – P. 3535–3545.
5. Parkhomchuk E.V., Gulevich D.G., Taratayko A.I., Baklanov A.M., Selivanova A.V., Trubitsyna T.A., Voronova I.V., Kalinkin P.N., Okunev A.G., Rastigeev S.A., Reznikov V.A., Semeikina V.S., Sashkina K.A., Parkhomchuk V.V. Ultrasensitive Detection of Inhaled Organic Aerosol Particles by Accelerator Mass Spectrometry // Chemosphere. – 2016. – V. 159. – P. 80-88.
6. Semeikina V.S., Parkhomchuk E.V., Polukhin A.V., Parunin P.D., Lysikov A.I., Ayupov A.B., Cherepanova S.V., Kaichev V.V., Glazneva T.S. CoMoNi Catalyst Texture and Surface Properties in Heavy Oil Processing. Part II: Macroporous Sepiolite-Like Mineral // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2016. – V. 55. – N 34. – P. 9129–9139.

7. Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Лысиков А.И., Парунин П.Д., Семейкина В.С., Пармон В.Н. Каталитическая гидропереработка тяжелого нефтяного сырья // Успехи химии. – 2015. – Т. 84. – № 9. – С. 981-999.
8. Kozlova E.A., Kurenkova A.Y., Semeikina V.S., Parkhomchuk E.V., Cherepanova S.V., Gerasimov E.Y., Saraev A.A., Kaichev V.V., Parmon V.N. Effect of Titania Regular Macroporosity on the Photocatalytic Hydrogen Evolution on $Cd_{1-x}Zn_xS/TiO_2$ Catalysts under Visible Light // ChemCatChem. – 2015. – V. 7. – N 24. – P. 4108-4117.
9. Parkhomchuk E.V., Lysikov A.I., Okunev A.G., Parunin P.D., Semeikina V.S., Ayupov A.B., Trunova V.A., Parmon V.N. Meso/Macroporous CoMo Alumina Pellets for Hydrotreating of Heavy Oil // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2013. – V. 52. – N 48. – P. 17117–17125.
10. Пархомчук Е.В., Сашкина К.А., Семейкина В.С., Окунев А.Г. Катализатор гидропереработки тяжелых нефтяных фракций. Патент РФ №2506997, опубликован 20.02.2014.
11. Пархомчук Е.В., Окунев А.Г., Сашкина К.А., Семейкина В.С., Лысиков А.И., Деревщиков В.С. Катализатор для гидропереработки тяжелого нефтяного сырья и способ его приготовления. Патент РФ №.2527573, опубликован 10.09.2014.
12. Пархомчук Е.В., Окунев А.Г., Сашкина К.А., Семейкина В.С. Лысиков А.И., Деревщиков В.С. Способ переработки тяжелого нефтяного сырья. Патент РФ №253000, опубликован 10.10.2014.
13. Лысиков А.И., Окунев А.Г., Пархомчук Е.В., Парунин П.Д., Полухин А.В., Семейкина В.С., Сашкина К.А., Деревщиков В.С. Способ деасфальтизации и деметаллизации тяжелого нефтяного сырья. Патент № RU2610525C1 , опубликован 13 февр. 2017 г., Заявка №2015152594 от 9 дек. 2015 г. , CAN: 166:296523

СЕМЕЙКИНА Виктория Сергеевна

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ
МИКРОСФЕР ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ, АДСОРБЦИОННЫХ И
БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ**

Автореф. дисс. на соискание учёной степени кандидата химических наук.

Подписано в печать 24.07.2018. Заказ № 32. Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Отпечатано в издательском отделе Института катализа СО РАН
630090, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5