

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ СО РАН
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СО РАН
СОВЕТ НАУЧНОЙ МОЛОДЕЖИ ИППУ СО РАН
СОВЕТ НАУЧНОЙ МОЛОДЕЖИ ИК СО РАН
СОВЕТ НАУЧНОЙ МОЛОДЕЖИ СО РАН

**ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ МОЛОДЕЖНАЯ
ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ**

**ХИМИЯ ПОД ЗНАКОМ “СИГМА”
ИССЛЕДОВАНИЯ, ИННОВАЦИИ, ТЕХНОЛОГИИ**



МАТЕРИАЛЫ

Омск - 2008

Программный комитет школы-конференции:

академик В.Н. Пармон, ИК СО РАН, Новосибирск (сопредседатель)
член-корр. РАН В.А. Лихолобов, ИППУ СО РАН, Омск (сопредседатель)
д.х.н. В.И. Бухтияров, ИК СО РАН, Новосибирск
д.х.н. В.И. Симагина, ИК СО РАН, Новосибирск
д.х.н. В.П. Исупов, ИХТТИМ СО РАН, Новосибирск
д.х.н. Н.Ф. Уваров, ИХТТИМ СО РАН, Новосибирск
д.х.н. В.А. Собянин, НГУ, Новосибирск
д.х.н. А.С. Белый, ИППУ СО РАН, Омск
д.х.н. П.Г. Цырульников, ИППУ СО РАН, г. Омск
д.х.н. Г.В. Плаксин, ИППУ СО РАН, г. Омск
д.х.н. А.С. Фисюк, ОмГУ, Омск
д.х.н. В.И. Вершинин, ОмГУ, Омск
к.х.н. А.В. Лавренов, ИППУ СО РАН, Омск

Организационный комитет школы-конференции:

к.х.н. Д.А. Шляпин, ИППУ СО РАН, Омск (сопредседатель)
к.х.н. А.В. Матвеев, ИК СО РАН, Новосибирск (сопредседатель)
к.х.н. Е.В. Староконь, ИК СО РАН, Новосибирск
Л.А. Белая, ИППУ СО РАН, Омск
М.О. Казаков, ИППУ СО РАН, Омск
М.А. Моисеенко, ИППУ СО РАН, Омск
Н.Н. Войтенко, ИППУ СО РАН, Омск
А.В. Веселовская, ИППУ СО РАН, Омск
А.А. Слептерев, ИППУ СО РАН, Омск
П.Л. Липин, ИППУ СО РАН, Омск
Д.В. Голинский, ИППУ СО РАН, Омск
Т.Н. Афонасенко, ИППУ СО РАН, Омск

Секретариат школы-конференции:

О.В. Протасова, ИППУ СО РАН, Омск

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ И КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

<u>Белый А.С.</u> <i>Современные технологии производства высокооктановых моторных топлив</i>	10
<u>Ведагин А.А., Носков А.С.</u> <i>Мембранные и мембранно-каталитические технологии</i>	11
<u>Вершинин В.И.</u> <i>Оценка надежности результатов в качественном анализе объектов сложного состава</i>	12
<u>Доронин В.П.</u> <i>Химический дизайн катализаторов крекинга и основы технологии их производства</i>	12
<u>Дроздов В.А.</u> <i>Адсорбционно-структурные исследования молекулярно-ситовых материалов на основе углерода и цеолитов</i>	15
<u>Исупов В.П.</u> <i>Нанореакторы на основе слоистых двойных гидроксидов</i>	17
<u>Климов О.В.</u> <i>Биметаллические Co(Ni)-Мо комплексные соединения: стартовый материал для приготовления высокоактивных катализаторов гидроочистки</i>	18
<u>Лавренов А.В.</u> <i>Катализаторы на основе анион-модифицированных оксидов металлов для получения экологически чистых компонентов моторных топлив</i>	20
<u>Мишаков И.В., Ведагин А.А., Носков А.С.</u> <i>Применение гравиметрических методов для исследования каталитических и адсорбционных процессов</i>	23
<u>Плаксин Г.В.</u> <i>Озерные сапропели: химический состав, переработка и использование</i>	24
<u>Полецук Л.С.</u> <i>Стратегия использования продуктов интеллектуальной собственности в коммерческой деятельности</i>	25
<u>Уваров Н.Ф.</u> <i>Особенности ионного переноса в наноструктурных материалах</i>	27
<u>Фисюк А.С.</u> <i>Особенности реакций внутримолекулярного замыкания цикла</i>	29
<u>Цыбуля С.В.</u> <i>Наноструктура как один из структурных механизмов стабилизации неравновесных состояний</i>	29
<u>Цырульников П.Г.</u> <i>Поверхностный самораспространяющийся термосинтез (ПСТ) нанесённых катализаторов</i>	30

ДОКЛАДЫ УЧАСТНИКОВ

<u>Абрамов П.А., Адонин С.А.</u> <i>Новые халькогенидные кластеры Mo и W – предшественники каталитических систем</i>	34
<u>Аникеева И.В., Раздьяконова Г.И.</u> <i>Изучение динамики сорбции макромолекул полимеров из растворов толуола пористым дисперсным углеродом</i>	36
<u>Арабаджи Н.В., Бурдуков А.Б., Матвеева А.Г., Стась Д.В.</u> <i>Разработка подхода для детектирования короткоживущих частиц неорганической химии методом МАРИ-спектроскопии</i>	37
<u>Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Дроздов В.А.</u> <i>Исследование структуры оксидной пленки и анализ поверхностных слоев активированного алюминия</i>	38
<u>Афанасьев Д.С., Ларина Т.В., Сукнев А.П.</u> <i>Исследование катализаторов Ag/SiO₂ методом ЭСДО</i>	40
<u>Байрачная Т.Н., Ведь М.В., Штефан В.В., Сахненко Н.Д.</u> <i>Новый подход к электролитическому осаждению функциональных покрытий сплавами Co-W и Ni-W</i>	42
<u>Бакланова И.В., Красильников В.Н., Переляева Л.А., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю.</u> <i>Синтез и исследование неорганических материалов на основе октаванадатов M₂V₈O₂₁ (M=K, Tl)</i>	44
<u>Баранов Д.С.</u> <i>Новые каталитические системы в реакции кросс-сочетания Соногаширы</i>	47
<u>Ведагин А.А., Бармасова Л.В., Володин А.М., Мишаков И.В.</u> <i>Исследование родийсодержащих катализаторов в тестовой реакции гидрогенолиза этана</i>	48

<u>Белая Л.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И.</u> <i>Влияние матрицы на поведение цеолита ZSM-5 в гидротермальных условиях</i>	49
<u>Бельская Л.В., Голованова О.А., Пальчик Н.А.</u> <i>Микроэлементный состав слюнных камней как индикатор экологического состояния окружающей среды</i>	51
<u>Бубённых С.В., Курамшина Е.А., Григорьева Н.Г.</u> <i>Исследование содимеризации стирола и α-метилстирола в присутствии цеолитных катализаторов</i>	53
<u>Булавченко О.А.</u> <i>Структурные превращения нанокристаллического оксида кобальта при восстановлении</i>	54
<u>Булчевский Е.А., Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А.</u> <i>Модифицирование свойств алюмообратного катализатора превращений бутенов добавками оксида циркония</i>	56
<u>Быкова М.В.</u> <i>Исследование кинетики фотолиза бензальдегида, промежуточного продукта окисления ароматических углеводородов в загрязненной атмосфере</i>	58
<u>Ванаг С.В., Загоруйко А.Н., Симонова Л.Г., Бальжинимаев Б.С.</u> <i>Стекловолоконистые катализаторы окисления диоксида серы для кондиционирования дымовых газов ТЭЦ</i>	60
<u>Веселовская А.В., Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А.</u> <i>Особенности адсорбции белка альбумина на образцах углеродного сорбента</i>	62
<u>Веселовская Ж.В.</u> <i>Нанокompозитные сорбенты аммиака на основе хлорида бария: структура, свойства, применение</i>	64
<u>Низова И.А., Шалунова К.Е., Вигоров А.Ю., Садретдинова Л.Ш., Гришаков А.Н., Ежикова М.А., Кодесс М.И., Ганебных И.Н., Краснов В.П.</u> <i>Синтез стереоизомеров 4-аминозамещенных пролинов</i>	66
<u>Воденников А.Н.</u> <i>Новый углерод-минеральный материал для задач разделения газов методом короткоциклового, безнагревной адсорбции</i>	68
<u>Волосников А.Д., Иванцова Г.В.</u> <i>Применение метода кулонометрического титрования для оценки интегральной антиоксидантной способности растительных объектов</i>	70
<u>Выходцев А.В., Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д.</u> <i>Компьютерное моделирование процесса изомеризации углеводородов пентан-гексановой фракции</i>	72
<u>Говди А.И.</u> <i>Алкилипроизводные пентациклических тритерпеноидов</i>	75
<u>Голинский Д.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Белый А.С.</u> <i>Исследование влияния природы активных центров на активность и селективность реакций совместного превращения бутана и C_{5+} алканов</i>	76
<u>Голуб А.Я., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г.</u> <i>Сорбция платины (IV), кобальта (II) и никеля (II) немодифицированным полисилоксаном</i>	78
<u>Горбунов В.А., Фелелов В.Ф.</u> <i>Изучение монослойной адсорбции сложных молекул с различной ориентацией в адсорбционном слое: метод Монте-Карло</i>	81
<u>Грекова А.Д., Гордеева Л.Г.</u> <i>Трёхкомпонентные нанокompозитные сорбенты метанола на основе галогенидов лития</i>	83
<u>Григорьев И.В., Чиркова О.А., Бакланова О.Н., Пьянова Л.Г., Веселовская А.В., Лихолобов В.А.</u> <i>Модифицирование углеродных сорбентов азот- и кислородсодержащими группами путем нанесения мономеров с их последующей полимеризации</i>	84
<u>Гринько А.А., Кривонос О.И., Плаксин Г.В., Нурмухаметова К.А.</u> <i>К вопросу о применении сверхкритических флюидов с целью извлечения БАВ из SAUSSUREA (Amara)</i>	86
<u>Гуляев Р.В., Славинская Е.М., Данилова И.Г., Зайковский В.И., Амосов Ю.И., Боронин А.И.</u> <i>Исследование взаимодействия палладия и оксида церия в Pd/CeO₂ катализаторах полного окисления СО</i>	88
<u>Гынгазова М.С., Абрамин А.Л., Иванчина Э.Д.</u> <i>Применение метода математического моделирование для контроля и прогнозирования процесса каталитического риформинга бензинов в реакторах с непрерывной регенерацией катализатора</i>	90
<u>Давыдова М.П.</u> <i>Синтез аналогов комбрестатина А-4</i>	92
<u>Дмитриев К.И., Шопин В.М.</u> <i>Исследования особенностей коагуляции аэрозоля дисперсного углерода</i>	94

<u>Дребушак И.В.</u> <i>Кватново-химическое исследование водородной связи в соединении $[H(Ph_3PO)_2][Re_6S_6Br_3]$</i>	96
Досумов К., <u>Дуйсенбаева А.Т.</u> , Жексенбаева З.Т., Умбеткалиев А.К. <i>Глубокое окисление толуола на никель-медно-хромовом катализаторе</i>	97
<u>Еделева М.В.</u> , Кириллюк И.А., Багрянская Е.Г. <i>Использование новых нитроксильных радикалов в качестве медиаторов «живой» контролируемой радикальной полимеризации гидрофильных мономеров в воде</i>	99
<u>Елецкий П.М.</u> , Яковлев В.А., Пармон В.Н. <i>Получение и исследование микро- и мезопористых углеродных материалов из высокозольной биомассы</i>	100
Досумов К., <u>Ергазиева Г.Е.</u> , Умбеткалиев А.К., Латыпов И.Ф. <i>Исследование ванадийсодержащих катализаторов методом ЭПР</i>	102
<u>Зарубина В.И.</u> , Харламова Т.С., Павлова С.Н., Садыков В.А. <i>Синтез и исследование оксидных нанокмполитов со смешанной кислород-электронной проводимостью</i>	104
Леванова Е.П., <u>Земирова И.А.</u> , Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Сухомазова Э.Н., Корчевин Н.А. <i>Кислородсодержащие селенолы – новые лиганды для комплексообразования и реагенты для органического синтеза</i>	105
<u>Ильина А.А.</u> , Маслов С.Г., Юдина Н.В. <i>Получение и исследование буровых растворов на основе торфа</i>	107
<u>Ильина Е.В.</u> , Мишаков И.В., Ведягин А.А. <i>Автоклавный синтез нанокристаллических VO_x/MgO систем для деструктивной сорбции фреонов</i>	109
<u>Ильина Е.В.</u> , Мишаков И.В., Ведягин А.А. <i>Окислительное дегидрирование пропана на аэрогельных VO_x/MgO системах</i>	110
<u>Иост К.Н.</u> , Темерев В.Л., Цырульников П.Г. <i>Исследование адсорбции толуола на модифицированном металлами графитоподобном углеродном материале «Сибунит»</i>	111
<u>Казаков М.О.</u> , Лавренев А.В., Чумаченко Ю.А. <i>Совместное превращение гексана и бензола на сульфатированном диоксиде циркония, модифицированном соединениями никеля и рения</i>	113
<u>Калинина В.Ю.</u> , Удрас И.Е., Белый А.С. <i>Изучение влияния условий приготовления γ-оксида алюминия в качестве носителя катализаторов риформинга на его физико-химические свойства</i>	115
Стась Д.В., <u>Кальный Д.Б.</u> <i>Зависимость ширины сигнала MARY-спектра от концентрации пиперидина в системе растворитель-акцептор электронов</i>	116
<u>Кардаш Т.Ю.</u> , Плясова Л.М., Бондарева В.М., Андрушкевич Т.В. <i>Формирование структуры активного компонента V-Mo-Nb-O катализаторов селективного окисления этана при термообработке</i>	117
<u>Кациель А.Л.</u> , Фисюк А.С. <i>Синтез и изучение свойств производных 4н-тиено[3,2-с]хромена и 4,5-дигидротиено[3,2-с]хинолина</i>	119
<u>Кибис Л.С.</u> , Пажетнов Е.М., Боронин А.И. <i>Исследование окисленных наночастиц серебра методом фотоэлектронной спектроскопии</i>	122
<u>Ким О.К.</u> , Закарина Н.А., Волкова Л.Д. <i>Влияние количества Fe и W на фотокаталитическую активность природного сланца в реакции разложения сероводорода</i>	124
<u>Кириченко Е.Н.</u> , Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А. <i>Использование хроматографических методов для исследования закономерностей сульфидирования Co(Ni)Mo катализаторов глубокой гидроочистки</i>	126
<u>Коваленко Т.А.</u> , Кривонос О.И., Адеева Л.Н., Плаксин Г.В. <i>Групповой и минеральный состав сапропеля озера Жилой Рям</i>	128
<u>Кожевникова Н.С.</u> , Якубова Т.В., Урицкая А.А. <i>Условия образования сульфида ртути (II) HgS из водных растворов тиосульфата натрия</i>	130
Леванова Е.П., <u>Колесников А.В.</u> , Грабельных В.А., Сухомазова Э.Н., Елаев А.В., Вакульская Т.И., Руссавская Н.В., Корчевин Н.А. <i>Новые теллурсодержащие полимеры: синтез, строение, электрофизические свойства</i>	132
<u>Раздяконова Г.И.</u> , <u>Кохановская О.А.</u> <i>Исследование кинетики сорбции водорастворимых полимеров гранулированным дисперсным углеродом в неподвижном слое</i>	133
<u>Кривобоков И.М.</u> <i>Исследование транспортных свойств композитных мембран на основе нафiona</i>	134

<u>Кривонос О.И., Плаксин Г.В.</u> <i>Химический состав продуктов экстракции сапропелей сверхкритическим CO₂</i>	135
<u>Лемешева С.А., Голованова О.А., Гордилов Р.В.</u> <i>Характеристика кристалличности костного апатита по данным ИК-спектроскопии</i>	137
<u>Липин П.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П.</u> <i>Превращения индивидуальных углеводов на катализаторах глубокого каталитического крекинга</i>	139
<u>Лопаткин Е.В., Лефедова О.В.</u> <i>Синтез хлоранилинов из нитрохлорбензолов на скелетном никеле</i>	142
<u>Борбат В.Ф., Адеева Л.Н., Лукиша Т.В.</u> <i>Изучение механизма сорбции скандия хелатной смолой Purolite S-957</i>	143
<u>Лысова А.А.</u> <i>Исследование процесса приготовления катализаторов Co/γ-Al₂O₃ методами ЯМР томографии и УФ-ВИД спектроскопии</i>	145
<u>Лябова Я.Ю., Ведягин А.А.</u> <i>Переработка антрацитовой пыли в практически полезные материалы</i>	147
<u>Макаренко Н.В., Харченко У.В., Земнухова Л.А.</u> <i>Отходы переработки риса, гречихи и подсолнечника как ингибиторы коррозии стали в агрессивных средах</i>	148
<u>Малимбаева М.М., Закарина Н.А., Акулова Г.В.</u> <i>Pt и Pd катализаторы на цирконий содержащем монтмориллоните в реакции изомеризации n-гексана</i>	150
<u>Матвеев А.В., Саметова А.А., Каичев В.В., Просвирин И.П., Городецкий В.В. и Nieuwenhuys В.Е.</u> <i>Модифицирующее воздействие реакционной среды на каталитическую активность грани Rh(410) в реакциях окисления СО и пропилена</i>	153
<u>Мезенцева Н.В., Садыков В.А., Бунина Р.В., Аликина Г.М., Рогов В.А., Ищенко А.В., Пилипенко В.В., Боброва Л.Н., Белошапкин С.А., Росс Дж.</u> <i>Наноккомпозитные анодные материалы для среднетемпературных топливных элементов</i>	154
<u>Микенин П.Е., Ермакова А., Анিকেев В.И., Кожевников И.В., Чибиряев А.М.</u> <i>Использование сверхкритических флюидов в процессах переработки продуктов лесохимической промышленности</i>	156
<u>Шишмаков А.Б., Микушина Ю.В., Валова М.С., Корякова О.В., Петров Л.А.</u> <i>Гели диоксида титана, модифицированные порошковой целлюлозой</i>	158
<u>Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Лихолобов В.А.</u> <i>Влияние стадии сушки на закономерности формирования платиновых центров катализаторов Pt/γ-Al₂O₃</i>	159
<u>Морозова М.В., Шафигина Р.Р., Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Жуковский В.М.</u> <i>Структурные и электротранспортные особенности твердых растворов BIFEVOX</i>	162
<u>Мякишева М.С., Ведягин А.А.</u> <i>Влияние состава выхлопных газов на активность и дезактивацию модельных катализаторов дожигания</i>	164
<u>Налибаева А.М., Сасыкова Л.Р., Досумов К.Д., Гильмундинов Ш.А.</u> <i>Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта</i>	165
<u>Нилов Д.Ю., Гребешков В.В., Смоляков В.М.</u> <i>Аддитивные схемы расчета свойств в рядах гетероцепных соединений на основе характеристических полиномов матрицы смежности молекулярных графов</i>	167
<u>Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.</u> <i>Графовая модель прогнозирования свойств алканов в третьем приближении</i>	169
<u>Панасенко А.Е., Земнухова Л.А.</u> <i>Строение и оптические свойства оксогалогенидов сурьмы (III)</i>	172
<u>Пашигрева А.В., Кириченко Е.Н., Кашкин В.Н., Бухтиярова Г.А.</u> <i>Возможности метода газовой хроматографии с атомно-эмиссионным детектированием для разработки и эксплуатации катализаторов глубокой гидроочистки дизельных фракций</i>	173
<u>Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Климов О.В.</u> <i>Влияние условий синтеза, сушки и сульфидирования на свойства катализаторов гидроочистки, приготовленных с использованием биметаллических Co-Mo комплексных соединений</i>	175
<u>Поздняков И.П., Глебов Е.М., Гривин В.П., Плюснин В.Ф., Бажин Н.М., Джанг Ч., Фенг В., Наншенг Д.</u> <i>Экологическая фотохимия комплексов трехвалентного железа</i>	177
<u>Попов А.В., Розенцвейг Г.Н., Розенцвейг И.Б.</u> <i>Аренсульфонилимины полихлоральдегидов в реакции с адмантаном</i>	179

<u>Портнова А.В., Вольхин В.В.</u> <i>Влияние общей концентрации меди в почве на содержание её подвижных биодоступных форм</i>	181
<u>Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П.</u> <i>Добавки к катализаторам крекинга для снижения содержания серы в бензиновой фракции</i>	183
<u>Примиска С., Kliche S.</u> <i>Экспериментальное исследование процессов денитрации дымовых газов на цеолитах</i>	185
<u>Приходько С.А., Адонин Н.Ю., Пармон В.Н.</u> <i>Разработка новых синтетических подходов получения частично фторированных ароматических аминов</i>	187
<u>Протасова О.В., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.</u> <i>Влияние модифицирования сульфатированного диоксида циркония оксидами металлов III – VIII групп на процесс каталитической олигомеризации этилена</i>	189
<u>Разумкова И.А., Кириченко А.А.</u> <i>Прогноз и эксперимент фазовых равновесий в системе $Cu_2S - Sc_2S_3$</i>	191
<u>Микенин П.Е., Рожков К.В., Загоруйко А.Н., Паукштис Е.А., Бальжинимаяев Б.С.</u> <i>Исследование селективного гидрирования углеводородов ацетиленового ряда на основе стекловолокнистых катализаторов нового поколения</i>	193
<u>Сарсенова Р.О.</u> <i>Производство бензола, толуола и стирола на Mo- и Zr-содержащих катализаторах</i>	194
<u>Селезнев А.С., Еранкин С.В., Меньшиков С.Ю., Хохлов С.Л., Петров Л.А.</u> <i>Синтез, изучение текстурных характеристик и каталитических свойств образцов, содержащих металлы на углеродных и оксидных носителях</i>	197
<u>Бердникова П.В., Тузиков Ф.В., Селиванова Н.В., Тузикова Н.А., Пай З.П.</u> <i>Каталитические системы для окисления органических соединений пероксидом водорода</i>	198
<u>Семионова Е.В., Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Чесалов Ю.А., Каичев В.В., Рогов В.А., Пармон В.Н.</u> <i>Газофазное окисление формальдегида в муравьиную кислоту на оксидном V/Ti катализаторе: активный компонент и кинетика реакции</i>	200
<u>Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К.</u> <i>Модифицирующее действие белого фосфора на свойства палладиевых катализаторов гидрирования</i>	202
<u>Смирнова М.Ю., Уржунцев Г.А., Токтарев А.В., Кихтянин О.В., Аюпов А.Б., Ечевский Г.В.</u> <i>Влияние кислотных свойств на активность сульфатированных оксидов алюминия и циркония в реакциях алкилирования изобутана бутиленами и изомеризации легких углеводородов</i>	203
<u>Соколов Д.В., Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.</u> <i>Генерация изомеров замещения пирамидального икосаэдра I_h</i>	205
<u>Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г., Дроздов В.А., Антонова Т.В.</u> <i>Синтез нанопористого углерода дегидрохлорированием и последующей термообработкой карбоцепных хлорполимеров</i>	208
<u>Солоненко А.П., Бельская Л.В., Голованова О.А.</u> <i>Моделирование кристаллизации гидроксилалюмината в присутствии органических добавок</i>	209
<u>Староконь Е.В., Дубков К.А., Паукштис Е.А., Пирютко Л.В., Панов Г.И.</u> <i>Новая реакция анион-радикалов O с водой на поверхности FeZSM-5</i>	211
<u>Степанов А.А.</u> <i>Функционально-замещенные алкиниллаппаконитины</i>	213
<u>Степанов А.В., Высоцкая О.В.</u> <i>От растительного сырья к перспективным строительным блокам для органического синтеза</i>	214
<u>Стрельцов И.А., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Пилипенко В.М.</u> <i>Синтез нановолокнистого углеродного материала во вращающемся реакторе</i>	216
<u>Суетин Д.В., Шейн И.Р., Ивановский А.Л.</u> <i>Электронные и упругие свойства монокарбидов и мононитридов вольфрама</i>	217
<u>Губайдулина О.В., Быков М.В., Суслов Д.С.</u> <i>Катализаторы на основе катионных комплексов палладия в превращении ненасыщенных углеводородов</i>	219
<u>Темерев В.Л., Афонасенко Т.Н., Балтахинов В.П., Иост К.Н., Цырульников П.Г.</u> <i>Исследование адсорбционно - десорбционных характеристик образцов на основе ZSM-5 и β-цеолита, модифицированных Ag, для обезвреживания углеводородов при «холодном старте»</i>	221
<u>Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К.</u> <i>Формирование и свойства катализаторов гидрирования на основе бис-ацетилацетоната палладия и комплексных гидридов</i>	223

<u>Томская Л.А., Василенко П.А., Рябов В.Д.</u> <i>Оценка возможности определения попутной нефти в газоконденсате в ближней ИК-области</i>	225
<u>Трошин В.В., Шелудякова Л.А., Миронов И.В.</u> <i>ИК-спектрометрическое количественное определение воды в органических растворителях в присутствии сильных неорганических кислот</i>	227
<u>Турлыгожаева Ж.Д.</u> <i>Природный и попутный нефтяной газ как основное сырье для синтеза водородсодержащих топливных композиций</i>	229
<u>Фетисова В.А., Малахов Э.В., Ивашкина Е.Н.</u> <i>Оценка влияния технологических параметров на эффективность процесса алкилирования бензола моноолефинами методом математического моделирования</i>	231
<u>Горбунов В.А., Фефелов В.Ф.</u> <i>Модель адсорбции молекул этиленового ряда на гомогенные поверхности с возможностью образования различных поверхностных комплексов</i>	234
<u>Филиппева А.А., Раздьяконова Г.И.</u> <i>Влияние морфологии дисперсных частиц дисперсного углерода на реологические свойства его концентрированных водных суспензий</i>	235
<u>Францина Е.В., Ивашкина Е.Н.</u> <i>Выбор катализаторов дегидрирования n-парафинов с применением технологической моделирующей системы</i>	238
<u>Хромова С.А., Булавченко О.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Яковлев В.А., Черепанова С.В.</u> <i>Гидродеоксигенация модельного соединения бионефти – анизол на несulfидированных никельсодержащих катализаторах</i>	240
<u>Чиркова О.А., Бакланова О.Н., Войтенко Н.Н., Муромцев И.В., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А.</u> <i>Влияние параметров «мягкого» механохимического синтеза на структурные изменения смеси гидроксокарбоната никеля, парамолибдата никеля и метавольфрамата аммония</i>	241
<u>Чопабаева Н.Н.</u> <i>Применение биосорбентов для извлечения ионов хрома (VI)</i>	243
<u>Шарова Е.С., Николайчук С.Н., Кравцов А.В.</u> <i>Компьютерный анализ эксплуатационных свойств Pt-катализаторов риформинга</i>	245
<u>Швыков Р.В., Пименов Ю.М., Островская В.М.</u> <i>Определение критериев подобия при математическом моделировании процессов, проходящих при хранении топлив</i>	247
<u>Шелпакова А.С., Корягина А.Ю., Масыкова Е.Н.</u> <i>Применение регрессионных методов в спектрофотометрическом анализе многокомпонентных смесей органических веществ</i>	249
<u>Шинкарев В.В., Загоруйко А.Н., Цырульников П.Г., Афонасенко Т.Н., Симонова Л.Г., Кувшинов Г.Г.</u> <i>Катализаторы селективного окисления сероводорода на основе микроволокнистых носителей</i>	251
<u>Ширяева А.А., Мишаков И.В., Ведягин А.А., Стрельцов И.А.</u> <i>Получение углеродных структур перистой морфологии из хлоруглеводородов</i>	253
<u>Шишкина О.О., Вальдт Е.И.</u> <i>Выбор оптимальных условий ультразвукового перевода металлов из нефтепродуктов в водную фазу</i>	255
<u>Ведягин А.А., Мишаков И.В., Шкурин А.В.</u> <i>Синтез карбида кремния из техногенных отходов</i>	256
<u>Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н., Колупаев А.В.</u> <i>Разработка системы контроля катализаторов гидрирования на основе учета реакционной способности углеводородов</i>	257
<u>Варенцов В.К., Юсин С.И., Варенцова В.И.</u> <i>Углеродные волокнистые материалы с различным профилем электропроводности в процессе электроосаждения металлов</i>	259
<u>Юткин М.П.</u> <i>Пористые камфораты цинка с модулируемыми размерами пор</i>	261
<u>Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Буланова С.Б., Галкин К.Н., Друсова С.Б., Супонина А.П.</u> <i>Синтез, структура и оптические свойства моносиликатов кальция</i>	263

ПЛЕНАРНЫЕ И КЛЮЧЕВЫЕ ЛЕКЦИИ

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООКТАНОВЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

Россия, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: belyi@ihcp1.oscsbras.ru

Разработаны новые каталитические технологии производства высокооктановых компонентов моторных топлив путем совместной переработки C_3 - C_4 алканов и бензиновых фракций. В основе разработки лежит термодинамический анализ, который показал, что в условиях совместной переработки превращение C_3 – C_4 алканов в C_{5+} изопарафиновые и ароматические углеводороды возможно при температурах менее $480^{\circ}C$. Проведенные экспериментальные исследования данных реакций позволили разработать ряд вариантов процесса Биформинг.

В варианте процесса Биформинг – 2 в системе реакторов риформинга переработке подвергают смесь бензиновой фракции и «головки» стабилизации риформата, путем рецикла последней на смешение с гидрогенизатором. Процесс обеспечивает при переработке 100% масс. бензина и 5,0% масс. фракции C_3 - C_4 (всего 105% масс) получение: $H_2 = 2,5\%$, C_1 - $C_2 = 6,5\%$, C_3 - $C_4 = 4,0\%$, биформата с ИОЧ 96 пунктов = 92,0% масс.

В варианте процесса Биформинг – 1 в переработку дополнительно подают C_3 – C_4 фракцию, выделенную из водородсодержащего газа риформинга в блоке каталитического разделения водорода и углеводородных газов. При переработке 100% масс. бензина и 8,0% масс. фракции C_3 - C_4 процесс обеспечивает получение: $H_2 = 3,0\%$, C_1 - $C_2 = 7,0\%$, биформата с ИОЧ 96 пунктов = 98,0% масс.

В варианте процесса Экоформинг решена проблема разделения водорода и C_1 - C_4 углеводородных газов с рециклом последних в переработку путем гидрирования чисти высокооктанового риформата в блоке каталитического гидрирования. ВСГ смешивают с высокооктановым биформатом и направляют в реактор, где в присутствии катализатора гидрирования ароматические углеводороды превращаются в шестичленные нафтены. Обогащенный C_3 – C_4 ВСГ рециркулируют на смешение с гидрогенизатором, а продукты гидрирования используют в качестве экологически чистых компонентов автотоплив. Процесс обеспечивает получение высокооктанового компонента с ИОЧ не менее 93 пункта с выходом 95-96% масс. на сырье с содержанием ароматических углеводородов не более 42% масс.

Данные технологии апробированы на демонстрационных пилотных установках с объемом реакторов 0,1 дм³ и производительностью 3,0 дм³/сутки.

Процесс Биформинг – 2 апробирован в промышленном масштабе на установке риформинга Л-35-11/300.

МЕМБРАННЫЕ И МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Ведягин А.А.^{1,2}, Носков А.С.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5

²*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: vedyagin@catalysis.ru

В химической инженерии наиболее важными и, как правило, наиболее дорогостоящими являются химический реактор и узел разделения постреакционного потока. Как экономичность процесса, так и эффективность использования природных ресурсов могут быть значительно улучшены комбинированием этих двух узлов в едином устройстве. Данный подход позволил бы получить существенный выигрыш в энергозатратах, расходовании реагентов, а также предотвратить образование побочных продуктов. Наиболее перспективным, с этой точки зрения, является использование мембранного разделения и каталитического реактора совместно в многофункциональном реакторе. До относительно недавних пор использование мембран было ограничено лишь низкотемпературными процессами с мягкими условиями проведения, причиной чему являлась ограниченная стабильность полимерных материалов. Прогресс в области неорганических материалов значительно расширил границы использования мембран, добавив высокие температуры и химически агрессивные среды. Это позволило интегрировать неорганические мембраны в каталитические реактора.

В первой части доклада будет представлен короткий обзор наиболее распространенных мембранных реакторов. Прежде всего, это использование мембраны для удаления продуктов из области протекания реакции, ограниченной термодинамическим равновесием, что позволяет увеличить степень превращения исходных реагентов по сравнению с традиционным реактором с неподвижным слоем катализатора. Второй направление в использовании мембран – это распределение потока реагентов равномерно по всему объему реактора. В-третьих – мембраны могут быть использованы для управления способом контакта реагентов.

Вторая часть доклада будет посвящена оценке современного состояния мембранных технологий. Несмотря на достижения последних лет, много проблем и трудностей по-прежнему препятствуют крупномасштабному внедрению каталитических мембранных реакторов. Некоторые из них технического характера, другие экономического.

В заключительной части доклада будут приведены примеры некоторых направлений использования мембранно-каталитических технологий в современных исследованиях. Основное внимание будет сосредоточено на неорганических мембранах, стабильных в агрессивных средах и/или при повышенных температурах.

ОЦЕНКА НАДЕЖНОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ В КАЧЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ОБЪЕКТОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

Вершинин В.И.

Омский государственный университет им. Ф.М.Достоевского

644077, Россия, Омск, пр. Мира, 55а

E-mail: vershin@univer.omsk.su

Методики качественного анализа (КА) должны иметь обоснованные количественные оценки достоверности результатов. Это особенно важно при изучении объектов сложного состава (нефтепродукты, катализаторы и т.п.). Проблема количественной оценки надежности результатов КА поставлена Н.П. Комарем в 1955 г., ее актуальность возросла с появлением тест-методов и систем компьютерной идентификации, по этой тематике созданы международные исследовательские группы и выработаны первые нормативные документы. Развитие метрологических аспектов качественного анализа идет в рамках концепции неопределенностей. При обнаружении в пробе компонента X надо рассчитать обе составляющие общей неопределенности - вероятность ложной идентификации X и вероятность необнаружения присутствующего X при повторном проведении испытания. В конце XX в. сложились два дополняющих друг друга подхода к оценке неопределенности результатов КА: 1) *статистические оценки*, вычисляемые по результатам анализа множества образцов с известным составом; 2) *априорные оценки*, вычисляемые путем суммирования элементарных неопределенностей исходных измерений. В докладе сопоставляются принципы, ограничения, преимущества обоих подходов, а также способы применения соответствующих оценок. Статистические оценки разработаны лучше и пригодны для аттестации любых методик КА. Но для оценки надежности методики КА

требуется проанализировать сотни образцов известного состава, поэтому статистический подход не всегда возможен. Сегодня его широко применяют лишь в клинической медицине и токсикологии.

Более детально в докладе рассмотрена методология априорных оценок. Их преимущества проявляются при оптимизации методик инструментального анализа. Множество контрольных анализов не требуется. Применимость априорных оценок в любом методе анализа ограничена рамками модели, выделяющей факторы, которые приводят к идентификационным ошибкам. Алгоритмы расчета обеих составляющих неопределенности специфичны для каждого аналитического метода, они должны учитывать точность исходных измерений, предполагаемый состав пробы, число и селективность идентификационных признаков, и т.п. Результат расчета зависит от условий проведения анализа и от концентрации X. Таким способом можно заранее выбрать критерии, обеспечивающие требуемый уровень достоверности опознания компонентов. Как показано в докладе, применение априорных оценок приводит к улучшению результатов компьютеризированного хроматографического и спектрального анализа объектов сложного состава. В докладе приведены примеры, относящиеся к качественному анализу бензинов (метод ГЖХ), экстрактов технического углерода (метод низкотемпературной люминесценции) и почв (атомно-эмиссионный спектральный анализ). Соответствующие исследования выполнены в разные годы на кафедре аналитической химии ОмГУ. Во всех случаях удалось надежно идентифицировать индивидуальные вещества на фоне громадного избытка других компонентов пробы.

ХИМИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА И ОСНОВЫ ТЕХНОЛОГИИ ИХ ПРОИЗВОДСТВА

Доронин В.П.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

Россия, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

Каталитический крекинг предназначен для получения из тяжелого нефтяного сырья высокого выхода бензина и легких олефинов $C_2 - C_4$ как сырья для нефтехимии.

Конструирование такого катализатора состоит в обосновании химического состава и строения его компонентов для осуществления последовательных превращений тяжелых

углеводородов путем первичного крекинга на матрице селективного крекинга на цеолите типа Y.

Углеводородный состав реального сырья крекинга (вакуумный газойль) представлен всеми классами углеводородов с числом атомов углерода от 20 до 50 и выше. Считается, что средняя молекула сырья крекинга содержит 28-30 атомов углерода. Для получения бензина и легких олефинов необходимо осуществить в среднем 3-4 разрыва C-C связей в исходных углеводородах. Причем, учитывая большой размер исходных углеводородов и малый размер входных окон цеолитов Y, становится очевидным, что первичный крекинг должен быть осуществлен на матрице катализатора. При этом матрица должна обладать кислотными свойствами для обеспечения первичного крекинга. В работе изложены вопросы формирования пористой структуры и кислотных свойств матрицы.

Механизм каталитического крекинга является карбоний – ионным, при котором активация углеводородов различного класса может проходить как на брэнстедовских, так и на льюисовских кислотных центрах.

Первичный крекинг на матрице должен происходить в основном на сильных льюисовских кислотных центрах, а вторичный крекинг будет осуществляться на сильных брэнстедовских центрах цеолита Y.

Важную роль в процессе каталитического крекинга играет реакция перераспределения водорода. Данная реакция в значительной степени формирует химический состав бензина и его октановые характеристики, а также состав легких олефинов.

Известно, что высокое содержание оксидов редкоземельных элементов приводят к увеличению скорости реакции перераспределения водорода и, таким образом, для получения высокооктанового бензина и высокого содержания олефинов в газе, их содержание в цеолитах должно быть минимальным.

Формирование сильных льюисовских центров на матрице осуществляется включением в ее состав оксида алюминия и аморфного алюмосиликата, в которых имеются поверхностные атомы алюминия с неполной координацией по кислороду.

Создание сильных брэнстедовских центров в цеолитах осуществляется глубоким ионным обменом катионов натрия на катионы аммония и редкоземельных элементов, при минимальном остаточном содержании катионов натрия.

Уменьшение роли реакции перераспределения водорода на цеолите Y достигается за счет его деалюминирования до высокого решеточного кремнеземного модуля – не менее 10. При этом на внешней поверхности кристаллов цеолита формируется алюминий-оксидная фаза, обладающая сильной льюисовской активностью, что также способствует первичному крекингу тяжелых углеводородов.

Показано, что высокая селективность образования бензина реализуется при сбалансированной активности матрицы и цеолита.

В настоящее время более 40 % установок каталитического крекинга нефтеперерабатывающих заводов используют тяжелое сырье. Переработка тяжелого сырья на установке каталитического крекинга влечет за собой ряд технологических проблем:

1. Высокую степень отравления катализаторов металлами, которые промотируют нежелательные реакции дегидрогенизации, увеличивающие образование кокса и водорода.

2. Высокие температуры в регенераторе связанные с высокой коксуемостью сырья и уменьшение при этом кристалличности цеолитного компонента катализатора.

В работе также будут освещены вопросы, каким образом можно реализовать в технологии теоретические предпосылки для получения катализатора с максимальным отбором бензина.

АДСОРБЦИОННО-СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И ЦЕОЛИТОВ

Дроздов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

Омский региональный центр коллективного пользования СО РАН

644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: drozdov@ihcp1.oscsbras.ru

В работе рассмотрены особенности адсорбционно-структурного исследования молекулярных сит разного типа: цеолитов, имеющих упорядоченную кристаллическую структуру и углеродных материалов, характеризующихся однородной пористостью. Литературные данные по адсорбции и рентгеноструктурным исследованиям высокоразвитых микропористых углеродных и цеолитных систем показывают, что микропоры образуют систему полостей различной геометрии, соединенных между собой транспортными каналами или окнами [1, 2]. В таких материалах эффективные размеры микропор (диаметр или ширина < 2 нм) соизмеримы с эффективными размерами большинства сорбируемых молекул. В работе на различных примерах продемонстрировано, что состояние и свойства адсорбированного вещества в микропорах существенно меняется по сравнению с объемной фазой [3]. Это является следствием резкого возрастания адсорбционного потенциала из-за

наложения адсорбционных полей стенок пор в системе адсорбент-адсорбат. Во многих случаях потенциальные барьеры на входах в полости экранируют влияние равновесной газовой среды и создают высокие энергии активации адсорбции, что приводит к активированной диффузии различных молекул внутрь кристаллитов [3]. Применительно к анализу пористой структуры таких материалов и получению более общей и достоверной информации из данных адсорбционных изотерм азота, аргона, диоксида углерода, бензола и др. необходимо использовать молекулярные подходы, среди которых выделяются методы Монте-Карло и нелокальной теории функционала плотности [4, 5].

Молекулярно-ситовое действие исследуемых материалов можно классифицировать по следующим эффектам: стерический (полный) ситовой эффект, термодинамический и кинетический (частичные) эффекты. В работе представлены результаты исследований микропористости, структуры и ситовых свойств конкретных каталитических и адсорбционных систем:

1. Рассмотрено применение адсорбционных методов для изучения эффекта возможной блокировки кластерами вводимой платины каналов цеолита L (1D-структура), морденита (2D-структура) и цеолита Y (3D-структура) в каталитической системе платина/цеолит.

2. Обобщены результаты определения микропористости и кристалличности цеолитов различного типа (Y, ZSM), а также цеолитсодержащих катализаторов крекинга на их основе методами адсорбции и рентгеноструктурного анализа. Показано, что при исследовании ультрамикропористых (размер пор менее 0.7 нм) материалов объем микропор, определенный по адсорбции азота при 77К, может быть занижен из-за диффузионных осложнений. Для достижения корректных результатов необходимо дополнительно использовать адсорбцию диоксида углерода при 273К, или других молекул-зондов, например, метана при высоких давлениях. Сопоставлены адсорбционные удельные объемы микропор и рассчитанные из рентгеноструктурных данных.

3. Проведен анализ влияния различных технологических параметров на формирование однородной микротекстуры и разделительной способности в процессах N_2-O_2 и He- CH_4 сепарации углеродных молекулярных сит, полученных из скорлупы кедрового и маньчжурского орехов, а также на основе гидролизного лигнина [6].

4. Представлен новый подход к синтезу ассортимента микропористых углеродных материалов на основе организованных структур - мезопористых углеродных блоков [7]. Определяющим процессом является нанесение на блок мономера с его последующей полимеризацией и карбонизацией. Карбонизация синтезированного на блоке полимера протекает в крупных порах с размерами 30-90 нм, выполняющих роль «нанореакторов», а в материале формируется упорядоченная мезопористая структура с размерами пор 3.5-4.0 нм.

Микропористое пространство синтезированных углеродных адсорбционных мембран образовано группами пор с размерами 0.4-0.6 нм, 0.7-0.9 нм, 1.1-1.3 нм. Варьируя соотношение этих пор, можно регулировать ситовые свойства мембран по отношению к избирательному извлечению и накоплению оксидов углерода, метана, бензола, фенолов и др.

Литература:

- [1] Д. Брэк. Цеолитовые молекулярные сита. Мир. Москва. 1976. 781С.
- [2] В.Б. Фенелонов. Пористый углерод. Новосибирск. ИК СО РАН. 1995. 513С.
- [3] А.А. Фомкин. В сб.: Материалы XII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. 21-25 апреля 2008г. Москва-Клязьма. С.5.
- [4] Е.А. Ustinov, V.B. Fenelonov // Carbon. 2006. V.44. P.653-663.
- [5] D.K. Efremov, V.A. Drozdov // Химия в интересах устойчивого развития. 2006. Т.14. №6. С. 565- 569.
- [6] Г.К. Плаксин, О.Н. Бакланова, В.А. Дроздов // Всесоюзный Химический журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. Т.XLVIII. 2004. С. 89-94.
- [7] В.А. Дроздов, О.Н. Бакланова, В.А. Лихолобов, О.А. Чиркова, Т.И. Гуляева В сб.: Материалы XII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. 21-25 апреля 2008г. Москва-Клязьма. С.43.

НАНОРЕАКТОРЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ

Исупов В.П.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

630128, Новосибирск, ул.Кутателадзе, 18

E-mail: isupov@solid.nsc.ru

Слоистые двойные гидроксиды – большая группа соединений с химической формулой $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(X^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, где в качестве M^{2+} могут выступать Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} и другие двухзарядные катионы металлов, а в качестве M^{3+} – Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} и др. Помимо этого СДГ образуют катионы Li^+ в сочетании с Al^{3+} , формируя $[LiAl_2(OH)_6]_n(X^{n-}) \cdot mH_2O$. В качестве аниона X^{n-} могут выступать практически любые органические или неорганические анионы или анионные комплексы. Структура СДГ состоит из положительно заряженных металл-гидроксидных слоев состава $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}$ или $[LiAl_2(OH)_6]^+$ и анионов,

находящихся в межслоевом пространстве. Эти слои представляют собой гексагональную плотнейшую упаковку из гидроксид-ионов, окта-пустоты которой заняты ионами металлов.

Толщина металл-гидроксидного слоя близка к 5 Å. Расстояние между слоями определяется размерами анионов и варьируется в широких пределах от 3 Å до 50 Å. Резкое различие химических свойств металл-гидроксидных слоев и межслоевых анионов позволяет рассматривать эти соединения как нанореакторы, в которых металл-гидроксидные слои выступают в качестве стенок нанореакторов. Химические реакции в нанореакторах могут быть условно разбиты на две группы.

Первая группа включает в себя реакции, при которых металлгидроксидные слои сохраняют свою целостность после химических превращения межслоевых молекул. Рассмотрены примеры таких реакций, в том числе: полимеризации и поликонденсации органических молекул, фотохимических превращений неорганических комплексов и органических молекул, окисления анионов непредельных кислот и процессов образования комплексов металлов. Проанализированы факторы, влияющие на реакционную способность межслоевых молекул в нанореакторах.

Вторая группа включает в себя процессы, в которых превращения межслоевых молекул сопровождаются изменениями состава и структуры стенок нанореакторов. В качестве примера рассмотрен процесс образования металлических наночастиц при термическом разложении СДГ, интеркалированных комплексонатами металлов.

БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ Co(Ni)-Mo КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: СТАРТОВЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОАКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Климов О.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5

E-mail: klm@catalysis.ru

В последние годы появляются сообщения, в которых описываются методы приготовления катализаторов, позволяющих при достаточно мягких условиях проведения процесса гидроочистки получать дизельные топлива с содержанием серы 50 ppm и менее. Такие катализаторы готовят пропиткой носителя раствором, содержащим соединения Mo, Co, стабилизирующие агенты и хелатные соединения, чаще ортофосфорную или лимонную

кислоты, при этом катализаторы используют без прокаливания перед стадией сульфидирования [1]. Очевидно, в данном случае состав и строение получаемых сульфидных поверхностных соединений зависит как от условий сушки и сульфидирования, так и от состава и строения соединений, образующихся в пропиточном растворе и полученных при контакте пропиточного раствора с носителем. В связи с этим, взаимодействие компонентов пропиточного раствора требует детального изучения. Мы сообщали, что катализаторы глубокой гидроочистки дизельного топлива получают путем нанесения на поверхность Al_2O_3 биметаллических Co-Mo соединений, синтезированных непосредственно в пропиточном растворе [2]. При этом в ходе промышленной наработки катализатора необходимо обеспечить сохранение структуры синтезированного в растворе соединения на стадии его нанесения на поверхность носителя и дальнейших стадиях сушки [3]. Целью настоящей работы является изучение Co(Ni)-Mo соединений, образующихся в пропиточном растворе и на поверхности Al_2O_3 при приготовлении катализаторов из соединений, содержащих различное число атомов молибдена в молекуле. Изучена возможность использования полученных катализаторов для получения малосернистого дизельного топлива, в том числе и по стандартам Евро-4 и Евро-5.

Биметаллические соединения синтезировали в растворе путем взаимодействия молибденсодержащих анионов $[Mo_2O_4(C_2O_4)_2(H_2O)_2]^{2-}$; $[Mo_3O_4(C_2O_4)_3(H_2O)_3]^{2-}$; $[Mo_4O_{11}(C_6H_5O_7)_2]^{4-}$; $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$ с катионами Co^{2+} или Ni^{2+} . Полученные соединения в составе растворов и катализаторов изучали методом ЯМР ^{95}Mo , ^{13}C , ^{17}O , ^{27}Al , ^{14}N , ^{31}P , Raman, FTIR и EXAFS спектроскопии. Использовали носитель, разработанный с нашим участием специально для гидроочистки дизельных фракций - Al_2O_3 , 285 м²/г, объем пор 0,82 см³/г, средний диаметр пор 115Å, который предварительно вакуумировали до 15 Торг и контактировали с пропиточным раствором. Катализаторы испытывали в гидроочистке прямогонной дизельной фракции, содержащей 1,05 % S. Эксперименты проводили при 3,5 МПа, T = 340-370°C, объемном расходе сырья 2 ч⁻¹, объемное отношение H₂/сырье варьировалось от 200 до 500 нм³/м³.

Описано взаимодействие в растворе исходных соединений молибдена с катионами Co^{2+} , а также взаимодействие исходных соединений молибдена и полученных биметаллических соединений с поверхностью Al_2O_3 . Установлено, что во всех изученных случаях в растворе катионы $Co^{2+}(Ni^{2+})$ координируются к молибденсодержащим анионам. Координация осуществляется либо через терминальные атомы кислорода, либо через карбоксильные или фосфатные группы. Заряд молибденсодержащих анионов позволяет синтезировать в растворе биметаллические соединения с той же стехиометрией металлов, что и в типичных катализаторах гидроочистки. Строение полученных биметаллических соединений с

карбоксилатными лигандами заметно не изменяется при их нанесении на поверхность Al_2O_3 , при этом полученные катализаторы имеют однородный поверхностный состав. В катализаторах, приготовленных из $[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$, значительная часть полученного биметаллического соединения также не меняет своей структуры при нанесении на Al_2O_3 . Полученные образцы, после сушки и сульфидирующей обработки содержат преимущественно Co(Ni)-Mo-S фазу второго типа и, как следствие, проявляют высокую активность в реакциях гидроочистки. При этом на любом из изученных катализаторов может быть получено дизельное топливо с остаточным содержанием серы менее 50 ppm.

Таким образом, показано, что в результате использования метода приготовления, основанного на синтезе в пропиточном растворе биметаллических Co-Mo соединений заданной стехиометрии и строения, получены катализаторы, имеющие высокую активность в реакциях гидроочистки и пригодные для получения дизельных топлив по стандартам Евро-4 и Евро-5.

Литература:

- 1) Т. Fujikawa, Н. Kimura, К. Kiriyaма, К. Nagiуwara, *Catalysis Today*, 111 (2006) 188.
- 2) А.С. Носков, Г.А. Бухтиярова, А.С. Иванова и др. Сборник трудов 7 Международного форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты». С.-Петербург. 10-12 апреля 2007. С.Петербург 2007. С. 245.
- 3) О.В. Климов, А.В. Пашигрева, Г.А. Бухтиярова Сборник трудов 8 Международного форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты». С.-Петербург. 8-10 апреля 2008. С.Петербург 2008.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Лавренов А.В.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

Россия, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: lavr@ihcpl.oscsbras.ru

Настоящая работа посвящена обобщению имеющихся на сегодняшний день данных о методах синтеза, строения и свойствах анион-модифицированных оксидов металлов в

аспекте их использования в качестве катализаторов современных процессов для получения экологически чистых моторных топлив, отличающихся пониженными содержаниями соединений серы, ароматических углеводородов и особенно бензола.

Наибольшее применение в качестве катализаторов и компонентов катализаторов нефтепереработки и нефтехимии получили анион-модифицированный оксид алюминия, а также оксиды циркония и титана. Эффективность использования таких систем в чистом виде, а также в составе бифункциональных катализаторов различных превращений углеводородов связана с проявлениями их кислотных свойств. Большинство анион-модифицированных оксидов алюминия, циркония и титана по своим кислотным свойствам могут являться суперкислотами, значения функции Гаммета ΔH_o для галогенированных, сульфатированных, вольфрамат- и боратсодержащих оксидов лежат в пределах $-14 \div 16$. Сульфатирование в наибольшей степени развивает кислотность всех без исключения оксидов металлов и особенно диоксида циркония ($\Delta H_o = -16,1$).

Наиболее распространенным способом введения аниона-модификатора является обработка оксида или гидроксида металла растворами кислот или легко разлагающихся солей, чаще всего аммониевых. Формирование анион-модифицированных оксидов металлов происходит в результате прокаливании при температуре от 400 до 800°C. Полученные таким образом материалы, как правило, имеют одно- или многофазную кристаллическую структуру, определяемую структурой оксида металла. Содержание анионного модификатора находится в пределах от 1 до 20% (масс.). Удельная поверхность составляет от нескольких десятков до нескольких сотен м²/г. Удельное количество кислотных центров, как правило, не превышает 300–500 мкмоль/г.

Возможности простого синтеза, широкого варьирования кислотных, структурных свойств, доступность позволяют рассматривать анион-модифицированные оксиды в качестве перспективных катализаторов и компонентов катализаторов, как для традиционных, так и для самых современных процессов получения экологически чистых компонентов топлив.

Системы на основе оксида алюминия, модифицированного галогенами, включая фтор, хлор, бром широко известны как катализаторы процесса изомеризации *n*-бутенов в изобутен, являющегося сырьем для синтеза МТБЭ. На основе сульфатированного диоксида титана и фосфатсодержащего оксида алюминия могут быть получены эффективные катализаторы димеризации изобутена в триметилпентены, последующее гидрирование которых позволяет получать триметилпентановые углеводороды.

Для получения компонентов бензиновых, авиационных и дизельных топлив путем олигомеризации промышленных бутан-бутеновых фракций являются перспективными

катализаторы на основе вольфраматсодержащего оксида титана, боратсодержащего оксида алюминия, сульфатированного диоксида циркония.

Катализаторы на основе хлорированного оксида алюминия составляет основу процесса твердокислотного алкилирования изобутана бутенами Alkylene™, предлагаемого к внедрению американской фирмой UOP. Получение алкилата на сульфатированном диоксиде циркония возможно уже при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Высокоактивными и селективными катализаторами алкилирования являются системы с сульфатированным диоксидом циркония, нанесенным на поверхность оксида алюминия или силикагеля.

Анион-модифицированные оксиды, содержащие на своей поверхности дисперсные частицы платины ($\text{Pt}/\text{F}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pt}/\text{Cl}^-/\text{Al}_2\text{O}_3$), являются ярко выраженными бифункциональными катализаторами, получившими широкое распространение в промышленных процессах риформинга и изомеризации еще в 1950-60-х годах. Самые современные версии процессов гидроизомеризации углеводородов различных классов, включая циклоалканы и арены, основаны на использовании в качестве катализаторов систем $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ и $\text{Pt}/\text{WO}_x/\text{ZrO}_2$.

Уникальным решением экологических проблем эксплуатации дизельного транспорта является использование в качестве топлива алкиловых эфиров жирных кислот. Получение этих компонентов может осуществляться на сульфат-, вольфрамат- или боратсодержащем диоксиде циркония. Высокоактивным катализатором этерификации считается сульфатированный оксид олова. Путем гидрокрекинга растительного масла на сульфатированном диоксиде циркония становится возможным одновременное получение дизельных и бензиновых фракций углеводородов, не содержащих ни серы, ни ароматических соединений.

ПРИМЕНЕНИЕ ГРАВИМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ И АДсорбЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Мишаков И.В.^{1,2}, Ведягин А.А.^{1,2}, Носков А.С.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*

630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5

²*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: mishakov@catalysis.ru

Термогравиметрические методы, впервые реализованные еще в 1915 году, находят эффективное применение и в настоящее время при исследовании каталитических и адсорбционных материалов. Сущность метода термического анализа заключается в регистрации изменения массы образца в зависимости от температуры. Из трех существующих видов термогравиметрии – изотермической, квазистатической и динамической – последний наиболее распространен. В этом случае экспериментально получаемая кривая зависимости изменения массы от температуры, называемая *термогравиметрической* кривой, позволяет судить о термостабильности и составе образца в начальном состоянии, о термостабильности и составе веществ, образующихся на промежуточных стадиях процесса, а также о составе остатка, если таковой имеется.

В настоящее время существует много различных типов гравиметрических приборов. Наиболее простыми по своему устройству являются термовесы со спиральной пружиной, которые представляют собой модификацию оригинальной конструкции, предложенной Мак-Бэном и Бакром в 1926 г. В качестве примера современных приборов можно привести автоматические термовесы, в которых производятся автоматическая замена образцов и регулирование температуры по заданной программе. Также существуют устройства, в которых совмещены различные варианты термического метода анализа – эти приборы называются дериватографами – одновременно происходит запись кривой изменения массы с температурой, первой производной этой кривой и дифференциальной термоаналитической кривой. Подобные кривые необходимы при разработке новых гравиметрических методов: они дают сведения о превращениях осадка при нагревании, помогают выбирать интервал температур для высушивания или прокаливания осадка.

Импульсный микроанализатор ТЕОМ по сравнению со всеми описанными выше приборами обладает рядом существенных преимуществ. В основе работы данного прибора заложен совершенно иной физический принцип: значение массы образца высчитывается из непрерывно измеряемых амплитуды и частоты колебания реактора с образцом. Данный

подход позволяет получать высокое разрешение по массе (до $1 \cdot 10^{-6}$ грамм), высокую частоту измерений (до 0.1 сек), 100%-ный контакт реакционного потока с навеской катализатора или адсорбента, а также проводить измерения в условиях реальных объемных скоростей, применяемых на практике.

В докладе будет проведено сопоставление существующих приборов и методов гравиметрического анализа, а также будут очерчены границы применимости каждого из методов применительно к исследованию каталитических и адсорбционных процессов.

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку (грант № 06-03-32540).

ОЗЕРНЫЕ САПРОПЕЛИ: ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ, ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Плаксин Г.В.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: plaksin@ihcp1.oscsbras.ru

Сапропели — донные отложения пресноводных водоемов, достаточно широко распространен на земном шаре и давно привлекают внимание ученых и практиков как ценное органическое и органоминеральное сырье для различных отраслей экономики. Известны применения нативного сапропеля в сельском хозяйстве в качестве удобрений, животноводстве и птицеводстве в качестве кормовой добавки, строительстве и др. в качестве наполнителя, тепло-звукоизоляционного материала. К настоящему времени известно множество схем физико-химической переработки сапропелей, в результате реализации которых из органической компоненты сапропелей могут быть получены жидкие и твердые органические вещества, горючие газы и твердый углеродсодержащий продукт. Минеральная компонента сапропелей рассматривается как ценное сырье для извлечения макро- и микроэлементов.

В докладе представлены сведения об условиях образования, областях залегания, известных классификациях, данные о химическом составе, методах переработки и областях применения продукции, получаемой из сапропелей России.

Особое внимание уделено сапропелям Омской области. Приведены сведения о запасах, объемах добычи, направлениях переработки и применения Омских сапропелей.

Приведены результаты исследования термической и термохимической переработки сапропелей в ИППУ СО РАН.

Представлены сведения о химическом составе, строении и свойствах основных видов продукции переработки сапропелей – нефтяных и углеродсодержащих сорбентах, сапропелевом дегте и жидких продуктах термического растворения, органических и CO₂ экстрактах сапропелей, а также возможных областях применения этой продукции.

Литература:

1. Штин С.М. Озерные сапропели и их комплексное освоение. М.: Изд-во МГГУ, 2005.
2. Бракш Н.А. Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига, 1971.
3. Лопотко М.З. Сапропели и продукты на их основе. Минск: Наука и техника, 1986.
4. Достижения и актуальные проблемы животноводства Западной Сибири: Сборник научных трудов. Омск: Изд-во ОмГАУ, 2000.
5. Плаксин Г.В., Кривонос О.И. Термохимическая переработка озерных сапропелей: состав и свойства продуктов//Российский химический журнал.-2007.- т. LI .- в. 4 .- с. 140-147.

СТРАТЕГИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ В КОММЕРЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Полещук Л.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5*

1. Интеллектуальная собственность в Российском законодательстве (изменения, в связи с вступлением в силу с 01.01.2008 г IV части ГК)

- а) Совокупность исключительных прав;
- б) Результат интеллектуальной деятельности;
- в) Средства индивидуализации юридических лиц, товаров, работ, услуг и предприятий.

1.1. Права патентообладателя

- а) безраздельное владение запатентованным продуктом или технологией;
- б) запрещение третьим лицам вводить в гражданский оборот продукт или технологию, тождественные данным;

в) формирование определенной тактики захвата и владения рынком сбыта на данный продукт или технологию.

1.2. Критерии патентоспособности изобретения и критерий определения объема правовой охраны изобретения предоставляемой патентом

- а) Формула изобретения и объем предоставляемых прав;
- б) Уровень развития техники;
- в) Новизна, изобретательский шаг, промышленная применимость.

1.3. Технический результат изобретения

- а) технический результат, как основа описания изобретения;
- б) причинно-следственная связь существенных признаков изобретения и с указанным техническим результатом.

2. Цели, достигаемые патентованием изобретений

2.1. Сохранение за собой нового направления в развитии науки, техники, производства.

- а) Основной патент на изобретение (способ, устройство, вещество).
- б) Зонтичные патенты.

Результат – получение максимальной прибыли в течение длительного времени.

2.2. Конкурентная борьба.

- а) Сохранение за собой рынка сбыта товаров либо услуг:
 - патент на сам продукт, на способ его производства его использование;
 - патент на промышленный образец (внешний вид, либо упаковка);
 - товарный знак;
 - слоган (например: «Веселый молочник»);

Результат – максимальная прибыль в течение нескольких лет.

- б) Возможность обойти объем прав, заявляемых в охранном документе конкурента.

Результат – возможность выйти на рынок с товаром или услугой, подобной товару или услуге имеющимся у конкурента.

2.3. Капитализация. *Результат* – увеличение нематериальных активов предприятия.

2.4. Рекламный шаг.

- а) Получение любого охранного документа.

Результат – возможность привлечь новых потребителей и заказчиков;

- б) Доказать высокую квалификацию.

3. Практические занятия

3.1 Объект изобретения – вещество;

3.2 Объект изобретения – способ (технология);

3.3 Объект изобретения – устройство.

ОСОБЕННОСТИ ИОННОГО ПЕРЕНОСА В НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Уваров Н.Ф.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,

630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

E-mail: uvarov@solid.nsc.ru

Рассмотрены механизмы ионного переноса в поликристаллических и композитных микро- и наноструктурных материалах. Анализ имеющихся литературных данных, дополненных результатами собственных исследований, показывает, что избыточная ионная проводимость композитов может осуществляться по двум механизмам: (1) за счет избыточных поверхностных дефектов, образующих пространственный заряд в приповерхностной области, и (2) благодаря образованию разупорядоченных неавтономных поверхностных фаз, стабилизированных межфазным поверхностным взаимодействием в композитах. Первый механизм реализуется в микрокристаллических системах или в случае слабой адгезии ионной соли к поверхности гетерогенной добавки и детально рассмотрен в работах Вагнера и Майера [1, 2]. Второй механизм реализуется в нанокompозитах [3].

Рассмотрены термодинамические условия стабильности нанокompозитов и факторы, оказывающие влияние на формирование наноструктур, в частности, оптимальное соотношение величин энергии адгезии σ_a и поверхностной энергии диспергированного компонента σ_{MX} [4, 5]. При слабой адгезии наночастицы будут рекристаллизоваться и нанокompозит будет нестабилен. Если $\sigma_a > \sigma_{MX}$, то появляется возможность самопроизвольного жидкофазного или твердофазного растекания ионной соли по поверхности оксида. Если размер частиц оксида достаточно мал, то растекание сопровождается эффектом самодиспергирования ионной соли. Эффект наблюдается в широком ряду гетерогенных систем MX-A и может быть использован для синтеза нанокompозитов с высокой ионной проводимостью. Полученные композиты являются термодинамически стабильными, что очень важно для их практических применений. При очень высоких значениях энергии адгезии становится выгодным химическое взаимодействие между компонентами, в результате которого образуются поверхностные или объемные фазы оксидов MA_z [6]. Поверхностные состояния являются неавтономными фазами, т.е. не существуют в индивидуальном состоянии и могут быть получены только в контакте со вторым компонентом. В нанокompозитах при определенных условиях практически весь объем ионной соли может находиться в неавтономной фазе с необычной структурой, особыми термодинамическими свойствами и высокой ионной проводимостью.

Рассмотрены особенности ионного переноса в наноразмерных материалах на примере трех систем: нанокompозитов типа «ионная соль-оксид» МХ-А, микрогетерогенных твердых растворов со структурой перовскита [7] и сильнодопированных суперионных твердых растворов со структурой флюорита. Во всех случаях ионный транспорт обусловлен взаимодействием трех подсистем: «объемной» фазы, которую можно рассматривать как матрицу хозяина, «фазы внедрения» и расположенной между ними «поверхностной» фазы. В качестве «поверхностной» фазы можно рассматривать интерфейс между ионным кристаллом и оксидом в нанокompозитах МХ-А, междоменные стенки в перовскитоподобных системах или границы кластеров в сильнодопированных твердых растворах со структурой флюорита. Каждая из трех указанных выше подсистем вторичной структуры играет специфическую роль в общей системе и оказывает существенное влияние на ее физико-химические, и в первую очередь, транспортные свойства наноматериала. Термодинамическая стабильность наноструктуры, как и в случае нанокompозитов, определяется условием спонтанного образования интерфейса между «объемной фазой» и «фазой внедрения». При этом необходимо учитывать в самосогласованном виде влияние вкладов «поверхностной энергии» кластера и энергии упругой деформации матрицы «хозяина».

Условий стабильности нанокompозитов типа «ионный кристалл - оксид» можно использовать для качественной оценки эффектов наноструктурирования в сильнодопированных твердых растворах со структурами флюорита и перовскита. В нанокompозитах межфазное поверхностное взаимодействие способствует переходу ионной соли в высокоэнергетическое, кристаллическое или аморфное состояние. В случае сильнодопированных ионных проводников кластеризация дефектов является одной из основных причин стабилизации высокотемпературного суперионного состояния.

Работа проведена при поддержке Интеграционного проекта СО РАН № 11.

Литература:

- [1] J.B. Wagner, Jr. in: Solid State Batteries. / Ed. C.A.C. Sequeira, A. Hooper. Dordrecht: NATO ASI Series E101, Martinus N. Pbls., 1985, pp.77-89.
- [2] J. Maier. J. Electrochem. Soc., 1987, v.134, p.1524-1535.
- [3] Н.Ф. Уваров, Журн. прикл. хим. 2000, т.73, вып.6, с.970-975.
- [4] Н.Ф. Уваров, В.В. Болдырев Успехи химии, 2001, т.70, №4, с. 307-320.
- [5] Н.Ф. Уваров, Успехи химии, 2007, т.76, № 5, с. 454-473.
- [6] А.Ya. Neiman, N.F. Uvarov, N.N. Pestereva, Solid State Ionics, 2007, v. 177, p.3361–3369.
- [7] А.Р. Nemudry, N.F. Uvarov, Solid State Ionics, 2006, v. 177, p. 2491–2494.

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНОГО ЗАМЫКАНИЯ ЦИКЛА

Фисюк А.С.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,

644077, Омск, пр. Мира, 55а,

E-mail: fis@orgchem.univer.omsk.su

Реакции *циклизации* или *замыкания цикла* являются одним из основных стратегических подходов к синтезу карбо- и гетероциклов. Характер химического процесса, протекающего при замыкании цикла, по существу, ни чем не отличается от межмолекулярных взаимодействий. Однако отличия в кинетике и термодинамике аналогичных внутримолекулярных и межмолекулярных реакций могут быть весьма существенны.

В докладе будут рассмотрены влияния концентрационного, энтальпийного и энтропийного факторов, эффекта ориентации реагирующих групп, функциональных групп и алкильных заместителей в цепи ациклического предшественника на процесс замыкания цикла.

Влияние этих факторов на скорость и строение продуктов реакции будет рассмотрено на примерах внутримолекулярной циклизации N-3-окоалкилзамещенных амидов, карбаматов, мочевины и тиомочевины.

НАНОСТРУКТУРА КАК ОДИН ИЗ СТРУКТУРНЫХ МЕХАНИЗМОВ СТАБИЛИЗАЦИИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СОСТОЯНИЙ

Цыбуля С.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5

Новосибирский государственный университет

Поведение неравновесных систем при их релаксации можно рассматривать как процесс самоорганизации (“упорядоченную самоассоциацию” [1]) в ансамблях точечных, линейных, планарных дефектов или наночастиц. Причиной такой самоорганизации является стремление системы к минимуму свободной энергии, результатом – формирование связанных систем дефектов (сверхструктур, модулированных структур, наноструктур), обеспечивающих

устойчивый минимум энергии, соответствующий полному или метастабильному равновесию.

В докладе на конкретных примерах исследования неравновесных нестехиометрических фаз и твердых растворов рассматриваются в единстве структурные и наноструктурные механизмы самоорганизации и стабилизации метастабильных состояний и предлагается их классификация.

Обсуждаются проблемы формирования микро- и наноструктурированных состояний в областях морфотропных фазовых переходов, при частичном распаде неравновесных твердых растворов, в условиях низкотемпературного синтеза, при механическом воздействии, механохимическом и плазмохимическом синтезе и т.д.

На примере низкотемпературных форм оксида алюминия рассмотрено несколько иерархических уровней структурной организации вещества.

Обсуждается вопрос о границах существования нанокристаллического состояния вещества.

Литература:

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Новосибирск: Наука. 1998. 334 с.

ПОВЕРХНОСТНЫЙ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ТЕРМОСИНТЕЗ (ПСТ) НАНЕСЁННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Цырульников П.Г.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: tsyr@ihcp1.oscsbras.ru

Был разработан поверхностный самораспространяющийся термосинтез нанесённых катализаторов (ПСТ). Процедура ПСТ состоит из: 1) пропитки различных носителей раствором предшественника, который может быть окислен кислородом воздуха или нанесённого окислителя; 2) сушки образца и 3) иницированием поверхностного беспламенного горения. Ацетаты и нитраты Co^{+2} , Mn^{+2} , Cu^{+2} , Ce^{+3} , Pd^{+2} использовали как топливные пары. Кроме того, в качестве окислителя использовали кислород воздуха, а в качестве топливных добавок: карбамид, глюкозу, лимонную кислоту и др.

Были исследованы закономерности ПСТ и активности полученных таким методом катализаторов.

В противоположность хорошо известному СВС методу получения различных, в первую очередь, тугоплавких материалов, температуры развиваемые при ПСТ гораздо ниже. Короткое время температурного воздействия и умеренные температуры (250 – 500°C) приводят к получению дисперсных и каталитически активных фаз.

В качестве носителей использовали кремнезёмную ткань (КТ), кордиеритовый монолит ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), армированные сеткой из нержавеющей стали пористые пластинки Ti-Si и Ni-Al-Si, пористый титан, гранулы и блочки из $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Пример ПСТ и некоторые его параметры представлены на рис. 1 и 2.

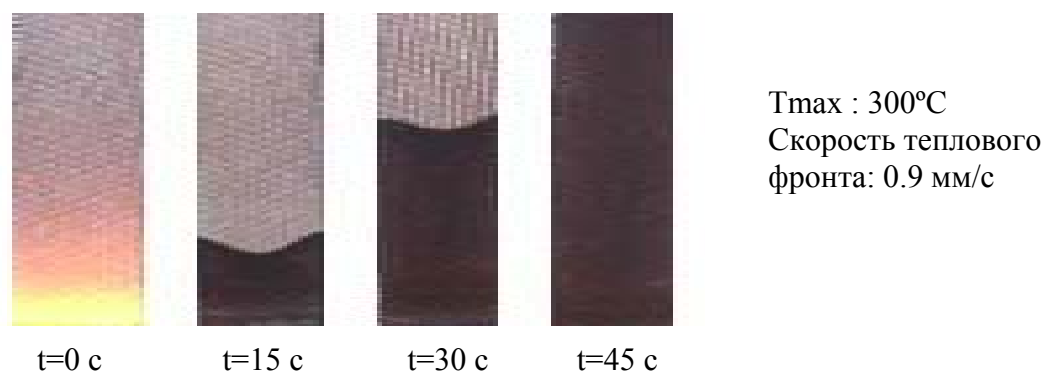


Рис. 1. Динамика теплового фронта 2,5% масс. $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{КТ}$ при ПСТ. Предшественник Mn_3O_4 – ацетат марганца, окислитель – O_2 (воздух).

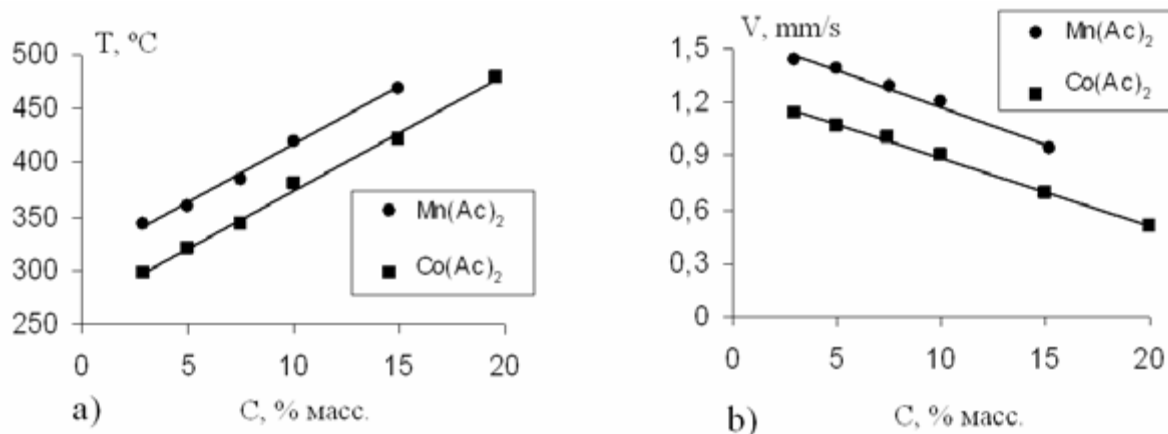


Рис. 2. Температура теплового фронта (а) и скорость его движения (б) в зависимости от предшественника и его содержания на КТ. Исходное термостатирование: 100°C.

Динамику фазовых превращений в тепловом фронте исследовали методом РФА in situ с временным разрешением. Использование синхротронного излучения позволяло снимать одну дифрактограмму за 5 с. За время прохождения фронта через пучок можно было снять несколько десятков дифрактограмм. Частный результат представлен на рисунке 3.

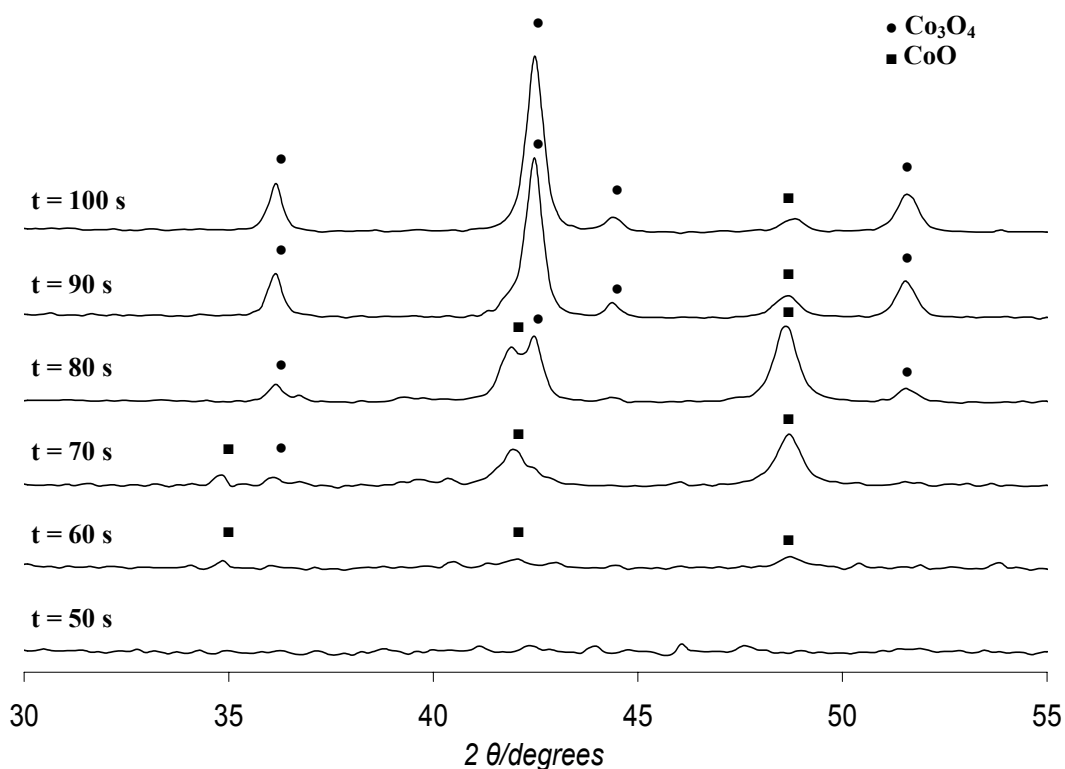


Рис.3. Динамика фазовых превращений в тепловом фронте при генезисе катализатора 40%масс. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{КТ}$. Предшественник: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$; промежуточная фаза - CoO ; конечная фаза - Co_3O_4 .

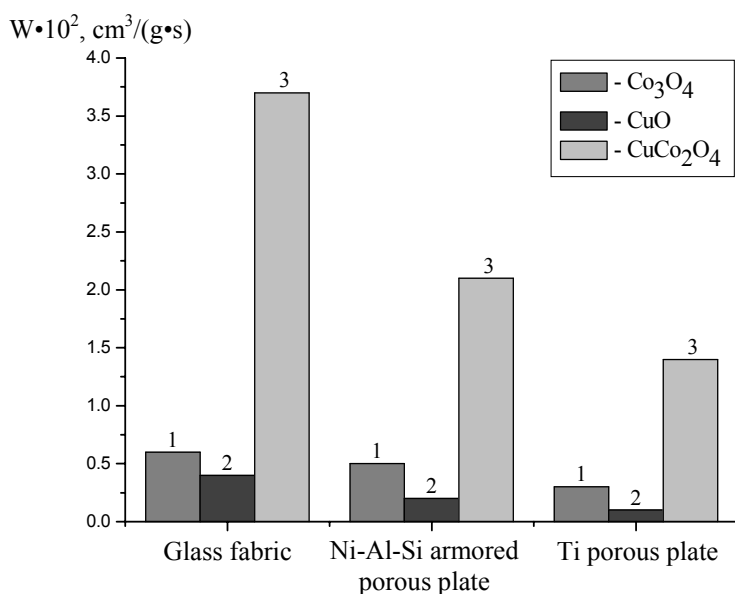


Рис. 4. Активности Cu- и Co- содержащих оксидных катализаторов на различных носителях в глубоком окислении метана. Содержание оксидов: 10% масс. Проточно – циркуляционная установка, $C_{\text{CH}_4}^0$ 0,5% об., $X = 50\%$, $T = 500^\circ\text{C}$.

Как видно, смешанный нанесённый оксид, приготовленный методом ПСТ из $(\text{Cu},\text{Co})\text{Ac}_2$, показывает синергизм в активности вследствие образования CuCo_2O_4 .

ДОКЛАДЫ УЧАСТНИКОВ

НОВЫЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ Mo И W – ПРЕДШЕСТВЕННИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Абрамов П.А.¹, Адонин С.А.²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,

630090, Новосибирск, пр-т. ак Лаврентьева, 3

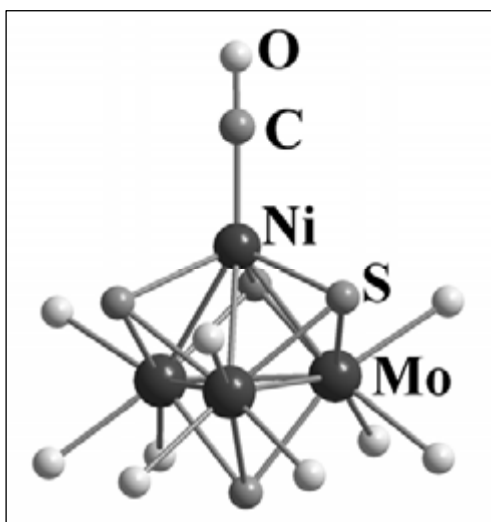
E-mail: abr-chem@ngs.ru

²Новосибирский Государственный университет,

630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: adonin@che.nsk.su

Кластерные соединения активно исследуются в качестве компонентов каталитических систем. Хорошо известна каталитическая активность карбонильных кластеров. Высоковалентные, не карбонильные, кластеры с этой точки зрения изучены весьма фрагментарно. Существует большое семейство гетерометаллических

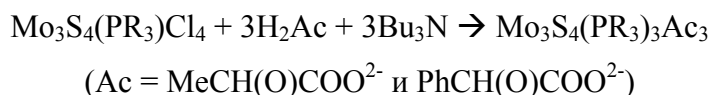


халькогенидномостиковых кластеров $[M_3M'Q_4(L)_x]$ ($M = Mo, W$; $Q = S, Se$; $X = Cl, Br$; $M' — Cu, Ni, Pd, Pt, Ru, Rh$, L – лиганды), для которых была продемонстрирована каталитическая активность. Известна работа, в которой описывается активность катализаторов, полученных пропиткой цеолитов растворами $[Mo_3S_4(H_2O)_9]^{4+}$ и $[Mo_3S_4(NiCl)(H_2O)_9]^{3+}$, в процессе превращения синтез-газа в этан и этилен [1]. Одной из приоритетных задач современной химии является получение оптически активных веществ высокой чистоты. В литературе известны примеры

асимметрического синтеза, в котором катализаторами являются комплексы переходных металлов в низких степенях окисления с хиральными лигандами [2-4]. В связи с этим изучены каталитические свойства $[Mo_3CuS_4(dmpe)_3Cl_4]^+$ в реакциях циклопропанирования, а также энантиоселективный катализ на аналогичных кластерах, имеющих хиральные бидентатные фосфиновые лиганды вместо $dmpe$ ($dmpe$ – 1,2 – (бис) – диметилфосфиноэтан) [5]. Таким образом, это семейство кластеров представляет большой интерес как с точки зрения обнаруженной каталитической активности, так и с точки зрения её модификации путем изменения а) природы кластерообразующего элемента (Mo, W); б) мостиковых халькогенидных лигандов (S, Se, O); в) природы лигандов, координированных к Mo или W.

Целью данной работы является синтез кластерных комплексов указанного типа с нефосфиновыми хиральными лигандами и включение атома кислорода в состав кластерного ядра.

Исходя из $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_4]$ [6] и $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{PEt}_3)_3\text{Cl}_4]$ [7] нами был синтезирован ряд комплексов с бидентатными хиральными лигандами – анионами L- α -оксикислот (молочной и миндальной):



Полученные соединения охарактеризованы ^1H , ^{31}P ЯМР, РСТА.

Используя легко доступные биядерные комплексы $\text{M}_2\text{O}_2\text{S}_2^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), был разработан селективный метод синтеза аква-комплексов $[\text{Mo}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{Mo}_3\text{OS}_3(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{W}_3\text{O}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$, $[\text{W}_2\text{MoO}_2\text{S}_2(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$. Изучается координация гетерометаллов к таким кластерам. В дальнейшем планируется синтезировать треугольные кластеры с тремя различными атомами халькогена, что приведёт к хиральности самого кластерного ядра.

Литература:

- 1) Mitsugu Taniguchi, Youichi Ishii, Takashi Murata, Takashi Tatsumi and Masanobu Hidai, Chem. Comm., 1995, p. 2533-2534.
- 2) Tamura M., Fujihara H., J. Am. Chem. Soc.; (Communication), 2003, V. – 125, N. - 51, p. 15742-15743.
- 3) Van den Berg M., Minnaard A. J., Schudde E. P., Van Esch J., De Vries A. H. M., De Vries, J. G. Feringa, B. L., J. Am. Chem. Soc.; (Communication), 2000, V. - 122, N. - 46, p. 11539-11540.
- 4) Gomez-Bengoia E., Heron, N. M., Didiuk M. T., Luchaco C. A., Hoveyda, A. H., J. Am. Chem. Soc.; (Communication), 1998, V. - 120, N. - 30, p. 7649-7650.
- 5) Marta Feliz et al., Unprecedented Stereoselective Synthesis of Catalytically Active Chiral Mo_3CuS_4 Clusters, Eur.J.Inorg.Chem., V. - 12, N. - 4, p. 1486.
- 6) V. Fedin, Y. Mironov, M. Sokolov, B. Kolesov, S. Tkachev, V. Fedorov., Inorg. Chim. Acta, 1990, V. - 167, p. 39-45.
- 7) T. Saito, N. Yamamoto, T. Yamagata, H. Imoto. Chem. Lett. 1987, p. 2025-2028.

ИЗУЧЕНИЕ ДИНАМИКИ СОРБЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ ИЗ РАСТВОРОВ ТОЛУОЛА ПОРИСТЫМ ДИСПЕРСНЫМ УГЛЕРОДОМ

Аникеева И.В., Раздьяконова Г.И.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: Lacsum@ihcp2.oscsbras.ru

Существует мнение о том, что пористые углеродные наполнители сорбируют низкомолекулярные фракции каучука из раствора, т. к. мелкие макромолекулы являются кинетически более подвижными, чем крупные, и поры наполнителя недоступны для крупных макромолекул, однако оно не учитывает того, что пористые поверхности, обладая огромной энергией, способны удерживать и крупные макромолекулы за счёт мультиконтактной адсорбции.

Целью данного исследования является получение экспериментальных зависимостей молекулярной массы каучука от состава углеродных наполнителей. Объектами исследования являлся пористый образец технического углерода П 514, полученный методом газофазного окисления воздухом при температуре 250°C в слое толщиной 1 см. Время его окисления составляло 10 часов. В ходе окисления уменьшалась масса образца и увеличивались удельная поверхность и, соответственно, пористость.

Одним из методов, применяемых в данной работе служил метод диспергирования технического углерода в толуольной суспензии, который осуществляли скоростной механической мешалкой погружного типа RW 11 BASIC в металлической ёмкости, в которую помещали навеску технического углерода, стеклянный бисер диаметром 1,8 мм (50% от объема суспензии) и толуол.

В ходе диспергирования отслеживали изменение оптической плотности на фотоэлектроколориметре типа КФК-2 при длине волны 390 нм в кювете толщиной слоя 30 мм. Было выяснено, что диспергирование частиц пористого углерода прекращается при числе агрегатов в дисперсной единице около 120 шт., что на порядок выше, чем у непористого дисперсного углерода.

Молекулярную массу каучука рассчитывали по уравнению Марка-Хаувинка-Куна из значений его характеристической вязкости при значении коэффициента Хаггинса не более 0,5. Для выполнения этого условия подбирали концентрации каучука в толуольном растворе, вязкость толуольных растворов определяли на вискозиметре Уббелодде при 25°C.

Выявлено, что свойства технического углерода и каучука в растворе взаимосвязаны. Шероховатость обуславливает высокую адсорбционную активность поверхности, т. к. в порах сконденсирован высокий адсорбционный потенциал. С увеличением пористости и частиц, и агрегатов технического углерода происходит усиление адсорбции высокомолекулярных фракций, и в растворе остаются низкомолекулярные фракции каучука. Наблюдается снижение средних молекулярных масс каучука и их коэффициента неоднородности в растворе с увеличением структурированности агрегатов и шероховатости их поверхности.

РАЗРАБОТКА ПОДХОДА ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ КОРОТКОЖИВУЩИХ ЧАСТИЦ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ МЕТОДОМ МАРИ-СПЕКТРОСКОПИИ

Арабаджи Н.В.¹, Бурдуков А.Б.², Матвеева А.Г.³, Стась Д.В.³

¹*Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, д. 2. , г. Новосибирск, 630090, Россия*

E-mail: nicole@gorodok.net

²*Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН
пр. ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия*

³*Институт химической кинетики и горения СО РАН
Институтская, 3, Новосибирск, 630090, Россия*

Для планирования и проведения синтеза важно знать механизмы реакций. В том числе, это относится и к неорганическому синтезу - многие реакции протекают с образованием высокореакционноспособных частиц, которые очень сложно зарегистрировать. Такие частицы образуются, например, при окислительно-восстановительных реакциях при переносе электрона. Одним из методов способных зарегистрировать парамагнитные короткоживущие частицы является МАРИ-спектроскопия (MARY Magnetically Affected Reaction Yield). Ранее этот метод не применялся для изучения неорганических соединений, поэтому первым шагом является поиск подходящей системы, последующая проверка ее на наличие магнитных эффектов в соответствующих экспериментальных условиях, и попытка найти объяснение результатам.

В работе объяснены основные принципы метода МАРИ-спектроскопии и рассмотрены следующие соединения: ацетилацетонат Co(III) ($\text{Co}(\text{acac})_3$), трехядерный кластер $[\text{Fe}_3(\mu_3-$

Se)₂(CO)₉], предоставленный лабораторией химии кластерных и супрамолекулярных соединений ИХХ СО РАН, гексафторацетилацетонат Cu(II) (Cu(hfac)₂), гексакарбонил молибдена (Mo(CO)₆). Представлены результаты экспериментов, в которых показано влияние каждого из этих соединений на вид спектра МАРИ пара-терфенила в декане.

В эксперименте короткоживущие ион-радикалы генерировались при облучении образца рентгеном, а затем наблюдалось их поведение при развертке магнитного поля. Для фиксирования влияния исследуемого вещества сравнивались изменения в уже известном магнитном эффекте. Веществом для сравнения служил пара-терфенил-d14 (РТР) по следующим причинам. Во-первых, его МАРИ-спектры хорошо изучены, во-вторых, он имеет хороший квантовый выход флуоресценции (93%), а также является акцептором, как дырок, так и электронов, что позволяет детектировать процессы с различными типами переносами заряда.

Было показано, что добавление Co(acac)₃ приводит к затуханию магнитного эффекта пара-терфенила вследствие перепоглощения флуоресценции пара-терфенила этим веществом. Для Cu(hfac)₂ и [Fe₃(μ₃-Se)₂(CO)₉] с увеличением концентрации Cu(hfac)₂ (или [Fe₃(μ₃-Se)₂(CO)₉]) происходит «проседание» узкого магнитного эффекта в спектре МАРИ пара-терфенила. Предложены возможные механизмы протекающих процессов. Также представлены результаты модельных экспериментов, которые были проведены с целью изучения процессов, происходящих в системе.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ОКСИДНОЙ ПЛЕНКИ И АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ АКТИВИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ

Арбузов А.Б., Тренихин М.В., Дроздов В.А.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, тел (3812)67-22-16*

E-mail: arbuzov1410@mail.ru

Известно, что AlCl₃ не является истинным катализатором реакций алкилирования и олигомеризации [1]. В этом плане представляет научный интерес подход к генерации активных состояний «кислота Льюиса» не из хлористого алюминия, а непосредственно под действием реакционной среды из металлического алюминия, применяя специальные методы его активирования. Для перевода алюминия в активное состояние необходимо удалить приповерхностную оксидную пленку, например, воздействуя на него жидкими металлами, в

том числе, эвтектикой In-Ga с $T_{пл}=16^{\circ}\text{C}$. В литературе имеется ограниченное число данных о том, что из себя представляет оксидная пленка, и каков путь ее разрушения при воздействии жидких металлических эвтектик [2].

Методом ИК спектроскопии НПВО были получены спектры оксидных слоев с гранул алюминия квалификации «чда» и технически чистого алюминия (0,7% примесей) до и после контакта с жидкой In-Ga эвтектикой (рис. 1, 2). В ИК спектрах в коротковолновой области $600 - 1200 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к оксидной пленке. Так, полосы поглощения (п.п.) в области $900 - 1100 \text{ см}^{-1}$ относятся к колебаниям поверхностных связей Al – O, а в $600 - 900 \text{ см}^{-1}$ – колебания структурных связей Al – O. При этом в области $600 - 750 \text{ см}^{-1}$ проявляются колебания октаэдров AlO_6 , наблюдаемые преимущественно для таких структур как $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH , а в области $750 - 900 \text{ см}^{-1}$ – колебания тетраэдров AlO_4 в структурах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Для AlOOH характерным является также поглощение структурных OH групп в области $1000 - 1200$ и $3000 - 3300 \text{ см}^{-1}$. В полученных спектрах ИК-МНПВО отсутствует поглощение в области $3000 - 3300 \text{ см}^{-1}$, однако в ИК-спектрах отражения-поглощения (ИКС-ОП), дополнительно измеренных для данных образцов, наблюдаются п.п. относящиеся к структуре бемита, наряду с п.п. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Таким образом, по данным ИКС можно заключить, что фазовый состав оксидной пленки неоднороден и включает кристаллические структуры преимущественно типа $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и AlOOH . Вероятно, это и определяет текстурно-морфологическую мозаичность пленки, что обеспечивает ее проницаемость для жидкой эвтектики.

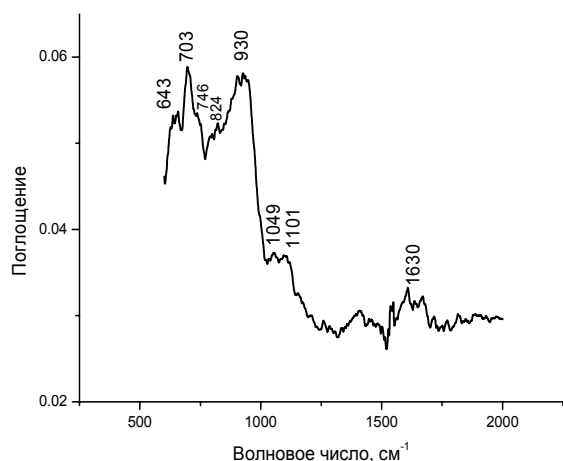


Рис. 1. ИК спектр НПВО, полученный с поверхности пластинки Al квалификации «чда».

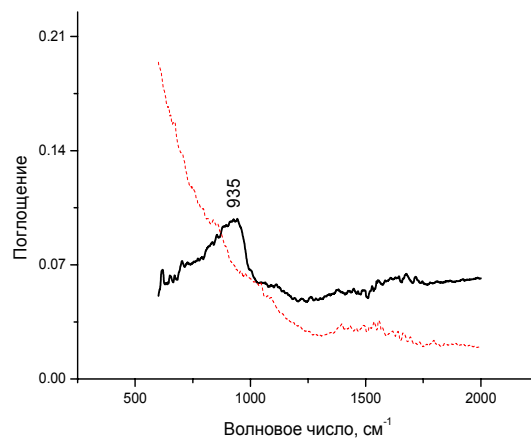


Рис. 2. ИК спектр НПВО, полученный с поверхности технически чистого Al (0,7% примесей) до и после контакта с жидкой In-Ga эвтектикой.

При контакте жидкометаллического сплава In-Ga с поверхностью алюминия наблюдается исчезновение полос поглощения оксидной пленки (рис. 2, пунктирная линия), т.е. она разрушается (сегрегирует).

Исследование процесса активирования пластинок алюминия *in situ* методом рентгеновского микроанализа показало, что при времени активирования от 0,5 до 12 часов на поверхности жидкой эвтектики регистрируется появление элементов Al и O, содержание которых увеличивается во времени. Одновременно в процессе активирования на поверхности алюминия фиксируется уменьшение содержания кислорода и появление компонентов In-Ga эвтектики, причем на расстояниях около 1 – 2 мм от зоны контакта. Показано, что при разрушении эвтектики – индий локализуется в приповерхностных слоях локально, по-видимому, на неоднородностях поверхности и границах зерен алюминия, а галлий диффундирует не только по поверхности, но и в объем алюминия, вероятно, формируя твердый раствор замещения.

Таким образом, формирование состояния активированного алюминия включает стадии разрушения «защитной» оксидной пленки и диспергацию алюминия за счет поверхностного распространения эвтектики и объемной диффузии ее компонентов.

Литература:

1. J. Krishna Murthy, Udo Gross, Stephan Ruldiger, V. Venkat Rao, V. Vijaya Kumar, A. Wander, C.L. Bailey, N.M. Harrison, Erhard Kemnitz // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V.110. – № 16. – P. 8314 – 8319.
2. М.В. Тренихин, А.Г. Козлов, А.И. Низовский, В.А. Дроздов, А.В. Лавренов, А.В. Бубнов, В.П. Финевич, В.К. Дуплякин // Рос. Хим. Журнал (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2007. - Т. LI. – № 4. – С.126 – 132.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Ag/SiO₂ МЕТОДОМ ЭСДО

Афанасьев Д.С., Ларина Т.В., Сукнев А.П.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова,
630090, Новосибирск, проспект Лаврентьева, 5*

E-mail: afanasev@catalysis.ru

Серебряные катализаторы используются в реакциях селективного окисления олефинов до эпоксидов. Реакции протекают при пропускании газа, содержащего олефин и кислород, через твердый катализатор. За счет адсорбции на поверхности серебра, катализатор активирует оба

субстрата, причем адсорбция олефина идет с переносом на олефин положительного заряда от $\text{Ag}^{\delta+}$, а адсорбция кислорода, напротив, сопровождается переносом электронов от Ag^0 с образованием активных в эпоксидировании форм кислорода $\text{O}^{\delta-}$. Известно, что необходимым условием для образования эпоксида является наличие на поверхности металлического серебра дефектов кристаллической структуры, на которых сосредоточен положительный заряд.

В данной работе изучалось состояние дефектной поверхности нанесенного серебра, которое формируется в процессе синтеза катализаторов Ag/SiO_2 . Образцы готовились с использованием в качестве носителей оксидов кремния с низкой удельной поверхностью: стекловолокна (S_0 около $1 \text{ м}^2/\text{г}$) и силикагеля (S_0 $40 \text{ м}^2/\text{г}$). Для характеристики металлических частиц серебра использовались спектры плазмонного резонанса зарегистрированные методом ЭСДО (электронной спектроскопии диффузного отражения). Известно, что крупные металлические частицы серебра ($>100 \text{ нм}$) поглощают в области $28000\text{-}32000 \text{ см}^{-1}$. Плазмонный резонанс сферических частиц серебра проявляется в виде поглощения в области $20000\text{-}25000 \text{ см}^{-1}$, а плоских частиц – в области $26000\text{-}27000 \text{ см}^{-1}$.

Образцы $\text{Ag}/\text{стекловолокно}$ были приготовлены методом ионной адсорбции аммиачного комплекса $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ с дальнейшим восстановлением в атмосфере водорода. Для этих образцов характерно поглощение в области 25000 см^{-1} и 32000 см^{-1} , обусловленное плазмонным резонансом для сферических частиц и поглощением крупных металлических частиц. Химический состав стекловолокна и условия приготовления образцов оказывали влияние на количество адсорбированного комплекса и на конечное состояние серебра. Более дисперсное состояние металла было получено в условиях образования гидроксокомплексов серебра.

Для приготовления образцов $\text{Ag}/\text{силикагель}$, на силикагеле с низкой удельной поверхностью, применялся метод пропитки по влагоемкости раствором этилендиаминового комплекса $[\text{Ag}(\text{en})_2]\text{C}_2\text{O}_4$ с дальнейшей термической обработкой. Варьирование условий термической обработки и поверхностной концентрации металла оказывало влияние на распределение по размерам и дефектность частиц серебра. На спектрах ЭСДО для данных образцов наблюдалось две области поглощения: $22000\text{-}24000 \text{ см}^{-1}$ и $26000\text{-}27000 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют плазмонному резонансу сферических и плоских частиц серебра, соответственно.

Образцы $\text{Ag}/\text{силикагель}$ с высоким содержанием серебра показали активность в реакции эпоксидирования этилена. Были определены условия приготовления образцов, при которых селективность достигала максимального значения.

Авторы благодарят д.х.н. Паукштиса Е.А. и Кузнецову Н.И. за участие в обсуждении полученных результатов.

НОВЫЙ ПОДХОД К ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМУ ОСАЖДЕНИЮ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ СПЛАВАМИ Co-W И Ni-W

Байрачная Т.Н., Ведь М.В., Штефан В.В, Сахненко Н.Д.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

Украина, 61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21

E-mail: Bairachnaya@bigmir.net

О функциональных свойствах покрытий сплавами подгруппы железа с вольфрамом и молибденом известно достаточно много. Еще в 70-е годы прошлого столетия группа под руководством А.Т. Васько занималась изучением электрохимии тугоплавких металлов, в частности, сплавов Co-W и Ni-W [1, 2]. Сегодня же эти покрытия представляют большой интерес из-за присущего им синергизма каталитической активности сплавообразующих компонентов [3, 4]. Экспериментально доказана их способность катализировать реакцию беспламенного окисления бензола, что дает основания ожидать способности покрытий Co-W и Ni-W обезвреживать токсичные газовые эмиссии, например, автотранспорта, от монооксида углерода.

Существующие технологии нанесения сплавов Co-W и Ni-W имеют ряд недоработок, таких как: невысокая стабильность и/или токсичность электролита; небольшой диапазон содержания тугоплавкого металла в составе покрытий; плохая адгезия к поверхности подложки; неудовлетворительное качество осадков [5, 6]. Использование нестационарных режимов электролиза позволяет не только значительно расширить диапазон рабочих плотностей тока (что повышает мелкокристалличность биметаллических пленок и улучшает сцепление с основой), но и гибко управлять составом сплавов за счет варьирования параметров процесса [7, 8]. Выявление характера зависимостей содержания вольфрама $\omega(W)$ и выхода по току Вт сплава Co-W от параметров импульсного электролиза определило цель данной работы.

Покрyтия наносили из разработанных нами цитратных электролитов при температуре 60 °С. Кислотность раствора корректировали введением гидроксида натрия. Процесс вели в импульсном режиме при варьировании плотностей тока j в пределах 5-30 А/дм², частоты f – 45-990 Гц, скважности Q – 5-35 [9, 10]. В качестве материала подложки использовали нихром

марки Н80Х20, анода – платину. Химический состав сплавов определяли рентгенофлуоресцентным способом.

Результаты исследований позволяют утверждать, что изменение Q слабо влияет на $\omega(W)$ и W_t сплава, за исключением области $Q \rightarrow 0$, где для всех j наблюдается увеличение $\omega(W)$ на 10-15 мас. %. В области $Q \approx 35$ варьирование j ведет к незначительному изменению $\omega(W)$ – не более 5 мас. %. Более значимое влияние на $\omega(W)$ и W_t сплава оказали f и pH электролита (Рис.1).

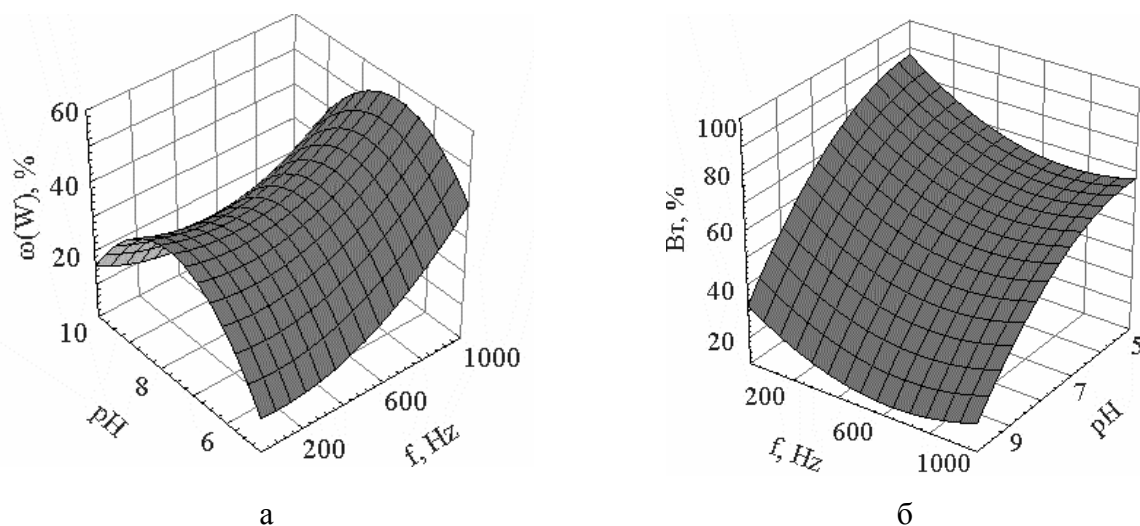


Рис. 1. Зависимости содержания вольфрама $\omega(W)$ (а) и выхода по току W_t сплава Co-W (б) от pH электролита и частоты импульсов; $j=12,5 \text{ A/дм}^2$.

Так, варьирование значений f и pH при $j=12,5 \text{ A/дм}^2$ дает возможность получать осадки Co-W с содержанием вольфрама от 5 до 55 мас. % при W_t 56-97 %. Полученные в таком режиме светло-серые матовые покрытия являются сплошными, равномерно распределенными по поверхности и прочно сцепленными с основой.

Литература:

1. Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов. – К.: Техніка, 1983. – 160 с.
2. Васько А.Т. Электрохимия вольфрама и молибдена. – К.: Техніка, 1969. – 164 с.
3. Nenastina T., Bairachnaya T., Ved M. Electrochemical synthesis of catalytic active alloys // Functional materials. – 2007. – № 3. – P.395-400.
4. Байрачная Т.Н., Ненастина Т.А., Сахненко Н.Д. и др. Электрохимический синтез каталитически активных систем // Тез. докл. Всерос. конф. с междунар. уч. «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта». – С-Пб. – 2007. – С.151-153.
5. Забелин И.В., Юрьев Б.П. Влияние значения pH раствора на процесс электролитического осаждения сплавов вольфрам–кобальт из аммонийно-лимоннокислых растворов // Журн. прикл. химии. – 1974. – № 9. – С.2056-2060.

6. Пуровская О.Г., Степанова Л.И., Ивашкевич Л.С. и др. Электроосаждение сплавов Ni-W из цитратных растворов // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1997. – № 1. – С.24-31.
7. Костин Н.А., Кублановский В.С. Импульсный электролиз сплавов. – К.: Наук. думка, 1996. – 206 с.
8. Костин Н.А. Влияние частоты импульсного тока на скорость осаждения, структуру и некоторые свойства осадков // Электрохимия. – 1985. – № 4. – С.444-449.
9. Штефан В.В., Ведь М.В., Сахненко М.Д. та ін. Закономірності осадження сплаву кобальт-вольфрам імпульсним струмом // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2007. – № 3. – С.113-116.
10. Ved M., Shtefan V., Bairachnaya T. et al. New approach to catalytic Co-W alloy electrodeposition // Functional materials. – 2007. – № 4. – P.580-584.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКТАВНАДАТОВ $M_2V_8O_{21}$ (M=K, Tl)

Бакланова И.В., Красильников В.Н., Переляева Л.А., Булдакова Л.Ю., Янченко М.Ю.

Институт химии твердого тела УрО РАН,

г. Екатеринбург

E-mail: kras@ihim.uran.ru

В бинарных оксидных системах $K_2O-V_2O_5$ и $Tl_2O-V_2O_5$ достоверно установлено существование промежуточных соединений следующих составов: M_3VO_4 , $M_4V_2O_7$, $M_5V_3O_{10}$, MVO_3 , $M_3V_5O_{14}$, MV_3O_8 , $M_2V_8O_{21}$. Несмотря на значительно число публикаций, существует ряд проблем, связанных с определением условий образования, точного химического состава и свойств октаванадатов калия и таллия(I) $M_2V_8O_{21}$. По данным структурного анализа [1] $K_2V_8O_{21}$ и $Tl_2V_8O_{21}$ являются изоструктурными соединениями, что предполагает возможность образования твердых растворов типа $K_{2-x}Tl_xV_8O_{21}$. В настоящей работе исследованы условия образования и свойства октаванадатов $M_2V_8O_{21}$ (M = K, Tl) и твердых растворов на их основе с применением рентгенофазового, микроскопического, термогравиметрического анализа, колебательной спектроскопии, ЭПР и вольтамперометрии. Разработаны оригинальные методики синтеза этих соединений, определены условия их термической стабильности.

Октаванадаты $K_2V_8O_{21}$ и $Tl_2V_8O_{21}$ были получены твердофазным методом при максимальной температуре синтеза $450^\circ C$ и $510^\circ C$, соответственно. Синтез твердых

растворов состава $K_{2-x}Tl_xV_8O_{21}$ ($0 \leq x \leq 2$) осуществляли отжигом смесей $K_2V_8O_{21}$ и $Tl_2V_8O_{21}$ при 450–500°C. По данным рентгенофазового и микроскопического анализа для системы $K_2V_8O_{21}$ - $Tl_2V_8O_{21}$ характерно образование непрерывного ряда твердых растворов состава $K_{2-x}Tl_xV_8O_{21}$ ($0 \leq x \leq 2$), который существует на воздухе при температурах не выше 450°C. С повышением температуры до 500°C область гомогенности несколько уменьшается до $0.025 \leq x \leq 2$, что обусловлено восстановлением части ванадия(V) при $x < 0.025$ и образованием фазы типа оксидной ванадиевой бронзы $K_2V_8O_{20.8}$. Крайняя граница значений x в твердых растворах $K_{2-x}Tl_xV_8O_{21}$ для $T = 500^\circ\text{C}$ была установлена методом ЭПР и химического анализа.

Данные рентгеноструктурного и нейтронографического анализа $M_2V_8O_{21}$ представлены в [1]. Основными фрагментами структуры $M_2V_8O_{21}$ являются полианионы $[V_8O_{21}]^{2-}$, сформированные из четырех октаэдров VO_6 и четырех квадратных пирамид VO_5 (все полиэдры сильно искажены). В туннелях, образованных поливанадатными группами $[V_8O_{21}]^{2-}$, располагаются катионы M^+ .

Подобие ИК спектров также свидетельствует об изоструктурности $K_2V_8O_{21}$ и $Tl_2V_8O_{21}$. Полосы поглощения в области $1010 - 970 \text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям коротких связей V-O связей, порядка $1.58 - 1.63 \text{ \AA}$, которые можно рассматривать как ванадильную группу V=O [2-4]. Широкая интенсивная полоса с двумя максимумами 782 и 734 см^{-1} в ик спектре $K_2V_8O_{21}$, вероятнее всего ответственна колебания псевдоконцевых связей 1.73 и 1.76 \AA , либо за смещение мостиковых кислородных атомов в V-O-V в $V(2)O_5$ пирамиде (нумерация соответствует ссылке 5). Колебаниям более длинных V-O связей с межатомным расстоянием $1.88 - 2.3 \text{ \AA}$ следует отнести поглощение в области $660 - 460 \text{ см}^{-1}$. Сильная полоса с максимумом при 535 см^{-1} , дающая основной вклад в это поглощение, характеризует координацию атома кислорода тремя или четырьмя атомами ванадия. Полоса 535 см^{-1} обусловлена колебаниями связей V-O с длиной связи $1.88-1.9 \text{ \AA}$ в искаженных VO_6 октаэдрах. Характерной особенностью ИК спектров октаванадатов калия и таллия(I) является наличие полос вблизи 940 и 880 см^{-1} , относящихся к частотам колебаний связей длиной порядка 1.655 и 1.685 \AA и, вероятно, принадлежащим концевым группам типа VO_2 [2, 3]. Область спектра ниже 400 см^{-1} относится к различным деформационным колебаниям ванадий-кислородной подрешетки и очень длинных V-O связей. Спектры комбинационного рассеяния света $M_2V_8O_{21}$ впервые были нами зарегистрированы. Короткая связь V-O с межатомным расстоянием $1.59 - 1.61 \text{ \AA}$ и порядком связи 2 валентные единицы проявляется при $\nu = 1000 \text{ см}^{-1}$ [3]; концевые V-O связи ($\sim 1.62 \text{ \AA}$) – при $\nu = 955 \text{ см}^{-1}$. Наибольшей интенсивностью характеризуются линии в спектрах КР с максимумами в области $800-700 \text{ см}^{-1}$, отвечающие проявлениям мостиковых связей с межатомными расстояниями порядка

1.7–1.8 Å, и порядком связи 1-1.2 валентных единиц. Линия с максимумом 779 см^{-1} отвечает колебаниям связей с длинами 1.7 - 1.74 Å в пирамиде $V(2)O_5$, мода 715 см^{-1} связана со смещениями мостикового кислорода в связях 1.77-1.78 Å (в случае октаванадата калия $V(4)-O(11)$ 1.78 Å), линия 546 см^{-1} соответствует ν-о связям 1.88-1.9 Å; далее мода 500 см^{-1} вызвана колебаниями V-O ($\sim 1.92\text{ Å}$) в пирамидах $V(2)O_5$ и $V(3)O_5$. Самым длинным связям порядка 2.2 - 2.4 Å в $V(4)O_6$ и $V(1)O_6$ соответствуют колебательные моды в диапазоне $330-200\text{ см}^{-1}$.

При изучении собственных окислительно-восстановительных процессов исследуемых образцов установлено, что все они являются электрохимически активными. На катодной вольтамперограмме $K_2V_8O_{21}$ наблюдаются сигналы последовательного восстановления ванадия(V): при потенциале $E = +0.15\text{ В}$ происходит восстановление V^{5+} до V^{4+} , при $E = -0.98\text{ В}$ – дальнейшее восстановление (до V^{3+} или V^{2+}). На катодной вольтамперограмме $Tl_2V_8O_{21}$ помимо вышеперечисленных сигналов восстановления ионов ванадия наблюдается пик восстановления таллия(I) при потенциале $E = -0.60\text{ В}$. На анодных ветвях вольтамперограмм присутствуют сигналы превращений продуктов катодной реакции. При восстановлении твердых растворов $K_{2-x}Tl_xV_8O_{21}$ ($0 \leq x \leq 2$) регистрируются сигналы восстановления ванадия и таллия. Значение потенциала окисления $V(IV) \setminus V(V)$ остается постоянным и равным $+0.6\text{ В}$ во всем исследованном диапазоне x (0-2), что подтверждает неизменность структуры изученных соединений. Величина тока восстановления хемосорбированного кислорода зависит от количества таллия в образцах $K_{2-x}Tl_xV_8O_{21}$ ($x = 0 - 2$). По сравнению с образцом, не содержащим таллия, величина тока восстановления хемосорбированного кислорода резко возрастает при введении 0.025 таллия(I).

Спектры КР записаны в Центре коллективного пользования «Состав вещества» Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН.

Литература:

1. Tyutyunnik A.P., Zubkov V.G., Krasil'nikov V.N., et al. // Solid State Sci. 7 (2005) 37 – 43.
2. Накамото К. ИК и КР спектры неорганических и координационных соединений М.: Мир. 1991. 526 с.
3. Hardcastle F.D., Wachs J.E. // J. Phys. Chem. 95 (1991) 5031-5041.

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ В РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ СОНОГАШИРЫ

Баранов Д.С.

Институт химической кинетики и горения СО РАН

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

E-mail: baranov@kinetics.nsc.ru

С момента открытия японскими химиками в 1975 г. реакции кросс-сочетания арил(гетарил)галогенидов с терминальными ацетиленами в присутствии комплексных солей палладия она стала основным методом синтеза арил- и гетарилацетиленов – высоко реакционно-способных синтонов многоцелевого назначения.

Качественно многие закономерности кросс-сочетания известны, в частности, роль основания и влияние структуры галогеновой и ацетиленовой компонент на скорость реакции. Что же касается влияния природы фосфинов на протекание кросс-сочетания, как в классическом варианте, так и в беспалладиевом синтезе (K_2CO_3 -CuI- Et_3N - PPh_3 -DMF-110°C) то этот раздел остается наименее изученным.

В одной из немногих работ по выяснению роли природы фосфиновых лигандов на течение реакции приводятся качественные данные о том, что PPh_3 играет ключевую роль, а PPh_2Bu , PBu_3 , $P(OPh)_3$ менее эффективны, чем PPh_3 . В то же время в реакции Соногаширы, напротив, трибутилфосфин является наиболее активным и применим даже для низко реакционно-способных хлораренов.

При проведении реакции кросс-сочетания алкинов-1 с арил- и гетарилгалогенидами, в большинстве случаев, в качестве лиганда применяют трифенилфосфин, однако - это дорогостоящий реактив и его получение экологически небезупречно. Оно связано с применением металлоорганического синтеза и абсолютных сред, а исходным материалом служит коррозионный трихлорид фосфора, получение и применение которого требует утилизации хлористого водорода.

В настоящей работе описан синтез и применение тристирилфосфинов в реакции кросс-сочетания, как в качестве свободных лигандов, так и в составе впервые полученного палладиевого комплекса $PdCl_2[P(HC=CHPh)_3]_2$. Методом РСА доказана мономерная структура и *транс*-конфигурация синтезированного комплекса. Получение этого катализатора выгодно отличается от трифенилпалладиевых комплексов, главным образом, тем что в данном случае получение используемого тристирилфосфина не требует абсолютных сред и высоко коррозирующих реагентов (PCl_3).

Изучение каталитической активности фосфинов в беспалладиевых условиях проводилась на примере ацетиленовой конденсации *o*-нитроидбензола с *n*-метоксифенилацетиленом. Показано, что реакция *o*-нитроидбензола с *n*-метоксифенилацетиленом в системе CuI-K₂CO₃-DMF заканчивается после 13 часовой выдержки при 80°C и 2 часов при 120°C с выходом 60%. В аналогичных условиях, но при использовании в качестве лиганда трифенилфосфина (PPh₃), на завершение реакции потребовалось 7 часов (выход толана 67%). В случае замены PPh₃ на P(НС=СНPh)₃ время реакции увеличивается до 13 часов с выходом 65%.

Сравнительное изучение активности нового катализатора *транс*-бис(тристирилфосфин)палладий дихлорида и традиционно применяемого бис(трифенилфосфин)палладий дихлорида проводили на примере кросс-сочетания 1-иодантрахинона с *n*-нитрофенилацетиленом в стандартных условиях реакции Соногаширы (Pd(PAr₃)₂Cl₂-CuI-Et₃N). Показано, что синтезированный палладиевый комплекс *Z,Z,Z-транс*-PdCl₂[P(НС=СНPh)₃]₂ проявляет высокую каталитическую активность и не уступает классическому PdCl₂(PPh₃)₂. В обоих случаях время реакции при 60°C составило 1,5 часа, а выходы – 93- 95%.

Работа поддержана Интеграционным грантом СО РАН № 54, грантом РФФИ №07-03-00048а, CRDF RUXO 008-NO-06 и Химическим Сервисным центром СО РАН.

Научный руководитель – д.х.н., проф. С.Ф. Василевский.

ИССЛЕДОВАНИЕ РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ТЕСТОВОЙ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ЭТАНА

Ведягин А.А.^{1,2}, Бармасова Л.В.^{1,2}, Володин А.М.¹, Мишаков И.В.^{1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5

²Новосибирский государственный технический университет

E-mail: vedyagin@catalysis.ru

Одной из наиболее актуальных проблем нашего времени является проблема загрязнения атмосферы автомобильными выхлопами. Во всем мире ведется огромное количество исследовательских работ, направленных на поиск эффективных и стабильных катализаторов дожигания выхлопных газов. В автомобилях с бензиновыми двигателями для нейтрализации используют так называемые трехмаршрутные катализаторы, содержащие в своем составе

платину и родий. На платине протекают реакции окисления монооксида углерода и несгоревших углеводородов, а родий выполняет функцию восстановления оксидов азота. В ходе эксплуатации данные катализаторы могут существенно терять свою активность, т.е. дезактивироваться. Для детального выяснения механизма дезактивации необходимо иметь прецизионные высокочувствительные методы исследования катализаторов.

Однако при ультранизком содержании родия в катализаторе существующих методов анализа едва хватает для его определения. В образцах, прошедших циклы технологического тестирования, поверхностная концентрация активных компонентов значительно уменьшается. Чувствительности стандартных методик не достаточно для обнаружения остаточной концентрации родия на поверхности и, таким образом, невозможно оценить долю родия, ушедшего с поверхности в объем. В качестве перспективного и чувствительного метода определения микроконцентрации родия был предложен метод, основанный на гидрогенолизе этана. Данная реакция протекает на большинстве металлов (в том числе и на родие), чувствительна даже к малым количествам металла, температурные области протекания реакции различны для различных металлов. Сущность разрабатываемой методики заключается в следующем: на первом этапе импульсно исследуют активность катализатора в интервале температур 200÷400°C; далее, на основании полученных данных рассчитывают скорость протекания реакция; затем, определяют удельную поверхность родия. Сопоставляя значения удельной поверхности свежего и прошедшего термообработку образцов оценивают количество родия, ушедшего с поверхности катализатора в объем.

В докладе будут представлены результаты испытаний модельных родийсодержащих катализаторов с содержанием родия от 0.01 до 2%, а также данные, полученные для реальных образцов.

ВЛИЯНИЕ МАТРИЦЫ НА ПОВЕДЕНИЕ ЦЕОЛИТА ZSM-5 В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

Белая Л.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Гуляева Т.И.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: lbelaya@ihcp1.oscsbras.ru

Современные цеолитсодержащие катализаторы представляют собой композиционные материалы, состоящие из матрицы, включающей связующее и наполнитель, и активного компонента – цеолита. Данная работа посвящена изучению влияния различных компонентов

матриц на поведение цеолитов типа ZSM-5 в ходе термических и гидротермальных обработок. Цеолит ZSM-5 широко применяются в качестве активного компонента катализаторов в процессах, протекающих при достаточно высоких температурах, а также в присутствии водяного пара, как в случае регенерации катализатора в процессах крекинга. Поэтому сохранение кристаллической структуры цеолита в гидротермальных условиях крайне важно для создания термостабильных и высокоактивных цеолитсодержащих катализаторов.

В данной работе была изучена степень сохранности кристаллической решетки цеолита в присутствии отдельных компонентов, традиционно используемых в приготовлении цеолитсодержащих катализаторов – бентонитовой глины (монтмориллонит-ММ), оксида алюминия, оксида кремния и аморфного алюмосиликата.

Изменения, происходящие с цеолитной структурой в гидротермальных условиях, оценивали по изменению относительной степени кристалличности и объема микропор композиции.

Основными методами изучения описываемых в работе образцов стали: метод низкотемпературной адсорбции азота (прибор ASAP-2020), метод дифракции рентгеновских лучей (прибор ДРОН-3).

Показано, что в результате гидротермального воздействия происходит частичное разрушение микропор цеолита с образованием дополнительного объема узких (20-30Å) мезопор. В присутствие матрицы этот процесс проявляется в большей или меньшей степени, в зависимости от состава матрицы.

Таблица 1 Изменение объема микропор.

Состав композиции, %масс	V_{μ} , см ³ /гр			
	700°C		800°C 100%H ₂ O	
	эксп.	расчет	эксп.	расчет
ZSM-5 (30)	0,13		0,12	
ММ- 20 Al ₂ O ₃ - 20 ZSM-5 - 60	0,08	0,078	0,07	0,072
ММ - 0 Al ₂ O ₃ - 40 ZSM-5 – 60	0,068		0,05	
ММ - 40 Al ₂ O ₃ - 0 ZSM-5 – 60	0,046		0,036	

В таблице 1 приведен пример влияния компонентов матрицы по отдельности и в композиции на параметр объема микропор катализатора. Так как в данных системах

микропористостью обладает только цеолитный компонент, по изменению этого параметра композиции можно судить об изменении кристаллической структуры цеолита. Проведено сравнение объемов микропор композиции с объемом микропор чистого цеолита, обработанного в аналогичных условиях (расчетные величины приведены исходя из процентного содержания цеолита в композиции).

Показано, что наибольшей термостабильности цеолитного компонента удастся достичь в присутствии двух предложенных компонентов. Взятые по отдельности в соответствующих количествах компоненты способствуют разрушению кристаллической структуры цеолита.

Полученные результаты позволили сделать следующий вывод: термостабильность цеолита ZSM-5 можно контролировать путем варьирования соотношений исследованных компонентов матрицы, при этом также можно целенаправленно изменять каталитические свойства систем цеолит ZSM-5 / матрица.

МИКРОЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ СЛЮННЫХ КАМНЕЙ КАК ИНДИКАТОР ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Бельская Л.В.¹, Голованова О.А.¹, Пальчик Н.А.²

¹*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,*

г. Омск, 644077, Проспект Мира, 55а

E-mail: LudaB2005@mail.ru

²*Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии*

им. А.А. Трофимука СО РАН, Новосибирск, Проспект акад. Коптюга, д.3, к.313

Известно, что в твердых и мягких тканях человека, а также в крови содержатся в определенных количествах микроэлементы, играющие важную роль в функционировании организма. Высокий уровень содержания микроэлементов в организме человека по сравнению с необходимой нормой может быть обусловлен как природными факторами, так и техногенной загрязненностью среды, достигающей в последнее время значительного уровня и способствующей росту числа случаев заболеваний и патологий, в том числе и к патогенной минерализации практически во всех тканях и органах, включая слюнные железы человека.

Цель работы – исследование и сравнительный анализ микроэлементного состава коллекции образцов слюнных камней пациентов из разных регионов для выявления взаимосвязей полученных данных с состоянием среды их проживания.

Объектами исследования служили 19 образцов слюнных камней пациентов г. Владивостока, 12 – г. Новосибирска и 11 – г. Омска. Все исследуемые образцы камней были подвергнуты анализу на станции энергодисперсионного рентгено-флуоресцентного элементного анализа ВЭПП-3 Центра синхротронного излучения ИЯФ СО РАН (г. Новосибирск, аналитик Н.В. Максимова).

Анализ микроэлементного состава показал, что изучаемые элементы распределены по группам слюнных камней пациентов из разных регионов крайне неравномерно. По ряду элементов наблюдается существенный разброс содержаний даже в пределах одного региона. Например, количество селена в слюнных камнях из Владивостока меняется от 3663 до 40.8 мкг/г, и только в одном зарегистрировано его мало - 1.11 мкг/г. Разброс содержаний по йоду составляет от 5466 до 3.08 мкг/г. В новосибирских образцах вариации селена наблюдаются от 190 до 1.7 мкг/г, а йода – от 261 до 0.5 мкг/г. Лишь в одном слюнном камне пациента г. Новосибирска зарегистрировано много селена - 1318 мкг/г. Можно предположить, что микроэлементный состав биоминералов, формирующихся в слюнных железах как достаточно закрытых системах, определяется, скорее всего, средой проживания пациента и особенностью обменных процессов в его организме. Так, для Омского региона в составе слюнных камней преобладают хром, медь, никель, титан и ванадий, для Владивостока – марганец, селен и йод, тогда как в Новосибирской коллекции содержится больше железа и стронция. Вероятно, элементный состав различных биосубстратов, в том числе и слюнных камней, отражает суммарное поступление загрязняющих веществ в организм человека.

Необходимо отметить, что неравномерное распределение элементов характерно и в пределах одного образца слюнного камня. Так, при фрагментарном элементном анализе трех камней Новосибирской и Омской коллекций в центре одного выявлено 903 мкг/г йода, тогда как на поверхности его количество составляет 5.05 мкг/г. В другом образце отмечается такая же тенденция по йоду: в центре содержание его составляет 32.9 мкг/г, а на поверхности – 0.7 мкг/г. Селена также обнаружено больше в центральных участках этих камней, чем на поверхности. Противоположная ситуация для этих же образцов со стронцием: в центральных частях содержания его меньше – 2.63 и 27.1 мкг/г, а на поверхностях больше – 40.6 и 45.7 мкг/г, соответственно.

Неравномерное распределение элементов в пределах одного камня вне зависимости от региона проживания пациента свидетельствует о существенных изменениях условий среды кристаллизации слагающих их соединений. При этом на определенном этапе роста патогенного образования происходит накопление элементов, в избытке поступающих в организм человека либо из внешней среды, либо в результате нарушения обменных процессов внутри самого организма. Послойное распределение элементов может являться

результатом внедрения микроэлементов в структуру гидроксилпатита – основного минерального компонента слюнных камней за счет изоморфного замещения либо за счет взаимодействия с органической компонентой камня.

Таким образом, микроэлементный состав исследуемых слюнных камней имеет определенные региональные особенности по ряду элементов. Владивостокские образцы более богаты йодом, селеном, хромом и ванадием, но в них реже обнаруживаются индий и кадмий по сравнению с новосибирскими. Фрагментарный анализ трех слюнных камней показал различие минерального и элементного составов в их центре и на поверхности. Согласно полученным результатам, можно заключить, что в процессе формирования патогенных органоминеральных образований челюстно-лицевой сферы заметно меняются условия среды кристаллизации слагающих их соединений. Элементный состав слюнных камней зависит от среды проживания пациента.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА И α - МЕТИЛСТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Бубённый С.В., Курамшина Е.А., Григорьева Н.Г.

Институт нефтехимии и катализа РАН, г.Уфа

E-mail: ink@anrb.ru

Содимеры виниларенов (стирола и алкилстиролов) перспективны в качестве компонентов низкотемпературных синтетических смазочных материалов, пластификаторов и др.

Для синтеза содимеров стирола и α -метилстирола обычно используют минеральные и органические кислоты (серную, фосфорную, *p*-толуолсульфоокислоту).

С целью разработки эффективного гетерогенного катализатора процесса содимеризации стирола и α -метилстирола нами исследованы каталитические свойства цеолитов различных структурных типов в указанной реакции.

Содимеризацию осуществляли в присутствии цеолитов γ , β , ZSM-5, ZSM-12 в H-форме при температурах от 80-120°C. Концентрацию катализаторов варьировали от 5 до 40 % мас., мольное соотношение виниларенов от 1:1 до 3:1.

Показано, что все изученные цеолиты проявляют высокую активность в реакции.

Наиболее высокая конверсия (>90%) достигается в присутствии цеолитов γ , β , ZSM-12 (10-20% мас. катализатора, 100-110°C). Менее активен цеолит ZSM-5 (конверсия 50-80%).

Продукты реакции представляют собой смесь димеров виниларенов (70-80%) и тримеров (20-30%). В составе димеров идентифицированы димеры стирола (15-20%), α -метилстирола (30-50%) и содимеры (30-70%).

При исследовании изомерного состава димеров установлено, что под действием цеолитов γ и β образуются преимущественно циклические соединения (структура замещенного фенилиндана), а цеолита ZSM-12 – линейные изомеры.

Исследовано влияние условий реакции (температура, концентрация катализатора, мольное соотношение виниларенов, время) на состав продуктов реакции.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА КОБАЛЬТА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ

Булавченко О.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова,
630090, Новосибирск-90, пр. Ак. Лаврентьева, 5*

E-mail: isizy@catalysis.ru

Одним из процессов получения синтетических жидких топлив и ценных химических соединений из синтез-газа (т.е. смесь CO и H₂) является синтез Фишера-Тропша (СФТ). Нанесенные металлические катализаторы широко используются в СФТ. Кобальт нанесенные катализаторы применяются для производства линейных алканов в СФТ [1]. Для того чтобы понять, как зависит структура, размер частиц, соотношение образующихся фаз от условий обработки катализатора (среды, температуры, времени восстановления и режима нагрева) и уметь регулировать эти характеристики, влияющие на активность, селективность, стабильность катализатора, необходимо разобраться в механизме восстановления на макро и микро уровне. Т.е. установить структурные изменения, происходящие на различных стадиях восстановления. Для этого необходимо следить за структурными изменениями нанесенных катализаторов и модельного массивного оксида кобальта в течение восстановления. Однако *ex situ* исследования этих систем являются недостаточными, т.к. наноразмерные частицы кобальта реокисляются на воздухе.

Невозможно изучить структурные параметры и фазовый состав активированных катализаторов *ex situ* методами из-за процессов реокисления, поэтому информация о фазовом составе и размере металлических частиц в процессе восстановления была получена с помощью *in situ* рентгеновской дифракции. Использовались рентгеновская камера-реактор

[2] и дифрактометр D-500 Siemens с CuK_α излучением. В качестве дополнительных исследований привлекались методы температурно-программируемого восстановления, термического анализа, дифференцирующего растворения, электронная просвечивающая микроскопия.

Для выявления роли носителя на поведение катализатора при активации, мы исследовали восстановление модельных образцов нанокристаллического Co_3O_4 . Массивные образцы были получены разными методами. Нанесенный катализатор был приготовлен из нитрата кобальта методом пропитки, с последующем терморазложением. В качестве носителя использовался $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Сравнительный анализ между нанесенным и массивным образцами корректно проводить на образцах с одинаковым средним размером частиц ($\sim 100 \text{ \AA}$). Поэтому мы не использовали для сравнения массивные образцы Co_3O_4 , приготовленные из нитрата кобальта, у которых средний размер частиц значительно больше, чем на нанесенных образцах. Начальная структура обоих типов образцов близка: наличие вакансий в октаэдрических позициях в структуре шпинели. *In situ* дифракционные исследования показали наличие общих черт процесса восстановления. Восстановление чистым водородом нанесенных и массивных образцов начинается при одинаковой температуре около 180°C . Структурный механизм начала восстановления так же одинаков. Наблюдается уменьшение количества катионных вакансий и заполнение “нешпинельных” октаэдрических позиций ионами Co . Это говорит о появлении кластеров со структурой CoO в структуре Co_3O_4 . Появление кластеров CoO – это общая черта для обоих типов образцов.

Дальнейшее восстановление различается на нанесенном и массивном образцах.. Восстановление нанесенного образца происходит в две стадии. Первая – переход Co_3O_4 в CoO . Вторая стадия ($\text{CoO} \rightarrow \text{Co}$) начинается при температуре 260°C и полностью не завершается даже при увеличении температуры до 400°C . При этой температуре сосуществуют две фазы CoO и Co (г.ц.к.). Видимо, ионы кобальта диффундируют в структуру оксида алюминия, что введет к образованию трудно восстанавливаемых частиц CoO . Метод дифференцирующего растворения (ДР) подтверждает нашу версию. Данные ДР для исходного – невосстановленного – образца $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяют выделить два основных состояния кобальта: фазу смешанного Co-Al -соединения и фазу соединения кобальта, растворяющуюся в существенно более жестких условиях, последняя ассоциируется с рентгенографически наблюдаемой фазой Co_3O_4 . Восстановление монофазных образцов Co_3O_4 в неразбавленном водороде протекает без образования кристаллической фазы CoO до металлического Co (г.п.у.). В тоже время, при меньших парциальных давлениях водорода (6-10% H_2 +инертный газ) восстановление происходит в две стадии.

Литература:

1. Storch G., Golambic N., Anderson R. Carbohydrates synthesis from monoxide carbon and hydrogen.// Moscow: Izdatinlit., 1954, P. 516.
2. Vishnevskii A.L., Molchanov V.V., Kriger T.A., Plyasova L.M., in Intern. Conf. On Powder Diffraction and Crystal Chemistry St. Petersburg, 1994, P. 206

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СВОЙСТВ АЛЮМОБОРАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРЕВРАЩЕНИЙ БУТЕНОВ ДОБАВКАМИ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Моисеенко М.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: bulu@ihcpl.oscsbras.ru

Рассмотрено влияние введения оксида циркония на формирование и физико-химические свойства алюмоборатной системы, а также ее каталитическую активность в различных процессах превращения бутенов (олигомеризация, алкилирование изобутана, диспропорционирование). Катализаторы готовились путем соосаждения гидроксидов алюминия и циркония аммиаком из растворов нитратных солей с последующей обработкой смешанного гидроксидного материала ортоборной кислотой и прокаливанием при 550°C. Содержание оксида циркония варьировалось от 8 до 24 мас.%. Уровень содержания оксида бора был постоянным и составлял 20 мас.%.
В ранее проведенных исследованиях было

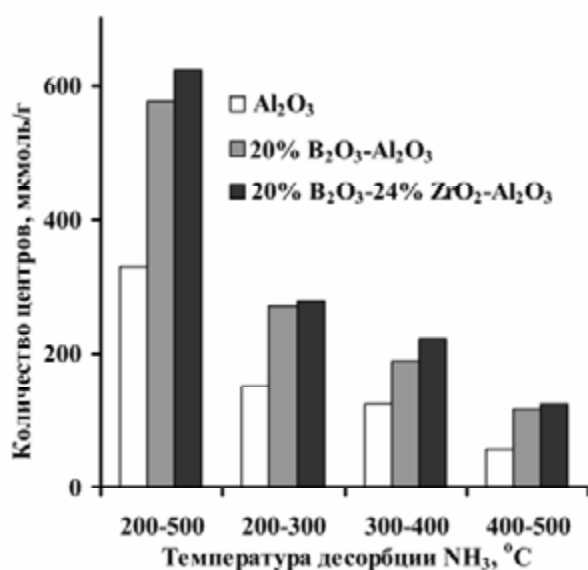


Рис. 1. Кислотные свойства образцов катализаторов по данным ТПД аммиака

показано, что при формировании алюмоборатного катализатора путем термической обработки происходит химическое взаимодействие гидроксида алюминия и ортоборной кислоты, затрудняющее кристаллизацию оксида алюминия и приводящее к получению катализатора в аморфном состоянии. По данным ДСК оказалось, что присутствие в алюмоборатной системе третьего компонента - гидроксида циркония - не сказывается на

протекании этого взаимодействия. Экзоэффект, характерный для фазового перехода тетрагональной модификации диоксида циркония в моноклинную (обычно около 450°C при термическом разложении гидроксида циркония), также не проявляется. Проведение РФА катализаторов показало, что они находятся в аморфном состоянии. Таким образом, оксид бора препятствует кристаллизации не только оксида алюминия, но и оксида циркония.

С ростом содержания оксида циркония происходит снижение удельной поверхности образцов катализаторов от 270 м²/г для немодифицированной алюмооборатной системы до 239 м²/г для образца с содержанием оксида циркония 24% (мас.). При этом объем пор катализаторов остается примерно одинаковым и изменяется в пределах 0.45-0.50 см³/г.

Кислотные свойства поверхности системы Al-Zr-B-O_x (рис. 1) были исследованы методом термопрограммированной десорбции аммиака. Общее количество кислотных центров для катализатора, модифицированного оксидом циркония несколько выше чем для алюмооборатного катализатора (620 против 570 мкмоль/г), и почти в 2 раза выше, чем для γ-оксида алюминия (340 мкмоль/г). Характер распределения кислотных центров по силе (температуре десорбции аммиака) для всех рассматриваемых образцов качественно идентичен.

Таблица 1. Показатели каталитических свойств образцов систем Al-B-O_x (в числителе) и Al-Zr-B-O_x (в знаменателе) в процессах превращения бутенов.

Реакция	Степень превращения бутенов, %	Состав продуктов C ₁ -C ₄ , мас.%			Состав продуктов C ₅₊ , мас.%				
		алканы C ₁ -C ₄	этилен	пропилен	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉₊
Олигомеризация	<u>96.6</u>	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	<u>13.6</u>		<u>26.8</u>	<u>59.6</u>	
	91.8	0.0	0.0	0.0	10.8		34.8	54.4	
Алкилирование	<u>91.2</u>	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	<u>0.0</u>	<u>48.3</u>		<u>33.3</u>	<u>18.3</u>	
	93.2	0.0	0.0	0.0	52.4		46.0	1.6	
Диспропорционирование	<u>36.1</u>	<u>54.5</u>	<u>6.7</u>	<u>38.3</u>	<u>20.9</u>	<u>2.9</u>	<u>11.2</u>	<u>19.5</u>	<u>45.5</u>
	61.5	72.4	4.3	23.3	57.1	3.4	9.0	10.2	20.3

Каталитические свойства Al-Zr-B-O_x и Al-B-O_x в процессе олигомеризации бутенов практически не различаются, что еще раз указывает на близкий уровень общей кислотности этих систем. В процессе алкилирования изобутана бутенами цирконийсодержащий образец обеспечивает большую селективность по целевым изооктановым углеводородам. Как и в случае алкилирования, в процессе диспропорционирования проявились различия в селективности действия, а также в активности алюмооборатного и алюмоцирконооборатного катализаторов. Катализатор Al-Zr-B-O_x обеспечивает более высокую степень превращения бутенов и значительно больший выход алкановых углеводородов. Таким образом, присутствие ZrO₂ сказывается на ходе процессов алкилирования и диспропорционирования

бутенов, что может быть связано с его влиянием на природу кислотности боратсодержащих систем на уровне соотношения брэнстедовских и льюисовских кислотных центров. Однако, этот вопрос требует специального изучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 07-03-00271-а).

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФОТОЛИЗА БЕНЗАЛЬДЕГИДА, ПРОМЕЖУТОЧНОГО ПРОДУКТА ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗАГРЯЗНЕННОЙ АТМОСФЕРЕ

Быкова М.В.

Новосибирский государственный университет

ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск, 630090

Институт химической кинетики и горения СО РАН

ул. Институтская, 3, г. Новосибирск, 630090

Бензальдегид (PhCHO) является атмосферным загрязнителем, образуется в результате фотоокисления некоторых ароматических углеводородов, например, толуола. Бензальдегид всегда присутствует в ощутимых количествах (наряду с формальдегидом и ацетальдегидом) в загрязненной атмосфере городов. К примеру, выбросы в атмосферу в процессе эксплуатации двигателей, работающих на дизельном топливе, могут содержать бензальдегид в количестве нескольких сотен ppb .

Бензальдегид фотолизуется в УФ-области длин волн солнечного света с высокой эффективностью. Для здоровья человека опасен не столько сам бензальдегид, сколько продукты его фотолиза, а именно, те, которые могут претерпевать переход из газообразного состояния в аэрозольное.

В связи с этим представляет интерес изучение кинетики газофазного фотолиза бензальдегида, а также влияние на нее других веществ, присутствующих в атмосфере, в частности воды.

Ранее было установлено, что бензальдегид в газовой фазе образует с водой ассоциаты состава 2:1 соответственно. Образование ассоциата может влиять на фотохимию PhCHO .

В данной работе детально исследована зависимость константы скорости фотолиза бензальдегида в воздухе и в инертном газе азоте от давления водяного пара, а также от начальной концентрации $[\text{PhCHO}]$.

Реакционная смесь фотолizовалась полным светом ртутной лампы ДРШ-500. Начальная концентрация $[PhCHO]$ в экспериментах варьировалась от $5.94 \cdot 10^{-2}$ до 0.14 торр, а воды – от $0.28 \cdot 10^{-3}$ до 11.88 торр.

В ходе работы была получена зависимость константы скорости фотолиза бензальдегида от концентрации воды в воздухе и в инертном газе азоте (см. рис. 1). Видно, что скорость фотолиза возрастает с увеличением концентрации воды в обоих случаях.

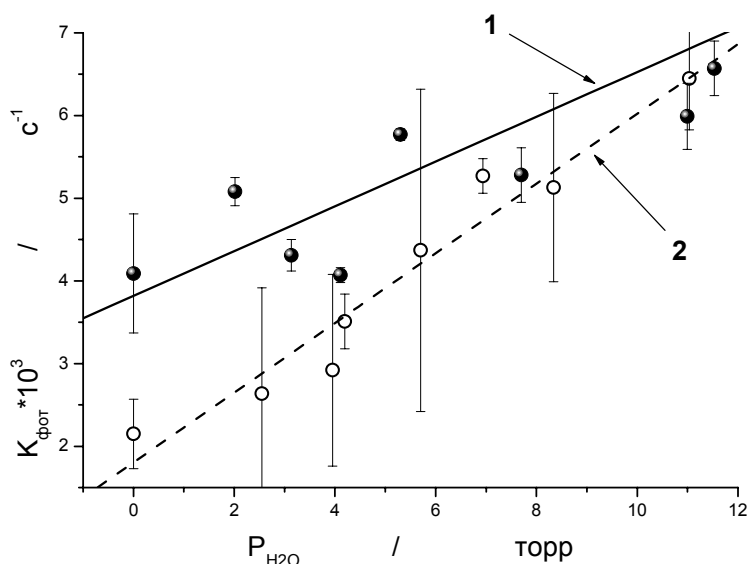


Рисунок 1. Зависимость константы скорости фотолиза от давления водяного пара:
(1) - в воздухе; (2) – в азоте

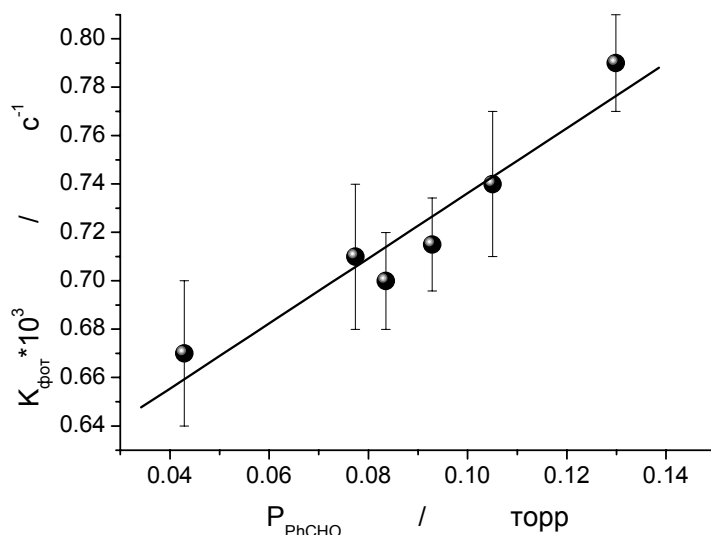


Рисунок 2. Зависимость константы скорости фотолиза PhCHO в азоте от начальной концентрации. $[H_2O] = 11$ торр

Также было установлено, что константа скорости фотолиза возрастает с увеличением начальной концентрации $[\text{PhCHO}]$ в присутствии воды (см. рис. 2), а в ее отсутствии не меняется.

УФ-спектр поглощения бензальдегида с добавлением воды практически не меняется, но скорость фотолиза при этом заметно возрастает. Это можно объяснить изменением механизма фотолиза.

Предложена кинетическая схема, включающая образование комплекса бензальдегида с водой. Данная схема качественно описывает полученные в ходе работы результаты.

СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ДЛЯ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ТЭЦ

Ванаг С.В., Загоруйко А.Н., Симонова Л.Г., Бальжинимаяев Б.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5*

E-mail: vanag@catalysis.ru

Общая мощность угольных электростанций Российской Федерации составляет около 19% от общего объема производства электроэнергии в стране, причем, по прогнозам РАО ЕЭС, эта доля в ближайшее время будет расти из-за опережающих темпов роста цен на прочие виды энергоносителей (в первую очередь – природный газ). Одной из наиболее важных экологических задач в угольной электроэнергетике является очистка дымовых газов ТЭЦ от пыли угольной золы.

Почти половина электростанций в России используют улавливание пыли с помощью электростатических фильтров (ЭСФ). Улавливающая эффективность ЭСФ существенно зависит от электрического сопротивления летучей золы. Золу со слишком высоким сопротивлением сложно поляризовать и осадить, кроме того, после осаждения ее сложно удалить с осаждающих электродов ЭСФ. В связи с этим, имеет большое значение повышение эффективности ЭСФ за счет снижения сопротивления летучей золы. Этот эффект может быть достигнут с помощью технологии модернизации ЭСФ, известной как кондиционирование: впрыск малых количеств SO_3 и его последующая адсорбция на поверхности частиц позволяет эффективно увеличить электропроводность золы.

Одним из оптимальных способов введения SO_3 в ЭСФ является производство триоксида серы через каталитическое окисление диоксида серы: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ (1). При этом важной задачей является управляемое окисление SO_2 , позволяющее достигать необходимых концентраций триоксида серы в газах на уровне, требуемом для снижения сопротивления летучей золы с одновременной минимизацией проскока SO_3 .

Наибольший интерес для этой технологии представляют катализаторы на основе стекловолокнистых носителей. В этих катализаторах в качестве носителей для активных компонентов используются стеклянные микроволокна, структурированные в виде нитей в стеклотканях различного плетения. Применительно к реакции (1) перспективными видами активных компонентов являются платина и оксид ванадия. Учитывая вышеизложенное, были синтезированы различные образцы катализаторов и проведено их сравнительное тестирование.

Эксперименты проводились на лабораторной установке в следующих условиях: навеска катализатора – 0,1 г.; состав реакционной смеси: SO_2 – 1,67%, O_2 – 3,33%, He – 95%; расход смеси – 51 мл/мин; время контакта – 0,5 сек. Температура реактора менялась в диапазоне от 250°C до 550°C. Было обнаружено (рис.1), что платиновые образцы демонстрируют в целом более высокую активность, чем ванадиевые, особенно в области высоких температур (выше 450°C).

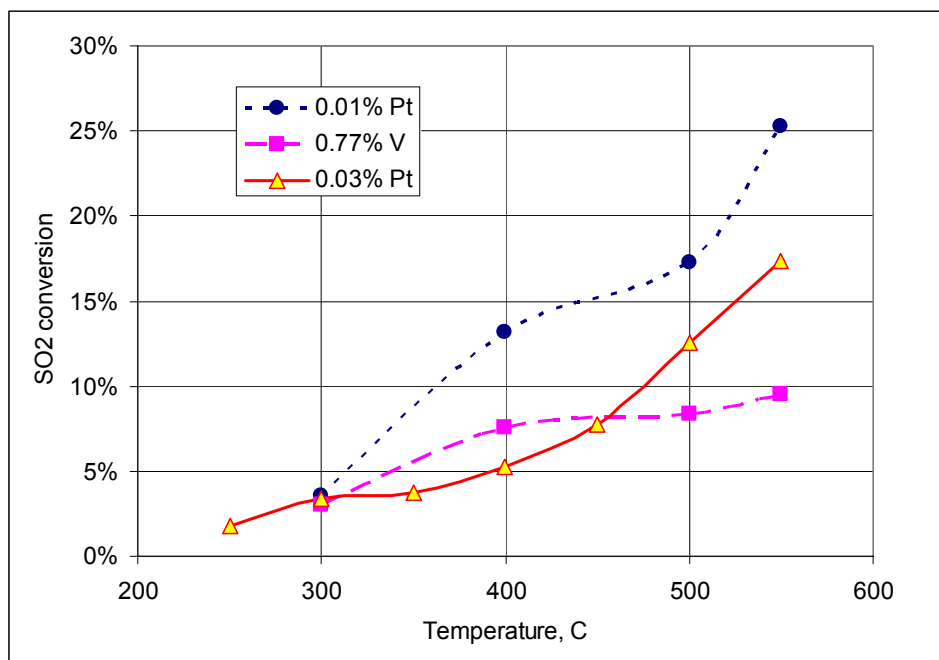


Рис.1. Зависимость конверсии диоксида серы в зависимости от температуры эксперимента на различных стекловолокнистых катализаторах.

Обозначения: 0.77% V – образец с пятиокисью ванадия в качестве активного компонента; 0.01/0.03% Pt – образцы на циркониевом стекле с весовым содержанием платины 0.01% и 0.03% соответственно.

Обращает на себя внимание тот факт, что среди платиновых образцов более высокую активность демонстрирует образец с более низким содержанием платины (0.01%). На первый взгляд, такая закономерность выглядит парадоксальной. Однако проведенная характеристика образцов показала, что в образце с более низким содержанием платины доминирует ионная форма платины, а на образце с более высоким содержанием – металлическая платина. Таким образом, экспериментально подтвержден теоретический тезис о том, что ионная форма платины является наиболее каталитически активной.

Работа выполняется в сотрудничестве с Всероссийским Теплотехническим Институтом и Федеральным Агентством США по Охране Окружающей Среды в рамках гранта Международного Научно-Технического Центра (МНТЦ) №3662.

ОСОБЕННОСТИ АДСОРБЦИИ БЕЛКА АЛЬБУМИНА НА ОБРАЗЦАХ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА

Веселовская А.В., Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: medugli@ihcp2.oscsbras.ru

Известно, что белковые молекулы, накапливаясь в биологических средах, нарушают процессы метаболизма. В настоящее время наиболее эффективным методом восстановления гомеостаза является сорбционная детоксикация организма с помощью пористых материалов. Исследования сорбции соединений белковой на поверхности сорбентов медицинского назначения вызывают особый интерес.

Углеродные гемосорбенты имеют ряд преимуществ перед другими сорбентами: химическая чистота; хорошая совместимость с биологическими жидкостями; инертность к тканям внутренних органов и форменным элементам крови; высокая прочность гранул; способность к регулированию пористой структуры и химической природы поверхности.

Вышеперечисленные свойства соответствуют требованиям, предъявляемых к сорбентам, используемых для одной из задач протеомики – выделения и разделения белковых соединений из биологических сред.

В данной работе были исследованы адсорбционные свойства углеродных сорбентов по отношению к глобулярному белку альбумину – маркера соединений белковой природы в биологических средах.

В качестве объектов исследования были выбраны гемосорбент углеродный в физиологическом растворе стерильный ВНИИТУ-1 (Институт проблем переработки углеводов СО РАН, г. Омск) и модифицированные образцы углеродного гемосорбента.

Модифицирование поверхности проводили нанесением мономеров, имеющих в своем составе функциональные группы (COOH-, OH-, NH₂-) с их последующей поликонденсацией в порах углеродного сорбента. В качестве исходных мономеров были выбраны адипиновая кислота, этиленгликоль и аминокaproновая кислота, выбор которых обусловлен сосуществованием гидрофильных концевых групп и гидрофобной CH₂CH₂CH₂-цепью, обеспечивающих необходимый баланс между гидрофильными и гидрофобными взаимодействиями при контакте с белками.

Выбранные параметры поликонденсации (соотношение мономеров, температура и время процесса) позволили достигнуть определенной степени полимеризации, которая, как было показано результатами предварительных испытаний, обеспечивает хорошее закрепление модификатора на углеродной поверхности и достаточно высокий остаточный уровень функциональных групп, не вступивших в реакцию поликонденсации.

Адсорбцию альбумина проводили по разработанной методике в статистических условиях при температуре 20±2°C и постоянном перемешивании. Навеску сорбента массой 0,2 г заливали раствором адсорбата объемом 20 мл различной концентрации (3×10⁻⁶ – 4,5×10⁻³ 0,8 моль/л) и выдерживали в контакте в течение 0,5-7 часов. Величину адсорбции по разности количества адсорбата до и после адсорбции. Концентрацию альбумина определяли спектрофотометрическим методом на приборе "CECIL 1021" (Cecil instruments limited, Milton technical centre, England) при длине волны λ=280 нм и толщине кюветы 10 мм.

Предварительно была исследована структура поверхности и гранулометрический состав исследуемых сорбентов.

Известно, что на способность белковой молекулы адсорбироваться на твердой поверхности оказывают влияние несколько факторов: электростатические, межмолекулярные взаимодействия, взаимодействия между поверхностью сорбента и молекулами белка, рН среды, величина изоэлектрической точки белка. Величина вклада каждого из данных факторов зависит от химической природы поверхности, от природы белка и его конформации.

Изучено влияние данных факторов на адсорбцию молекул белка альбумина на углерод-углеродной поверхности исходных и модифицированных образцов углеродного гемосорбента.

Исследована адсорбционная способность исследуемых образцов сорбента по отношению к маркеру в зависимости от времени контакта с поверхностью адсорбента.

При проведении эксперимента в расширенном диапазоне концентрации белка в растворе показано: зависимость адсорбции альбумина из водного раствора описывается в области малых концентраций уравнением Ленгмюра, а при увеличении концентрации белка в растворе приводит к существенному изменению формы изотермы.

Показано, что адсорбция белковых молекул из раствора является сложным процессом и состоит из нескольких стадий формирования адсорбционного слоя.

Полученные данные показали, что направленно изменяя химическую природу поверхности сорбента можно регулировать их адсорбционную способность по отношению к молекулам белка.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ АММИАКА НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА БАРИЯ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Веселовская Ж.В.

*Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5*

Композитные сорбенты аммиака представляют собой пористую матрицу-носитель, в поры которой внесена активная неорганическая соль, вступающая в топохимическую реакцию с парами NH_3 . Перспективным применением данных материалов является использование в холодильных машинах, основанных на энергосберегающей и экологически чистой технологии сорбционного охлаждения.

В качестве объекта для исследования были выбраны композиты на основе хлорида бария и носителей различной химической природы и пористой структуры (вспученный вермикулит, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и углеродный материал Сибунит-7). Целью работы является изучение фазового состояния соли в композитах, исследование их сорбционного равновесия с аммиаком, и оценка эффективности сорбционного холодильника на их основе.

Композитные сорбенты готовили методом пропитки пористой матрицы по влагоемкости водным раствором хлорида бария с последующей сушкой при температуре 200°C в течение 12 часов. В результате были синтезированы следующие образцы: «16% $\text{BaCl}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ », «19% $\text{BaCl}_2/\text{Сибунит-7}$ » и «41% $\text{BaCl}_2/\text{вермикулит}$ »

Изучение фазового состава образцов методом РФА (Рис.1) показало, что во всех композитах соль присутствует в виде двух фаз – орторомбической и гексагональной. При этом для кристаллического хлорида бария в тех же условиях характерно наличие только

одной устойчивой орторомбической фазы. Метастабильная гексагональная фаза, по-видимому, стабилизируется в результате диспергирования соли в порах матрицы-носителя. Соотношение между двумя фазами соли в композите зависит от выбора носителя: в образце на основе вермикулита преобладает орторомбическая фаза, в порах Сибунита – гексагональная, а в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обе фазы присутствуют в приблизительно равных количествах. Дисперсность и кристалличность соли в исследуемых композитах также различается. На рентгенограммах для образцов на основе вермикулита и Сибунита наблюдаются четкие узкие рефлексы, что свидетельствует о том, что соль в данных образцах хорошо окристаллизована. Для образца на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ рефлексы значительно уширены. По-видимому, соль в данном композите находится в нанодисперсном состоянии и, возможно, взаимодействует с поверхностью матрицы.

Исследование сорбционного равновесия композитных сорбентов с аммиаком проводили методом прямого измерения изостер сорбции диапазоне температур $T=20\text{-}90^\circ\text{C}$ и давлений $P=0.1\text{-}9.0$ бар. В координатах уравнения Клаузиуса–Клапейрона изостеры представляют собой прямые линии, из тангенса угла которых были определены теплоты сорбции аммиака на композите, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат, – энтропии этого процесса: $\ln(P)=\Delta H/RT-\Delta S/R$ (R – универсальная газовая постоянная, 8.31 Дж/моль·К).

Сравнение величин теплоты и энтропии сорбции для композитных сорбентов и массивного BaCl_2 показало, что термодинамические свойства материала существенно зависят от выбора носителя. Для композита на основе вермикулита средние значения теплоты и энтропии сорбции оказались близки к значениям для массивной соли, а для сорбентов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Сибунита – они существенно ниже.

На основе экспериментально измеренных изостер были построены изотермы сорбции аммиака на исследованных сорбентах (Рис. 2). Было установлено, что при помещении соли в макропоры вермикулита ее сорбционные свойства по отношению к аммиаку не изменяются по сравнению с массивным состоянием и равновесие в системе носит моновариантный характер. Для композитов на основе мезопористых $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Сибунита сорбционное равновесие приобретает дивариантный характер. Такое изменение свойств соли мы связываем с размерными эффектами.

На основе полученных экспериментальных данных были построены рабочие циклы сорбционного холодильника для получения льда и кондиционирования воздуха. Для каждого цикла был проведен расчет холодильного коэффициента и удельной энергии холодильника. Показано, что расчетный коэффициент эффективности сорбционного холодильника на основе композитного сорбента аммиака достигает значения 0.6 , а его удельная энергия – 300

кДж/кг, при этом для регенерации сорбента можно использовать источник тепла с температурой менее 100°C.

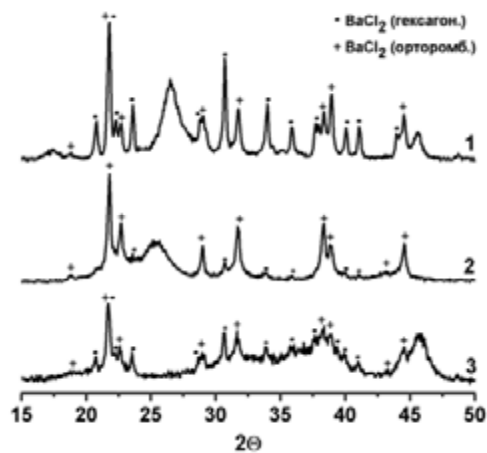


Рис. 1. Рентгенограммы композитных сорбентов (1 - BaCl₂/вермикулит, 2 – BaCl₂/Сибунит, BaCl₂/γ-Al₂O₃)

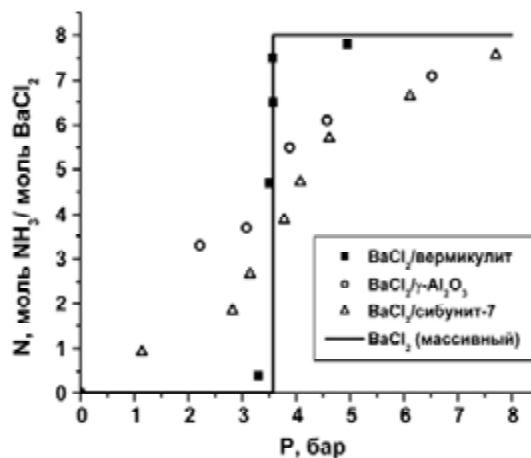


Рис. 2. Изотермы сорбции аммиака для композитов на основе хлорида бария при температуре 30°C.

СИНТЕЗ СТЕРЕОИЗОМЕРОВ 4-АМИНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОЛИНОВ

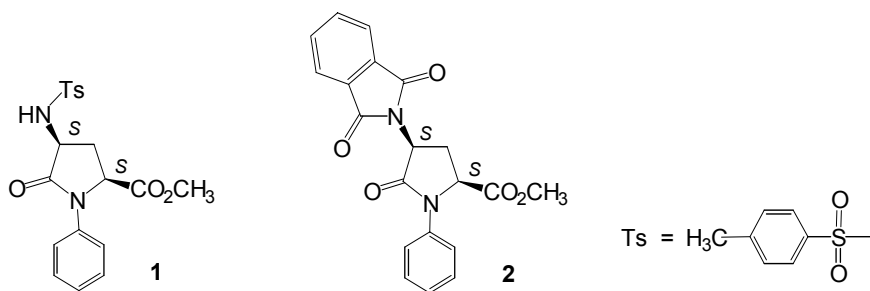
Низова И.А., Шалунова К.Е., Вигоров А.Ю., Садретдинова Л.Ш., Гришаков А.Н.,
Ежикова М.А., Кодесс М.И., Ганебных И.Н., Краснов В.П.

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620041, Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22 / 20*

Факс: (343) 374 1189. E-mail: ca@ios.uran.ru

Разработка методов синтеза стереоизомеров 4-аминозамещенных пролинов и 5-оксипролинов, используемых в синтезе биологически активных соединений, в том числе конформационно-ограниченных аналогов природных соединений, является актуальной [1, 2].

Одним из путей синтеза стереоизомеров производных 4-аминопролина может служить восстановление стереоизомеров 4-аминозамещенных 5-оксипролинов, в частности защищенных (2*S*,4*S*)-4-амино-1-арил-5-оксипролинов **1** и **2**, легко получаемых методом нуклеофильного замещения галогена из 4-галогенпроизводных глутаминовой кислоты с последующим удалением защитных групп и замыканием лактамного цикла [3].



Нами исследовано влияние природы защитной группы, восстановителя и условий реакции на региоселективность восстановления.

Установлено, что в зависимости от условий синтеза реакционные смеси могут содержать различные продукты восстановления (**3–9**, табл. 1 и 2). Наибольшая региоселективность достигается при применении в качестве восстановителя комплексов BH_3 .

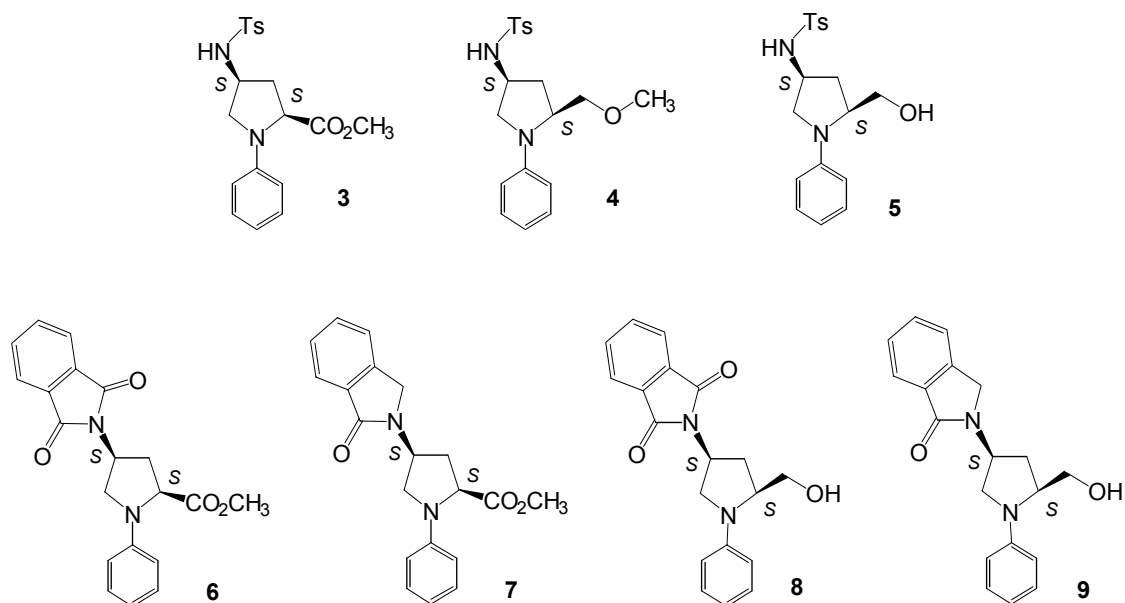


Таблица 1. Восстановление соединения **1**.

Условия			Препаративный выход продуктов, %		
Восстановитель, количество	Температура, °C	Время, сут.	3	4	5
$LiAlH_4$, 4 экв.	20	1	–	–	37
$BH_3 \times (CH_3)_2S$, 4 экв.	20	7	23	–	26
	40	4	4	–	72
$BH_3 \times TGF$, 4 экв.	20	7	–	12	52
	40	5	–	50	–

Таблица 2. Восстановление соединения **2**.

Условия			Препаративный выход продуктов, %			
Восстановитель, количество	Температура, °C	Время, сут.	6	7	8	9
$BH_3 \times (CH_3)_2S$, 4 экв.	20	4	14	28	10	19
$BH_3 \times TGF$, 1,5 экв.	40	7	21	20	–	–

В случае соединения **1** наилучшие результаты дало применение $\text{NH}_3 \times (\text{CH}_3)_2\text{S}$ при 40°C , что позволило получить с выходом 72% пролинол **5**. При восстановлении соединения **2** выходы сложных эфиров **6** и **7** выше, чем выходы сложного эфира **3** при восстановлении соединения **1**. Было показано, что восстановление протекает без рацемизации. Строение соединений подтверждено данными спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C , ИК спектроскопии, элементного анализа и масс-спектрометрии.

Таким образом, разработаны методы получения полупродуктов для синтеза (2*S*,4*S*)-4-аминозамещенных 1-арилпролинов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы РФ поддержки ведущих научных школ (грант НШ 3758.2008.3) и конкурсного проекта молодых учёных УрО РАН.

Литература:

- [1] Moloney M.G., *Nat. Prod. Rep.*, 2002, 19, 597–616.
- [2] Nájera C., Yus M. *Tetrahedron: Asymmetry*, 1999, 10, 2245–2303.
- [3] Krasnov V.P., Nizova I.A., Vigorov A.Yu., Matveeva T.V., Levit G.L., Slepukhin P.A., Ezhikova M.A., Kodess M.I., *Eur. J. Org. Chem.*, 2008, 1802–1810.

НОВЫЙ УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЗАДАЧ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ МЕТОДОМ КОРТКОЦИКЛОВОЙ, БЕЗНАГРЕВНОЙ АДСОРБЦИИ

Воденников А.Н.

*Институт катализа имени Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5*

E-mail: gvan@catalysis.ru

Метод короткоциклового, безнагревной адсорбции (КБА) основан на различной адсорбции газов при разных давлениях. Используется для разделения смесей газов, в частности воздуха с целью получения отдельных газов (азота, кислорода), достаточно чистых для практического применения (до 95%). При малых объемах производства (до 6000 л/ч) более выгоден и менее энергозатратен, чем криогенный способ получения газов.

Селективность разделения газов в данном методе зависит от параметров цикла установки КБА (времени стадий, изменения давления) и от адсорбента, который используется для

разделения. Известно, что для выделения кислорода из воздуха используются цеолиты типа NaX, для выделения азота и углекислого газа – углеродные молекулярные сита (УМС) различных марок. В настоящее время производство углеродных молекулярных сит в промышленности России представлено незначительно, поэтому стоит задача поиска перспективных углеродных сорбентов.

В данной работе в качестве предшественников предполагается взять материалы, уже зарекомендовавшие себя в процессах разделения газовых смесей. Например, продукты пиролиза фурфурилового спирта (ФС) позволяют разделять смеси O₂/N₂ методом КБА при комнатной температуре, однако эффективность разделения пока недостаточна для их практического использования. Введение минерального компонента даст дополнительные возможности по регулированию наноструктуры и, соответственно, управлению эффективностью таких УМС.

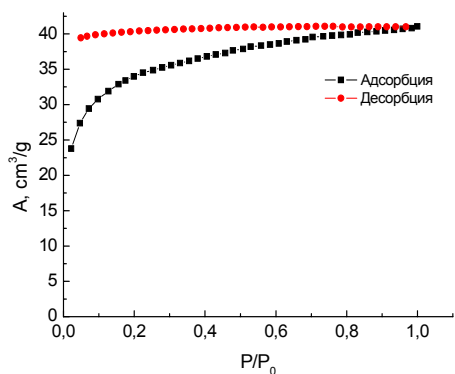


Рис.1. Изотерма адсорбции азота 77К УММС

Исследования показали, что углерод-минеральные молекулярные сита (УММС, CSMS), синтезированные путем полимеризации фурфурилового спирта (ФС) в присутствии тетраэтилсилана (ТЭОС) с разным соотношением ФС/ТЭОС при комнатной температуре, имеют серьезные перспективы в задачах разделения газов. В качестве катализатора реакции полимеризации ФС использовали серную кислоту (H⁺). Для обеспечения протекания реакции смесь

нагревали до 80°C, затем сушили в токе воздуха при 300°C. Далее образцы прокаливали при 750°C в токе аргона с целью карбонизации. Измерение изотерм низкотемпературной адсорбции азота при 77К (Рис.1) показало неравновесный характер адсорбции в стандартных условиях измерений. Это указывает на режим активированной диффузии в порах, что объясняется присутствием в образцах узкого набора микропор по размерам, близким размеру молекулы азота. Измерены изотермы адсорбции азота и углекислого газа при 25°C (Рис.2). Согласно этим данным, наблюдается молекулярно-ситовой эффект, выражающийся в различии адсорбционной емкости материалов для разных газов: при 1 атм образцы сорбируют до 4,5 нсм³/г азота и 1,5 нсм³/г углекислого газа.

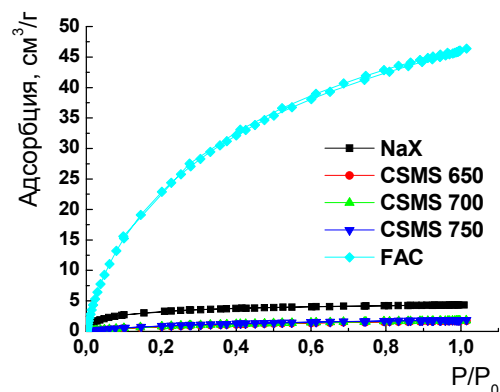
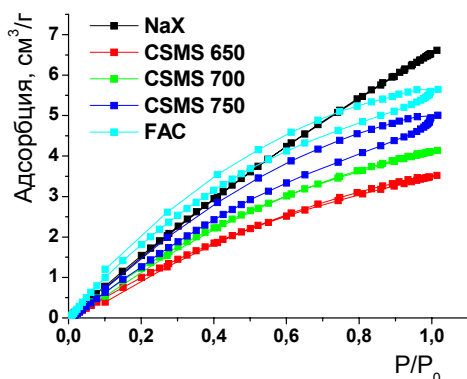


Рис.2. Изотермы адсорбции азота (слева) и углекислого газов (справа) при 298К на УММС.

Рис.3. Изотермы адсорбции азота и углекислого газов 298К на УММС.

Данные приведены в сравнении с промышленным силикатным образцом типа NaX и углеродным материалом (FAC) на основе фурфуролового спирта, полученного при условиях получения УММС.

По приведенным данным были рассчитаны коэффициенты разделения азот – углекислый газ на данных материалах (Табл.1.).

Табл.1. Коэффициенты разделения газов при 1 атм для адсорбции газов при 298К.

Materials	N ₂ /CO ₂ ratio
NaX	1,5
CSMS 650	2,1
CSMS 700	2,3
CSMS750	2,7
FAC	0,12

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА КУЛОНОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ДЛЯ ОЦЕНКИ ИНТЕГРАЛЬНОЙ АНТИОКСИДАНТНОЙ СПОСОБНОСТИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОБЪЕКТОВ

Волосников А.Д., Иванцова Г.В.

Курганский государственный университет

640000, г. Курган, ул. Гоголя, д. 25

E-mail: ivantsovagv@mail.ru

В настоящее время является достаточно актуальным изучение антиоксидантной активности различных систем и природных объектов. Это связано с тем, что активация процессов свободнорадикального окисления в тканях живых организмов приводит к целому ряду патологий. Для коррекции таковых нередко рекомендуют лечебные и

профилактические средства, в первую очередь антиоксиданты, каковые снижают как интенсивность свободнорадикального окисления, так и тяжесть клинических симптомов. В последнее время существует тенденция к использованию препаратов природного происхождения, содержащих целый комплекс антиоксидантов. Такие препараты, как правило, весьма мягко воздействуют на организм и сравнительно малотоксичны. Кроме того, антиоксиданты растительного происхождения уменьшают побочные эффекты, возникающие при применении синтетических лекарственных средств и в результате действия на организм ионизирующего излучения.

Классическим методом изучения антиоксидантной способности (АОС) является оксидиметрическое титрование. Однако применение электрохимических методов анализа к природным объектам имеет немало преимуществ: большая номенклатура определяемых веществ, широкие интервалы определяемых содержаний, простота аппаратного и методического оформления, отсутствие в ряде случаев необходимости концентрирования, высокая правильность и высокая воспроизводимость.

Нами была проведена оценка интегральной антиоксидантной способности (АОС) некоторых лекарственных растений, чаев и биологически активных добавок к пище путем титрования их отваров электрогенерированными хлором и бромом, а также путем обратного титрования раствором ванадата аммония.

Электрогенерация галогенов осуществлялась на потенциостате П-5827 при постоянной силе тока 5,0 мА из водных 0,2М растворов хлорида калия и бромида калия в 0,1М растворе серной кислоты. Генераторным электродом служил сетчатый цилиндрический платиновый электрод площадью около 3 см², вспомогательным – спираль из платиновой проволоки, отделенная от анодного пространства ячейки перегородкой из тонкопористого фарфора. Индикация конечной точки титрования проводилась потенциометрически с помощью шарикового платинового электрода. Запись кривых титрования осуществлялась самопишущим потенциометром КСП4.

Ванадатное число определялось путем обратного титрования. К аликвоте 0,01М раствора ванадата аммония в 0,05М серной кислоте приливалась аликвота анализируемого раствора, проводилось кипячение, после чего избыток ванадата оттитровывался 0,1М раствором соли Мора по дифениламину.

В качестве примера приведены данные антиоксидантной способности по хлору, бромю и ванадату аммония.

Так как окислительная способность хлора, брома и ванадат-иона различна, то, применяя различные окислители, мы получаем более полную картину антиоксидантных свойств конкретного объекта.

Таблица 1

Объект	Оценка интегральной АОС, Кл/100 г	
	Хлорная АОС	Бромная АОС
Brain-o-flex (V.I.P. Group)	16200±500	13600±500
Антиокс + (V.I.P. Group)	27100±500	23800±600
Березы почки	7500±500	4600±300
Брусники листья	41800±100	21000±100
Толокнянки листья	43100±200	16200±300
Чай зеленый «Липтон Цитрус Грин»	71000±1000	53800±400
Чай черный «Ахмад Английский завтрак»	43100±200	20800±200
Чай черный «Липтон Роял Цейлон»	45000±1000	33800±800

Таблица 2

Объект	Оценка интегральной АОС, ммоль·экв/100 г		
	Хлорная АОС	Бромная АОС	Ванадатная АОС
Brain-o-flex (V.I.P. Group)	168±5	141±5	300±30
Антиокс + (V.I.P. Group)	281±5	247±6	220±10
Березы почки	78±5	48±3	110±10
Брусники листья	433±1	218±1	470±15
Толокнянки листья	447±2	168±3	480±10
Чай зеленый «Липтон Цитрус Грин»	740±10	557±4	460±4
Чай черный «Ахмад Английский завтрак»	447±2	216±2	433±6
Чай черный «Липтон Роял Цейлон»	470±10	350±8	338±4

Таким образом, нами показана возможность использования метода кулонометрического титрования для оценки интегральной антиоксидантной способности препаратов растительного происхождения.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ПЕНТАН-ГЕКСАНОВОЙ ФРАКЦИИ

Выходцев А.В., Чеканцев Н.В., Иванчина Э.Д.

Томский политехнический университет

E-mail: VihodtsevAlexeyKL@sibmail.com

Требования к качеству моторных топлив становятся все более жёсткими («Евро 4» и «Евро 5»). Нефтеперерабатывающим заводам России приходится переходить на новый уровень получения всех видов моторных топлив.

Для того чтобы Россия сохраняла лидерские позиции, как в производстве высокооктановых бензинов, так и в экспорте топлива необходим качественно новый путь их получения.

Бензины требуемого качества по содержанию ароматических углеводородов и бензола получают смешением продуктов каталитического риформинга, изомеризации, каталитического крекинга и алкилирования.

Бензины, получаемые в России в основном процессом каталитического риформинга, не соответствуют нормам даже «Евро 4», а не за горами и новые стандарты «Евро 5». Соответственно неизбежен переход к процессам изомеризации и алкилирования, которые способны обеспечить довольно высокое октановое число с сравнительно низким содержанием ароматических углеводородов.

Одним из продуктов первичной переработки нефти является легкая прямогонная бензиновая фракция, состоящая главным образом из углеводородов C_5-C_6 в основном нормального или слаборазветвленного строения, что обуславливает невысокое октановое число. Для повышения октанового числа фракцию подвергают процессу изомеризации.

Развитие методов математического моделирования и их конкретное применение для решения научно-прикладных задач, открыло новые возможности для дальнейшего повышения эффективности процесса каталитической переработки прямогонных бензинов на Pt-контакте.

Целью данной работы стало: используя опыт работы промышленных установок изомеризации, разработать интеллектуальную компьютерную моделирующую систему, способную прогнозировать выход продукта, подбирать оптимальные параметры ведения процесса и выдавать необходимые рекомендации по эксплуатации установки.

В данной работе предложена схема возможных реакций, протекающих на катализаторе среднетемпературной изомеризации СИ-2, и, на ее основе, разработана кинетическая модель превращения углеводородов на платинооксидном катализаторе.

Был проведен анализ возможного механизма реакций процесса изомеризации пентан-гексановой фракции и составлена формализованная схема превращения углеводородов.

Была предложена математическая модель.

С помощью созданной компьютерной моделирующей системы были проведены расчеты основных показателей качества катализата. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений показало, что данная математическая модель адекватно описывает процесс. Программная реализация модели выполнена в интегрированной среде Delphi 7.

Исходными данными для расчета являются состав сырья и технологические условия ведения процесса.

С использованием найденных кинетических параметров на программно реализованной модели был проведен расчет показателей процесса. Выполненные на ЭВМ расчеты показали удовлетворительную сходимость с экспериментальными данными, погрешность не превышает 5%, что подтверждает адекватность модели реальному процессу.

При постоянных технологических параметрах был проведен расчет влияния состава сырья на октановое число.

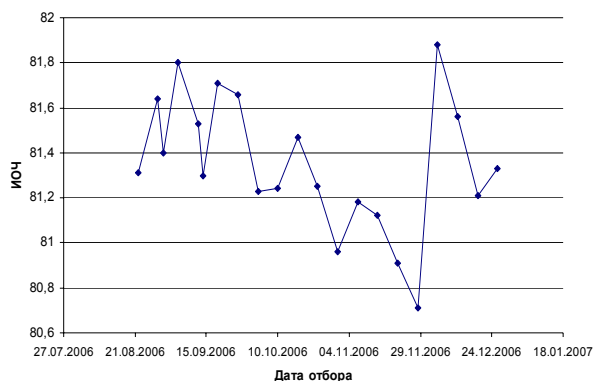


Рисунок 1

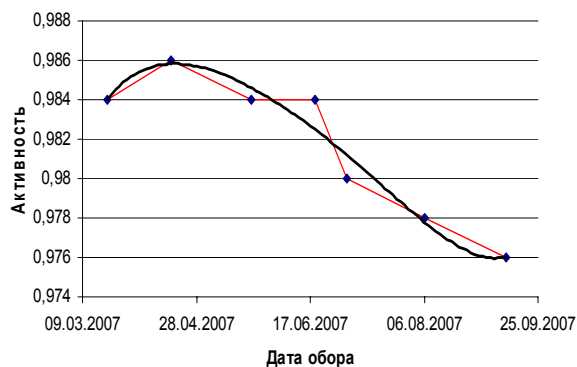


Рисунок 2

Изменение текущей активности (расчет на модели)

В процессе изомеризации пентан-гексановой фракции на установке Л-35-11/300 происходит падение активности катализатора СИ-2 при увеличении объема переработанного сырья. Основная задача, поставленная в данной работе, достигнута. Создана компьютерная моделирующая система, способная рассчитывать текущие параметры действующей установки и прогнозировать ее работу с учетом влияния различных факторов. Данная система является интеллектуальной, т.к. в основе обработки данных лежит физико-химическая сущность описания процесса изомеризации, система содержит базу данных и базу знаний, имеет возможность анализа ситуаций, происходящих во время эксплуатации установки, и может выдавать конкретные рекомендации оператору по устранению неполадок в системе.

АЛКИНИЛПРОИЗВОДНЫЕ ПЕНТАЦИКЛИЧЕСКИХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ

Говди А.И.

Институт химической кинетики и горения СО РАН

630090, г Новосибирск, ул. Институтская, 3

E-mail: vasilev@kinetics.nsc.ru

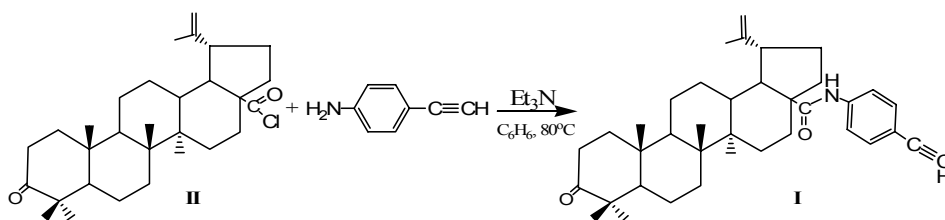
В последние годы возрастает внимание к пентациклическим тритерпеноидам растительного происхождения групп лупана и олеанана как объектам синтетических трансформаций. В этих соединениях сочетаются такие особенности как распространенность в природе, доступность и высокая ценность для медицины целого ряда полусинтетических производных, часто получаемых путём относительно несложных превращений.

Обзоры и оригинальные работы, опубликованные в последнее десятилетие, особо выделяют такие фармакологические свойства производных олеанана и лупана, как противовирусная (HIV-1), противораковая, иммуномодулирующая и некоторые другие виды активности [1, 2].

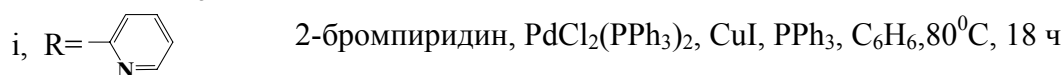
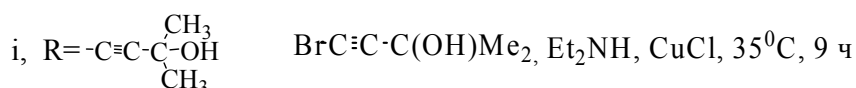
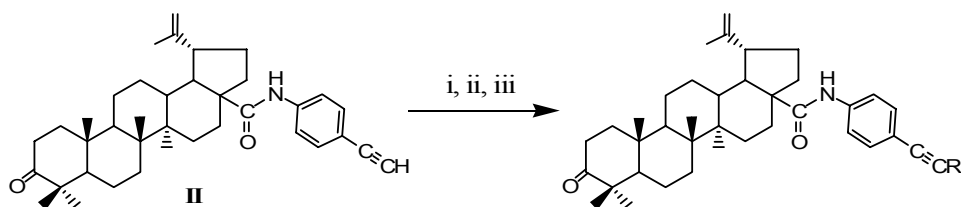
Нами предпринята попытка синтеза производных бетулоновой кислоты, содержащих ацетиленовые структурные фрагменты.

Наше решение синтезировать эти соединения опирается на две предпосылки: обилие сведений о высокой противораковой активности природных ацетиленовых метаболитов [3] и практически полное отсутствие данных о синтезе ацетиленовых производных тритерпеноидов.

В качестве первого ключевого соединения мы использовали амид бетулоновой кислоты **I**, полученный из хлорангида **II** и 4-аминофенилацетилена стандартным методом.



С помощью этого ключевого соединения, используя высокую СН-кислотность концевого метинового протона, была осуществлена серия дальнейших модификаций и функционализации молекулы бетулоновой кислоты. Были проведены наиболее типичные превращения для алкинов-1: реакции Манниха, Соногаширы, Ходкевича-Кадио.



Структура новых соединений доказана с помощью спектральных и аналитических методов.

Работа поддержана Интеграционным грантом СО РАН № 54, грантом РФФИ №07-03-00048а, CRDF RUXO 008-NO-06 и Химическим Сервисным центром СО РАН.

Научный руководитель - д-р хим. наук, профессор С. Ф. Василевский.

Литература:

1. P.A. Krasutsky, Nat. Prod. Rep., 2006, 23, 919.
2. Dzubak, M. Hajdуч, D. Vydra, A. Hustova, M. Kvasnicsa, D. Biedermann, L. Markova, M. Urban, J. Sarek, Nat. Prod. Rep., 2006, 23, 394.
3. Dembitsky V.M., Levitsky D.O., Nat. Prod. Commun., 2006, 1, № 5, 405.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИЙ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАНА И C_{5+} АЛКАНОВ

Голинский Д.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

Россия, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: goldim@ihcp1.oscsbras.ru

Одним из первых упоминаний о возможности проведения сопряжённой конверсии C_2 - C_5 углеводородных газов с более высокомолекулярными углеводородами, в условиях риформинга на алюмоплатиновых катализаторах появились в патентах RU 2144056. 1999 и

RU 2144992. 1999, описывающих изобретения подобного характера с увеличением выхода риформинг – бензина на 3.8 – 5.6 % [1].

Однако природа каталитического действия, закономерности формирования и природа активных центров участвующих в процессе сопряжённой конверсии углеводородов C_3 - C_4 и C_{5+} не изучены до сих пор и представляют большой интерес с точки зрения фундаментальных и прикладных исследований.

В рамках данной работы предпринята попытка изучения влияния природы активных центров на активность и селективность сопряжённой конверсии бутана и C_{5+} углеводородов. Предложен возможный механизм протекания сопряжённой конверсии рассматриваемых углеводородов.

На основании термодинамических расчётов и ранее полученных данных (пилотных испытаний) совместного превращения C_3 - C_4 углеводородных газов и бензиновой фракции 95 – 180°C была разработана методика испытаний модельных образцов в реакциях сопряжённой конверсии n - C_4 и n - C_5 (C_6) алканов.

Проведены синтезы модельных образцов катализаторов с различным отношением Pt^{σ}/Pt° центров (Pt^{σ} – ионная платина с зарядом близким к +2, Pt° – дисперсные частицы металлической платины) на носителях Al_2O_3 и SiO_2 . Состояние платины определяли по адсорбции O_2 и (O_2 - H_2) – титрованию по методике [2]. Изменение соотношения Pt^{σ}/Pt° центров варьировалось изменением условий приготовления носителя, а также специальными приёмами в процессе пропитки.

Каталитические испытания показали, что активность катализатора (степень конверсии бутана) значительно зависит от состояния платины в катализаторах. Конверсия бутана не наблюдалась, для образцов с содержанием Pt° 100% и, наоборот, увеличивалась с увеличением отношения Pt^{σ}/Pt° центров (конверсия бутана на уровне 15-25%). Существенно различался и выход различных групп углеводородов в зависимости от доли Pt^{σ} . Увеличение отношения Pt^{σ}/Pt° центров приводит к значительному увеличению доли изомеров и ароматических углеводородов молекулярной массой C_{6+} .

Модельные образцы, синтезированные с введением кислотного компонента (HCl , HF) в носитель, и последующим нанесением платины, показали существенное увеличение активности в ряду $Pt/Al_2O_3 < Pt/Cl/Al_2O_3 < Pt/F/Al_2O_3$ (степень конверсии бутана до 45%) и селективности (выход углеводородов C_{6+} до 4,5%) катализаторов по сравнению с не модифицированными образцами.

Предположено, что для реализации реакций конверсии лёгких алканов (бутана) в углеводороды C_{6+} массой в условиях их совместной конверсии с C_{5+} алканами необходимо наличие на поверхности катализатора парных кислотных центров различной силы Pt^{σ} - ЛКЦ.

В составе этих центров Pt^σ- S(C), образующиеся в процессе взаимодействия Pt^σ центров с H₂S и CH_x, выступают в качестве мягких основных центров Льюиса, а ЛКЦ оксида алюминия (низкокоординированные катионы Al³⁺) выступают в качестве «жестких» центров Льюиса.

Предложен механизм реакции сопряжённой конверсии бутана и C₅₊ алканов, согласно которому адсорбция C₅₊ происходит на Pt^σ – S(C) центрах, а бутана на ЛКЦ (Al³⁺). Для активации молекул C₄ по-видимому, необходимо присутствие жестких центров ЛК. Увеличение концентрации C₄ в составе углеводородного переходного комплекса на активном центре способствует увеличению селективности образования C₇ - C₈ изопарафиновых и ароматических углеводородов, обладающих более высокой термодинамической вероятностью образования по сравнению с C₈-C₉ углеводородами.

Литература:

1. Белый А.С. и др. // Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности. 2003. № 6.
2. Belyi A.S., Kiryanov D.I., Smolikov M.D., Zatolokina E.V., Udras I.E., Duplyakin V.K.// Reac. Kinet. Catal. Lett. 1994. V.53. N1. P.183-189.

СОРБЦИЯ ПЛАТИНЫ (IV), КОБАЛЬТА (II) И НИКЕЛЯ (II) НЕМОДИФИЦИРОВАННЫМ ПОЛИСИЛОКСАНОМ

Голуб А.Я.¹, Неудачина Л.К.¹, Ятлук Ю.Г.²

¹*Уральский государственный университет им. А.М. Горького,
620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51*

²*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620041 г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22/20*

E-mail: alegolub@yandex.ru

Полисилоксаны, модифицированные различными функциональными группами, являются перспективными сорбентами для извлечения микроколичеств благородных и цветных металлов. Однако вклад в сорбционный процесс может вносить и матрица сорбента, которая изменяет комплексообразовательные и ионообменные свойства закрепленных групп и в то же время сама способна взаимодействовать с ионами извлекаемых металлов за счет остаточных силанольных групп поверхности.

Нами впервые золь-гель методом синтезированы полисилоксаны, модифицированные амино- и тиокарбамидной группами. Изучены сорбционные свойства этих сорбентов в отношении платины (IV) и ряда цветных металлов.

Целью данного исследования является изучение сорбции платины (IV), кобальта (II) и никеля (II) немодифицированным полисилоксаном.

Сорбент был синтезирован в Институте органического синтеза УрО РАН. Удельная поверхность, измеренная методом низкотемпературной десорбции азота, составила $100,77 \pm 1,18 \text{ м}^2/\text{г}$. Свойства сорбента были изучены в статическом режиме методом отдельных навесок.

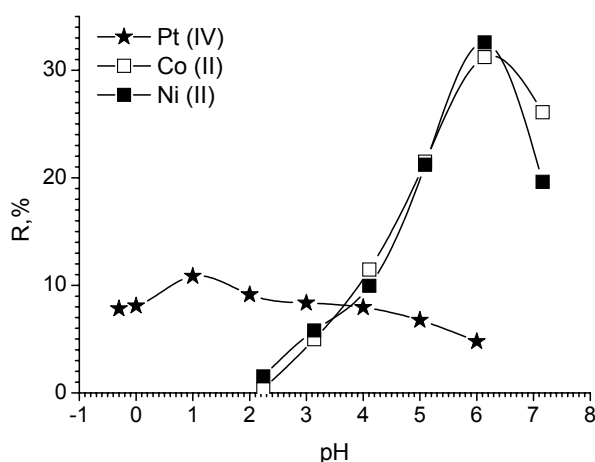


Рис. 1. Зависимость сорбции Pt (IV), Ni (II) и Co (II) немодифицированным полисилоксаном от кислотности среды.

$(C_{Pt(IV)} = 20 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{дм}^3; g_{\text{сорбента}} = 0,0100 \text{ г}; C_{Ni(II)} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{дм}^3; d_{\text{зерна}} = 0,100-0,123 \text{ мм}; C_{Co(II)} = 1 \cdot 10^{-5} \text{ моль}/\text{дм}^3; T = 23 \text{ }^\circ\text{C}; \tau = 24 \text{ ч.})$

Платина (IV) незначительно (около 11 %) извлекается в кислой области pH (рис. 1), тогда как кобальт (II) и никель (II) сорбируются в большей степени при pH = 6. Максимумы сорбции совпадают с интервалами оптимальных значений pH при извлечении данных металлов тиокарбамидными полисилоксанами, однако платина (IV) извлекается полисилоксаном, модифицированным тиокарбамидными группами, количественно (98 – 99 %), а аминокпропилполисилоксаном — до 25 %. Коэффициенты извлечения кобальта (II) и никеля (II) для всех сорбентов не превышают 30 – 35 %.

На основании сопоставления данных по сорбции изученных ионов на различных полисилоксанах можно высказать предположение о возможном характере их взаимодействия с сорбентами. Ионы платины (IV), являющиеся мягкими кислотами Льюиса и обладающие меньшим сродством к донорному атому кислорода, чем к донорным атомам азота и серы,

сорбируются модифицированными полисилоксанами преимущественно по комплексообразовательному механизму за счет взаимодействия с функциональными группами и частично по механизму ионного обмена с остаточными силанольными группами силоксановой матрицы сорбента. Кобальт (II) и никель (II) извлекаются по ионообменной реакции с силанольными группами матрицы сорбента.

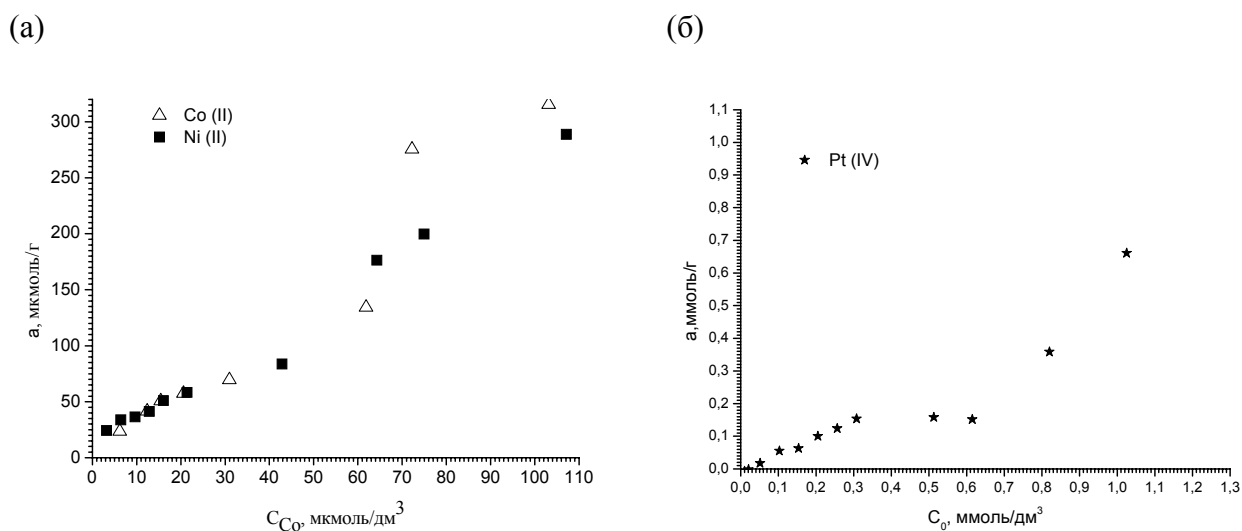


Рис. 2. Изотермы сорбции Ni (II) и Co (II) (а) и платины (IV) (б) немодифицированным полисилоксаном.

$g_{\text{сорбента}} = 0,0100 \text{ г}$; $d_{\text{зерна}} = 0,100\text{--}0,123 \text{ мм}$; $T = 23 \text{ }^\circ\text{C}$; $\tau = 24 \text{ ч}$; $pH = 6$ (а), $pH = 1$ (б)

Изотермы сорбции (рисунок 2) имеют схожий вид и выявляют однотипный механизм извлечения платины (IV), кобальта (II) и никеля (II) немодифицированным полисилоксаном. Все кривые на участке до точки перегиба адекватно описываются уравнением модели Редлиха-Петерсона, что позволяет интерпретировать экспериментальные данные следующим образом: на начальном этапе сорбции происходит взаимодействие ионов металлов с активными центрами сорбента, обладающими наименьшей энергией — образуется мономолекулярный слой сорбата. В дальнейшем наблюдается вторичная адсорбция ионов на первом сорбционном слое.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 06-03-32863-а.

ИЗУЧЕНИЕ МОНОСЛОЙНОЙ АДСОРБЦИИ СЛОЖНЫХ МОЛЕКУЛ С РАЗЛИЧНОЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ В АДСОРБЦИОННОМ СЛОЕ: МЕТОД МОНТЕ-КАРЛО

Горбунов В.А., Фефелов В.Ф.

Омский государственный технический университет,

г. Омск, пр. Мира, 11

E-mail: Vitaly_Gorbunov@mail.ru

Многоцентровая (МЦ) адсорбция представляет значительный интерес для науки о поверхностных явлениях, так как она играет ключевую роль в различных промышленных процессах, таких как смачивание, получение поверхностных пленок, разделение газов и углеводородов, в молекулярной электронике и в химических и биологических сенсорах. Примером адсорбции сложных нелинейных молекул может служить адсорбция ненасыщенных циклических углеводородов на поверхность некоторых металлов и полупроводников [1, 3]. Несмотря на практическую важность МЦ адсорбции, большинство теоретических работ посвящено моноцентральной адсорбции. Это объясняется наличием сложных статистических корреляций в системах с МЦ адсорбцией [2]. Кроме того, в случае сложных молекул, имеет место проблема различной ориентации молекул в адсорбционном слое. Целью данной работы является изучение монослойной адсорбции сложных молекул на квадратную решётку с возможностью их различной ориентации в адсорбционном слое.

Для описания адсорбции сложных молекул, мы использовали модель решеточного газа. Наиболее простой формой сложной молекулы, способной по-разному ориентироваться на квадратной поверхностной решётке, является четырёхугольная пирамида. Такая молекула может адсорбироваться двумя способами: 1) адсорбированная молекула занимает один активный центр (ац) – адсорбция на вершину; 2) адсорбированная молекула занимает четыре ац – адсорбция на грань. В модель были введены бесконечно сильные отталкивательные взаимодействия между ближайшими соседними частицами, которые в первом приближении учитывают собственный размер и сложную структуру молекулы. Модель изучалась с помощью метода Монте Карло в большом каноническом ансамбле. Параметрами модели являлись химический потенциал, температура и разность между теплотами адсорбции на грань и на вершину (Δ).

Для построения фазовой диаграммы системы использовались метод ревейтинга (reweighting, для определения фазовых переходов первого рода) и метод конечно-размерного масштабирования (кумулянт Биндера четвёртого порядка, для определения фазовых переходов второго рода). В случае фазового перехода первого рода, гистограмма

распределения плотности имеет форму двух пиков. Положение точки сосуществования двух фаз находилось подгонкой химического потенциала при данной температуре, до тех пока площади под обоими пиками не становились равными. Точка фазового перехода второго рода определялась пересечением кривых кумулянта Биндера четвёртого порядка для разных размеров решётки.

Нами были построены изотермы адсорбции и функции степени покрытия поверхности от химического потенциала (ФСП) для различных величин Δ . При достаточно высокой величине Δ ФСП носит немонотонный характер, то есть с ростом давления в газовой фазе количество свободных активных центров увеличивается. Однако изотерма адсорбции, как и положено, является монотонно возрастающей функцией. Это явление объясняется взаимным влиянием двух факторов: нелинейной формой одного из поверхностных комплексов и различной ориентацией молекул в адсорбционном слое.

Анализ результатов позволяет нам заключить, что эффект немонотонного изменения ФСП зависит от образующихся на поверхности упорядоченных фаз. Нами была построена фазовая диаграмма системы, на которой ясно видны три области, соответствующие выше упомянутым упорядоченным структурам.

Следует отметить, что по данным экспериментальной работы [3] нами была построена модель адсорбции 1,4-циклогексадиена на поверхности Si(001)- $c(4 \times 2)$. В данной системе молекула адсорбата может ориентироваться тремя различными способами с образованием π -комплекса, связанного с одним ац; ди- σ -комплекса, связанного с двумя ац; двойного ди- σ -комплекса, связанный с четырьмя ац. Причём последний поверхностный комплекс имеет нелинейную форму. Расчёт изотерм адсорбции, как и ожидалось, показал, что явление немонотонного изменения ФСП имеет место и в данной системе.

Научный руководитель – д-р хим. наук проф. А.В. Мышлявцев.

Литература:

- [1] Johnson K., Sauerhammer B., Titmuss S., King D.A. Benzene adsorption on Ir(100) studied by low-energy electron diffraction I–V analysis: Evidence for formation of tilted benzene // J. Chem. Phys. – 2001. – V.114. - №21. - P. 9539-9548.
- [2] Romá F., Riccardo J.L., Ramirez-Pastor A.J. Application of the Fractional Statistical Theory of Adsorption (FSTA) to Adsorption of Linear and Flexible k-mers on Two-Dimensional Surfaces // Ind. Eng. Chem. Res. – 2006. – V.45. - P. 2046-2053.
- [3] Hiroyuki S. Kato, Masayuki Wakatsuchi, Maki Kawai, Jun Yoshinobu. Different adsorbed states of 1,4-cyclohexadien on Si(001) controlled by substrate temperature // J. Phys. Chem. C – 2007. – V.111. - P. 2557-2564.

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ МЕТАНОЛА НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДОВ ЛИТИЯ

Грекова А.Д.¹, Гордеева Л.Г.²

¹Новосибирский государственный университет,

Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

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

Россия, 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Адсорбция является важной составляющей ряда технологических процессов, таких как разделение и очистка газовых смесей, извлечение компонентов из газовых и жидких сред, адсорбционные системы получения тепла и холода, поддержание фиксированной влажности и т.д. Требования различных приложений к свойствам сорбента могут кардинальным образом отличаться друг от друга. Поиск оптимальных материалов путём мониторинга уже известных является трудоёмкой задачей, требующей длительного времени. В связи с этим приобретает актуальность задача целенаправленного синтеза адсорбента с заранее заданными сорбционными характеристиками, удовлетворяющими требованиям данного приложения. Применение двухкомпонентных сорбентов типа «соль в пористой матрице» является очень перспективным в этом отношении, так как для этих адсорбентов существует широкий ряд возможностей воздействия на сорбционное равновесие путем изменения характеристик как носителя так и импрегнированной соли: химическая природа соли и матрицы, содержание соли в композите, размер пор матрицы хозяина, условия синтеза композита. Однако, вышеперечисленные «инструменты» не всегда позволяют получить материал с требуемыми свойствами, поэтому продолжается поиск новых параметров, влияющих на сорбционные свойства композитных сорбентов.

В данной работе изучены композитные сорбенты, приготовленные на основе смеси галогенидов лития (LiCl и LiBr) с различным мольным соотношением компонентов в порах силикагеля. Помещая в поры матрицы две соли, мы получаем дополнительную возможность изменения параметров сорбционного равновесия. Рассмотрены закономерности изменения сорбционных свойств композитов в зависимости от фазового состава системы. Показано, что в порах носителя образуются системы различного фазового состава: гомогенные твердые растворы солей или их смесь. При образовании твердых растворов солей в порах происходит последовательный сдвиг изобар сорбции по отношению к изобарам композитов на основе одной соли. При образовании смеси фаз сорбция на композите (LiCl+LiBr)/SiO₂ является линейной комбинацией сорбции на компонентах. Показана принципиальная возможность

целенаправленного варьирования сорбционных свойств композитов «соль в порах матрицы» путем использования двух активных солей.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ АЗОТ– И КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ГРУППАМИ ПУТЕМ НАНЕСЕНИЯ МОНОМЕРОВ С ИХ ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Григорьев И.В.¹, Чиркова О.А.², Бакланова О.Н.², Пьянова Л.Г.²,

Веселовская А.В.², Лихолобов В.А.²

¹Омский государственный технический университет

²Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

644040, г. Омск, ул.Нефтезаводская, 54, тел.8.3812.67-04-11, факс 8.3812.6-61-56

E-mail: baklanova@ihcp1.oscsbras.ru

Известно [1], пористые углеродные материалы являются наиболее распространенными адсорбентами по сравнению с другими неорганическими и органическими материалами, используемыми в медицине для решения проблем детоксикации, в качестве биосенсоров и для доставки лекарственных средств к пораженным участкам. Они обладают развитой удельной поверхностью (до 1000 м²/г), и большим объемом пор (до 1,0-1,2 см³/г), доступным для адсорбции. Кроме этого углеродные материалы относятся к биосовместимым материалам и имеют жесткую, химически инертную структуру.

В качестве объекта исследования были выбраны образцы гемосорбента углеродного, изготовленного из пористого углеродного материала [2]. Его получают двухстадийной термообработкой глобулярного нанодисперсного углерода: в среде углеводородных газов и в окислительной атмосфере. Гемосорбент углеродный является привлекательным материалом для иммобилизации белков, что обусловлено его мезопористой структурой, химической чистотой, высокой прочностью гранул, хорошей кровесовместимостью, возможностью строго контролировать размер пор варьированием параметров технологического процесса его изготовления.

Известно, что такие свойства углеродных поверхностей, как гидрофобность и электрический заряд затрудняют сорбцию белков и могут приводить к изменению его конформации. Для снижения данных эффектов используется модификация поверхности [3], заключающаяся в нанесении на поверхность углеродного материала функциональных групп, таких как карбоксильные, гидроксильные и амидные. После модификации углеродные

материалы обладают более высокой способностью к сорбции белков и сохранению их конформации в сорбированном состоянии.

В докладе приводятся результаты по модифицированию поверхности углеродного гемосорбента карбоксильными (COOH-) и аминными (NH₂-) группами и оценке способности модифицированных образцов гемосорбента к сорбции белков, в частности альбумина.

Для модифицирования поверхности использовался прием нанесения мономеров, имеющих в своем составе функциональные группы (COOH-, OH-, NH₂-) с их последующей поликонденсацией в порах углеродного сорбента. В качестве исходных мономеров были выбраны адипиновая кислота, этиленгликоль и аминокaproновая кислота. Выбор данных мономеров обусловлен сосуществованием гидрофильных концевых групп и гидрофобной CH₂CH₂CH₂-цепью. Эта уникальная структура обеспечивает хороший баланс между гидрофильными и гидрофобными взаимодействиями при контакте с белками.

Выбор параметров поликонденсации (соотношение мономеров, температура и время процесса) осуществлялся таким образом, чтобы обеспечить степень полимеризации не более 20. Данная степень полимеризации, как было показано результатами предварительных испытаний, обеспечивает хорошее закрепление модификатора на углеродной поверхности и достаточно высокий остаточный уровень функциональных групп, не вступивших в реакцию поликонденсации.

Для исследований использовались два образца углеродного гемосорбента существенно различающиеся размером пор. Один из образцов имел $V_{\Sigma}=0,95 \text{ см}^3/\text{г}$ и $D_{\text{пор}}=9,2 \text{ нм}$, другой - $V_{\Sigma}=0,39 \text{ см}^3/\text{г}$ и $D_{\text{пор}}=5,6 \text{ нм}$.

Полученные результаты показали, что для модифицированных образцов содержание карбоксильных групп увеличивается в 5-8 раз и составляет 0,30-0,46 мэкв/г. Содержание азота при модифицировании образцов сорбента аминокaproновой кислотой увеличивается до 0,10-0,14%.

Для образцов, модифицированных аминокaproновой кислотой, была проведена сорбция альбумина – маркера соединений белковой природы. Установлено, что нанесение на углеродную поверхность азотсодержащих групп приводит к увеличению сорбции альбумина в среднем на 20-30%.

Полученные данные показали, что путем модифицирования поверхности образцов углеродного гемосорбента определенными группами можно регулировать их адсорбционную активность по отношению к веществам белковой природы.

Литература:

1. S.R. Sandeman, C.A. Howell, G.J. Phillips, et al./ Biomaterials 26, P. 7124-7131, 2005.

2. Суrowикин В.Ф., Пьянова Л.Г., Лузянина Л.С. /Российский химический журнал, Т. LI. №5,2007, С. 159-165.
3. L.S. Wan, B.B.Ke, Z.K. Xu /Enzyme and Microbial Technology 42, P.332-339, 2008.

К ВОПРОСУ О ПРИМЕНЕНИИ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ С ЦЕЛЬЮ ИЗВЛЕЧЕНИЯ БАВ ИЗ *SAUSSUREA (Amara)*

Гринько А.А.¹, Кривонос О.И.¹, Плаксин Г.В.¹, Нурмухаметова К.А.¹

¹*Институт проблем переработки углеводов СО РАН,*

644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²*Омская государственная медицинская академия,*

644099, г. Омск, ул. Ленина, 12

E-mail: oksana@ihcp1.oscsbras.ru

Биологически активные вещества (БАВ), содержащиеся в различных растениях, играют огромную роль в поддержании и стабилизации важных биохимических и физиологических процессов человеческого организма [1].

Среди огромного разнообразия лекарственных растений значительный интерес в этом плане представляет род *Saussurea*, который относится к числу характерных восточно-азиатских родов и ареал распространения *Saussurea (Amara)* падает преимущественно на Западный и Центральный Казахстан и Сибирь (Омская, Красноярская области, Алтайский край). Он широко используется для лечения заболеваний печени, почек, желудочно-кишечного тракта, при диарее, экземе и других заболеваний, сумма БАВ, прежде всего сесквитерпеновые лактоны этого растения обладают противоямблиозным и противоописторхозным действием [2].

Ранее проводились работы по извлечению биологически активного комплекса из *Saussurea (Amara)* традиционным методом – экстракцией. Однако органические растворители сравнительно узко специфичны и не всегда обеспечивают извлечение из сырья полного комплекса биологически активных соединений и всегда возникает проблема отделения от экстракта остатков растворителя, причем технологические параметры этого процесса зачастую таковы, что могут привести к частичному или даже полному разрушению некоторых компонентов экстракта, что, в свою очередь, обуславливает изменение не только состава, но свойств выделенного экстракта [3]. В связи с этим в настоящее время предложена и активно разрабатывается технология экстрагирования растительного сырья сжатыми и

сжиженными газами, причем одним из наиболее интересных направлений в этой области является использование для экстракции диоксида углерода в сверхкритическом состоянии 31,4°C и 7,4 МПа [3, 4].

Цель нашей работы заключалась в получении сведений о процессе сверхкритической экстракции (СКЭ) *Saussurea (Amara)*, возможности извлечения БАВ и подбор оптимальных условий процесса (температуры, давления, продолжительности).

Сырьем для исследования служили надземные части растений, собранных в фазу массового цветения в Карагандинской области Республики Казахстан. Воздушно-сухой образец предварительно измельченный загружался в экстрактор объемом 150 см³ и варьировались следующие параметры: давление 8-25 МПа, температура 40-60°C и продолжительность экстракции 15-120 минут. Как видно из рис. 1 повышение давления однозначно увеличивает выход экстракта 5-15 раз.

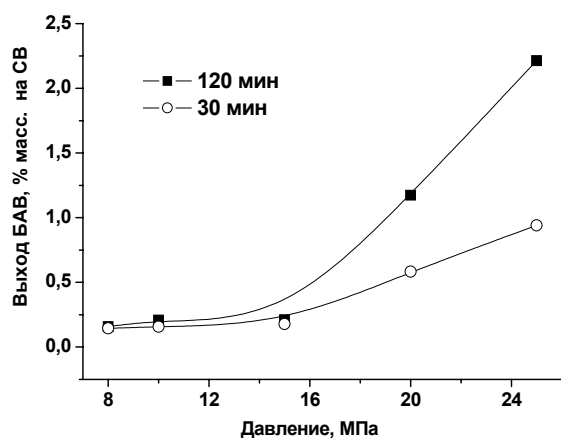


Рис. 1. Зависимость выхода СК- экстракта от давления

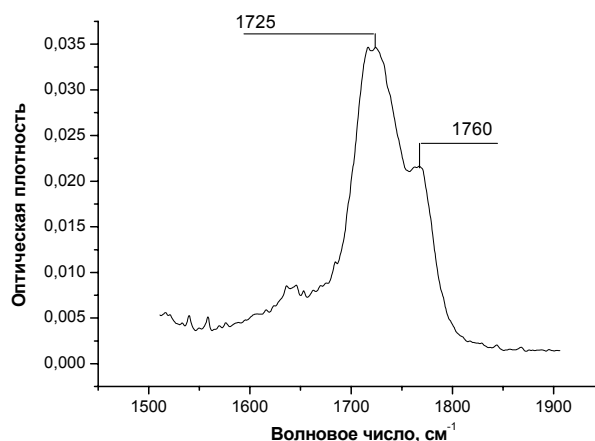


Рис. 2. ИК- спектр СК- экстракта *Saussurea (Amara)*

В ИК-спектрах сверхкритических экстрактов наблюдается хорошо выраженная полоса поглощения карбонила γ-лактона при 1760-1780 см⁻¹, которая свидетельствует о наличие сесквитерпеновых лактонов (рис.2).

Повышение полярности диоксида углерода, путем введения модификаторов – этилового спирта, воды приводит к повышению выхода БАВ из сырья.

Литература:

1. Шталь Е. Сжатые газы для экстракции и рафинирования//Издательство «Шпрингер», Берлин, Гейдельберг, Нью-Йорк, Лондон, Париж, Токио, 2006. 400 с.
2. Кагарлицкий А.Д., Адекенов С.М., Куприянов А.Н. Сесквитерпеновые лактоны

растений Центрального Казахстана. - Алма-Ата, 1987. – 238с.

3. Нурмухаметова К.А. Исследование некоторых видов Соссюреи как противопаразитарного средства: Дис. ...канд. фармацевт. Наук. Томск, 2000. 154 с.
4. D.F. Williams. Extraction with supercritical gases//Chemical Engineering Science, 1981, Vol.36, №. 11, pp.1769-1788.
5. Патент РФ №93046038/13. Способ получения CO₂ – экстрактов/Пехов А.В.//1995.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАЛЛАДИЯ И ОКСИДА ЦЕРИЯ В Pd/CeO₂ КАТАЛИЗАТОРАХ ПОЛНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО

Гуляев Р.В., Славинская Е.М., Данилова И.Г., Зайковский В.И., Амосов Ю.И.,

Боронин А.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

630090, Новосибирск, пр-т ак. Лаврентьева, д. 5

E-mail: gulyaev@catalysis.ru

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем экологии является уменьшение токсичности автомобильных выхлопов и вредных газов производств. Для обезвреживания выхлопов наиболее широко используются каталитические нейтрализаторы. Применяющиеся сегодня нейтрализаторы позволяют обезвреживать выхлопы только при повышенных (порядка 150°C и выше) температурах, когда катализатор в автомобиле уже прогрет. За время прогрева нейтрализатора около (2 – 3 мин) с момента старта двигателя выделяется столько же вредных веществ, сколько их выделяется за два часа работы двигателя в прогретом состоянии. В связи с этим, весьма важной является проблема «холодного старта», которую можно решить, путем понижения температуры зажигания катализатора. Такими свойствами обладают каталитические системы на основе оксида церия и палладия, которые позволяют снизить температуру зажигания реакционной смеси до практически комнатной. Исследование состояния компонентов катализатора и их поверхностных соединений, обеспечивающих эффективность работы палладий-цериевых катализаторов при низких температурах, является целью данной работы.

В настоящей работе было проведено комплексное физико-химическое исследование различных палладий-церий-оксидных катализаторов полного окисления СО на разных этапах приготовления и воздействия реакционной среды методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе ES300 фирмы Kratos Analytical и

кинетического тестирования на кинетической установке с проточным реактором и масс-спектрометрическим контролем состава смеси. Кроме того, образцы были дополнительно охарактеризованы методами ИКС, УФС, и ПЭМВР.

Катализаторы были приготовлены из различных образцов оксида церия, полученного осаждением из оксикарбонатов Ce^{3+} и термическим разложением нитрата трехвалентного Ce^{3+} . Палладий наносился из нитратной соли методом пропитки по влагеёмкости с добавлением уксусной кислоты для ряда катализаторов. Полученные катализаторы были прокалены при 450°C на воздухе и в водороде. Катализаторы были охарактеризованы методом РФЭС как до обработки, так и после прокаливания в водороде и на воздухе, а так же после воздействия реакционной среды.

Каталитическое тестирование методом light-off катализаторов показало, что образцы обладают высокими характеристиками, в частности, температура зажигания (T_{10}) в реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ в некоторых случаях была ниже комнатной, а температура выхода на практически полную конверсию CO (T_{90}) достигалась для некоторых образцов уже при $75\text{-}90^\circ\text{C}$.

Данные РФЭС указывают на сильное взаимодействие оксида церия и нанесенного палладия с образованием совместных соединений состава PdCeO_x . Состояние активного компонента в данных катализаторах мы приписываем палладию в составе наноразмерных кластеров порядка 1 нм, находящихся в кислородном окружении поверхностной фазы взаимодействия PdCeO_x . Детальный спектроскопический анализ данных РФЭС позволил установить, что больших металлических частиц палладия $> 1\text{ нм}$, а также оксида PdO в чистом виде на поверхности катализаторов не присутствовало. Отсутствие палладия в составе металлических и оксидных частиц с размерами $> 1\text{ нм}$ подтверждается методом УФ-Вид СДО, где отсутствуют спектральные характеристики для Pd и PdO . Также метод ПЭМВР не обнаруживает каких-либо признаков присутствия частиц Pd и PdO .

Таким образом, данные структурных и спектроскопических методов исследования позволяют сделать заключение об исключительно высокой степени диспергации палладия на поверхности носителя CeO_2 за счет сильного химического взаимодействия. Практически, в наиболее эффективных катализаторах низкотемпературного окисления палладий диспергирован на атомарном уровне и находится частично в ионном состоянии и частично в наноразмерном металлическом. Спектры РФЭС позволяют сделать предположение, что, вероятнее всего, наноразмерное каталитически активное состояние палладия представлено ковалентными связями Pd-Pd в составе кластеров палладия, окруженных ионами кислорода носителя. Усредненный заряд атомов палладия в этих кластерах определяется количеством связей этого кластера с кислородным окружением, а также размером кластера. Предложенная модель активного компонента палладий-церий-оксидных катализаторов

позволяет объяснить различное положение пиков в спектрах РФЭС в интервале значений энергии связи $Pd3d_{5/2}$ (335,5 - 336,4 эВ), т.е. заряд на атомах палладия в кластерах может варьироваться в широком диапазоне (в пределе от 0 до 2^+). Положение энергии связи компоненты, ответственной за фазу взаимодействия варьируется от 337,5 до 338,2 эВ, что объясняется изменением стехиометрии этой фазы за счет лабильности кислорода в составе кристаллической решетки $PdCeO_x$, вследствие чего палладий и церий могут легко менять свои степени окисления, тем самым, стимулируя понижение температуры реакции окисления СО.

Настоящая работа поддержана грантом РФФИ № 07-03-00797.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВ В РЕАКТОРАХ С НЕПРЕРЫВНОЙ РЕГЕНЕРАЦИЕЙ КАТАЛИЗАТОРА

Гынгазова М.С., Абрамин А.Л., Иванчина Э.Д.

Томский политехнический университет,

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: gyngazova@mail.ru

Каталитический риформинг для большинства НПЗ России – базовый процесс производства высокооктановых компонентов автомобильных бензинов и ароматических углеводородов, поэтому его оптимизация является актуальной задачей. Метод математического моделирования позволяет оценить возможные варианты реконструкции установок процессов нефтепереработки и выбрать оптимальное направление для дальнейшего совершенствования процесса.

Модель каталитического риформинга построена на базе формализованного механизма, в основу которого заложено разделение углеводородов на группы и по числу атомов углерода в молекуле: н-парафины, изопарафины, нафтены пятичленные, нафтены шестичленные, ароматические углеводороды. Техничко-экономическим критерием производства автомобильных бензинов является октановое число данных бензинов. Результаты термодинамической оценки реакций и информация о химизме превращения углеводородов на Pt-катализаторах позволяют для построения математической модели принять за основу следующую схему превращения:

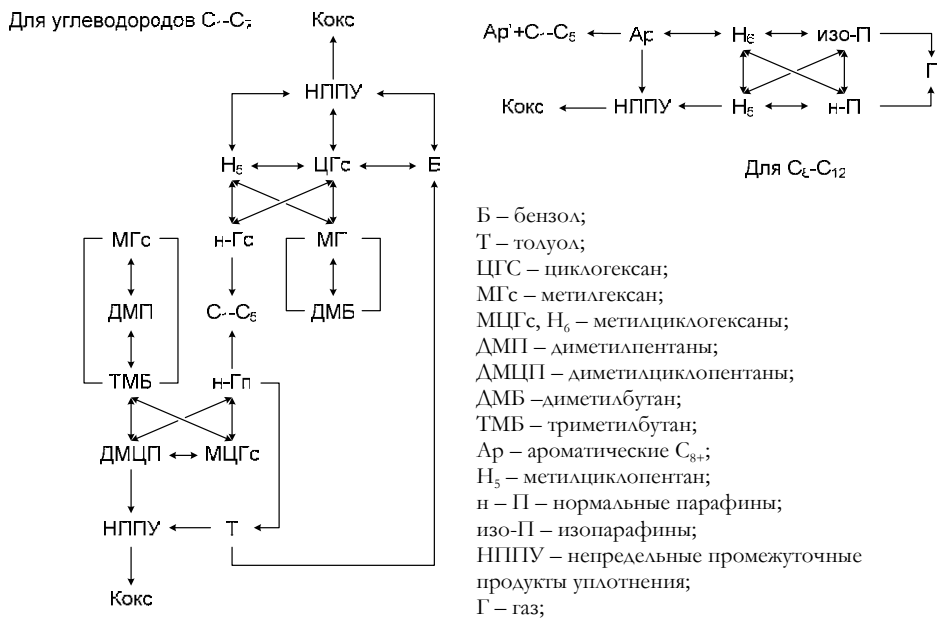


Рисунок 1 – Формализованный механизм превращения углеводородов на Pt – контактах.

В реакторах риформинга со стационарным слоем катализатора активность и селективность изменяется по радиусу слоя катализатора (при радиальном вводе сырья) и во времени, а в реакторах с движущимся слоем катализатора – по радиусу и высоте слоя катализатора.

С учетом всего вышеизложенного может быть записана модель реактора риформинга с движущимся слоем катализатора, представленная системой уравнений материального баланса для компонентов согласно выбранному формализованному механизму, дополненная уравнением теплового баланса:

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

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

при $z=0$ $C_i=0$; при $l=0$ $C_i=C_0$ (на входе в реактор); при $r=0$ $C_i=C_0$

при $t=0$ $T=0$; при $r=0$ $T=T_{вх}$; при $l=0$ $T=T_{вх}$

где z – объем переработанного сырья; u – линейная скорость потока; l – длина слоя катализатора в реакторе; \mathcal{G} – скорость движения катализатора; W – суммарная скорость протекания реакций; $C_p^{см}$, C_p^k – теплоемкости смеси и катализатора; Q_j – тепловой эффект j -ой реакции; T – температура; W_j – скорость j -ой реакции.

Были определены константы скоростей реакций процесса каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора. Обратная кинетическая задача решалась поиском минимума функционала Тихонова перебором значений констант скоростей реакций с использованием приема декомпозиции.

На основе математической модели была разработана компьютерная программа, предназначенная для анализа и прогнозирования технологических показателей действующего производства, уточнения и расчета материального баланса процессов в зависимости от планируемой загрузки реакторного блока. С применением моделирующей системы возможна экономическая оптимизация режима эксплуатации установок путем рассмотрения и расчета различных вариантов процесса риформинга бензинов (риформинг со стационарным слоем катализатора, риформинг с непрерывной регенерацией катализатора, комбинированный вариант дуалформинг), повышения их производительности. Для установки Л-35-11/300 было показано, что переход на технологию с непрерывной регенерацией катализатора приведет к увеличению октанового числа риформата в среднем на 7 пунктов, выхода риформата - на 8%, интегрального показателя октанотонн – на 10-11 пунктов по сравнению с действующей технологией риформинга со стационарным слоем катализатора.

СИНТЕЗ АНАЛОГОВ КОМБРЕТАСТАТИНА А-4

Давыдова М.П.

Институт химической кинетики и горения СО РАН

630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

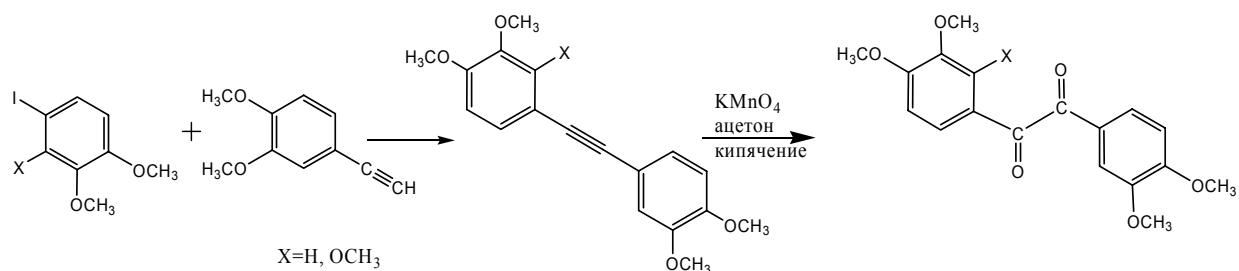
E-mail: vasilev@kinetics.nsc.ru

Комбретастины это митотические агенты, выделенные из коры южно-африканского дерева *Combretum Caffrum*. Наиболее мощным из них является комбретатастатин А-4, выделенный Pettit с сотрудниками в 1982 г. Это соединение обнаружило сильную цитотоксическую активность против широкого набора опухолей человека, включающих множество лекарственно-устойчивых клеточных линий.

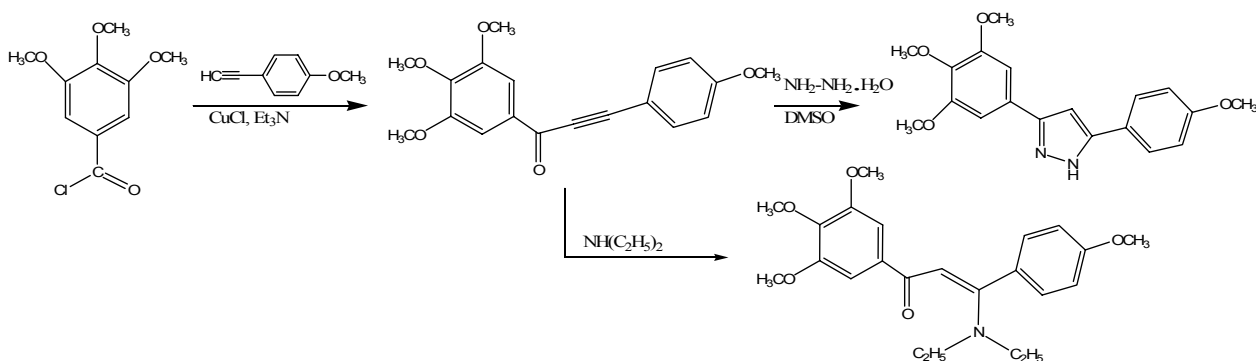
Целью настоящей работы является синтез и дальнейшая модификация ацетиленовых аналогов комбретастина А-4, содержащих фармакофорный фрагмент – 3,4,5-триметоксифенильную группу, соединенную с другой ароматической системой через 2,3-хатомный мостик. Таким мостиком, чаще всего, является собственно *цис*-олефиновый фрагмент или мостик из атомов гетероцикла в псевдо *цис*-конфигурации.

Ключевые диарилацетилены были получены реакцией кросс-сочетания в условиях палладиево-медного катализа. Окислением тройной связи в них был получен другой тип мостика – α -дикарбонильное звено. Дальнейшая попытка модификации – присоединение о-фенилендиамина и этилендиамина – не удалась, вероятно, из-за донорного влияния метокси-

заместителей. В то время как на модельном синтезе – с дибензилом – эти реакции идут достаточно легко.



Чтобы активировать тройную связь, мы ввели в α -положение к кратной связи карбонильную группу. Сопряженная активированная система дала возможность осуществить присоединение гидразин-гидрата с образованием соответствующего пиразола, т.е. создать трех-углеродный мостик между арильными остатками.



В качестве другого нуклеофильного реагента был использован вторичный амин (диэтиламин), который легко присоединяется по сопряженной системе с образованием енамина.

Структура синтезированных продуктов подтверждена спектральными и аналитическими методами.

Работа поддержана Интеграционным грантом СО РАН № 54, грантом РФФИ №07-03-00048а, CRDF RUXO 008-NO-06 и Химическим Сервисным центром СО РАН.

Научный руководитель – д.х.н., проф. С.Ф. Василевский.

ИССЛЕДОВАНИЯ ОСОБЕННОСТЕЙ КОАГУЛЯЦИИ АЭРОЗОЛЯ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА

Дмитриев К.И., Шопин В.М.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, тел/факс (3812)56-02-15*

E-mail: shopin@ihcp2.oscsbras.ru

Для очистки газовых потоков от взвешенных твёрдых частиц в нефтехимических процессах чаще всего используют традиционные пылеуловители: инерционные, батарейные, мокрые циклоны, электрофильтры, тканевые рукавные и зернистые фильтры. Степень разделения аэрозоля на дисперсионную фазу и дисперсную среду в таких аппаратах уменьшается с возрастанием дисперсности частиц аэрозоля. С целью увеличения степени разделения и для создания оптимальных условий для улавливания аэрозолей прибегают к предварительной коагуляции частиц.

Данная работа посвящена изучению особенностей коагуляции аэрозолей дисперсного углерода. В качестве объектов исследования использовали высокоструктурированный дисперсный углерод марки П267 и низкоструктурированный марки Т900 (см. Таблица 1). Суть эксперимента сводилась к определению констант коагуляции при различных значениях критерия Рейнольдса газового потока. Эксперимент, проводили на лабораторной установке и в полномасштабном процессе на установке получения дисперсного углерода П267Э [1]. Для получения аэрозоля дисперсного углерода в лабораторной установке предусмотрен генератор аэрозоля, использующий в качестве дисперсионной среды воздух. В условиях полномасштабного процесса получения дисперсного углерода, в качестве дисперсионной среды выступают отходящие газы производства при температуре 200-250°C, насыщенные водяным паром, содержащие CO, CO₂, H₂S и H₂.

Концентрацию дисперсной фазы и скорость аэрозольного потока определяли по известным методикам [2]. Распределения частиц по размерам аэрозоля оценивали с помощью ротационного анализатора дисперсности РАД-1 [2]. Расчёт константы коагуляции проводили по уравнению Смолуховского [3]:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = K\tau$$

$n = \frac{6z}{\rho d^3 c}$ – количество частиц в ед. объёма аэрозоля в начальный момент времени, м⁻³;

$n_0 = \frac{6z}{\rho d_0^3 c_0}$ – количество частиц и агрегатов в ед. объёма аэрозоля после коагуляции, м⁻³;

K – константа коагуляции, м³/с; τ – время коагуляции, с.

Результаты представлены в Таблице 2. Типичные распределения частиц по размерам, полученные при исследовании коагуляции на лабораторной установке для дисперсного углерода П267Э и Т900 представлены на Рис.1.

Таблица 1. Сравнительная характеристика марок дисперсного углерода [4]

Марка дисперсного углерода	Абсорбция дибутилфталата, см ³ /100г	Содержание различных форм агрегатов, %		
		сфероидальные	линейные	разветвленные
П267Э	160-180	0,1	34,9	57,1
Т900	30	44,9	14,4	5,9

Таблица 2. Результаты исследований коагуляции аэрозоля дисперсного углерода

Условия коагуляции	Лабораторная установка			Полномасштабный процесс
	П267Э	П267Э	Т900	
Марка дисперсного углерода	П267Э	П267Э	Т900	П267Э
Критерий Рейнольдса $\times 10^{-3}$	3,0	6,0		197,0
Константа коагуляции, $K \times 10^{11}$	3,7	6,7	1,2	0,7

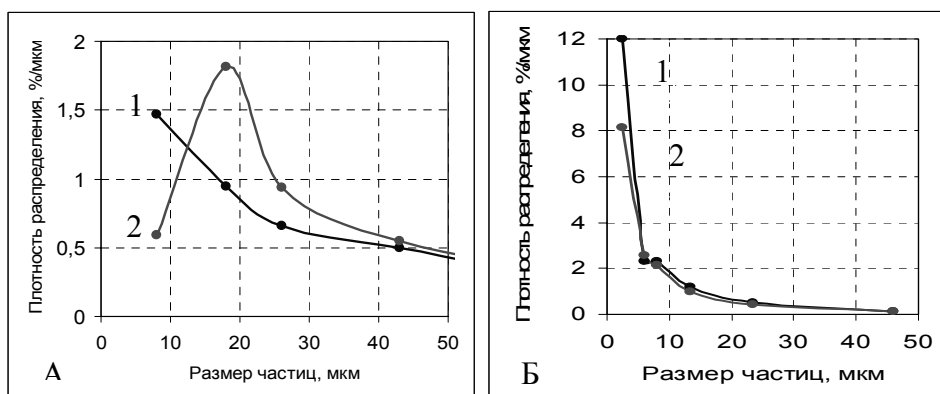


Рис.1. Распределения частиц по размерам аэрозоля дисперсного углерода П267Э (А) и Т900 (Б) при исследовании коагуляции аэрозоля на лабораторной установке
кривая 1 – до коагуляции, кривая 2 – после коагуляции.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что константа коагуляции, рассчитанная по уравнению Смолуховского, растёт с увеличением критерия Рейнольдса аэрозольного потока и структурности дисперсного углерода. Низкую величину константы коагуляции в условиях полномасштабного процесса можно объяснить наличием в дисперсионной среде водяных паров, которые образуют на поверхности углеродных частиц плёнку, препятствующую процессу коагуляции [5].

Литература:

1. Патент РФ №2290420, 2007.

2. Алиев Г.М. Техника пылеулавливания и очистки промышленных газов. Справочник. М.: «Металлургия», 1986, 544 с.
3. Смолуховский М. Опыт математической теории кинетики коагуляции коллоидных растворов. Zeitschr. f. phys. Chemie 92, 129, 1918, 30 с.
4. Орлов В.Ю., Комаров А.М., Ляпин Л.А. Производство и использование технического углерода для резин. 2002, 512 с.
5. Фукс Н.А. Механика аэрозолей. М.: 1955, 351 с.

КВАТНОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРОДНОЙ СВЯЗИ В СОЕДИНЕНИИ $[\text{H}(\text{Ph}_3\text{PO})_2]_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8]$

Дребушак И.В.

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Проспект Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090, Россия*

Соединение $[\text{H}(\text{Ph}_3\text{PO})_2]_2[\text{Re}_6\text{S}_6\text{Br}_8]$ было впервые синтезировано в ИНХ СО РАН и подробно описано с помощью рентгеноструктурного анализа и ЯМР спектроскопии в работе [1]. Особенностью этого соединения является образование катиона $[\text{H}(\text{Ph}_3\text{PO})_2]^+$, когда две молекулы трифенилфосфиноксида образуют водородную связь через протон. Исследование таких связей очень важно для понимания таких важных биологических процессов, как, например, перенос протонов в гидрофобной среде.

По данным рентгеноструктурного анализа катион $[\text{H}(\text{Ph}_3\text{PO})_2]^+$ присутствует в кристаллической структуре в двух позициях, и расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$ для водородной связи составляют 2,34 Å и 2,41 Å. При этом первое расстояние меньше известного для симметричной водородной связи $\text{O}-\text{H}-\text{O} - 2,39$ Å. Таким образом, возникает вопрос – является ли данная связь симметричной. В работе [1] на основании результатов исследования методом ЯМР было высказано предположение, что данная связь симметричной не является.

В настоящей работе было проведено квантово-химическое исследование этого вопроса. По результатам расчетов водородная связь в катионе $[\text{H}(\text{Ph}_3\text{PO})_2]^+$ может быть симметричной или несимметричной (также могут варьироваться расстояния $\text{O}\cdots\text{O}$) в зависимости от начального взаимного расположения молекул трифенилфосфиноксида.

Расчеты проводились с использованием программного комплекса ADF2006 [2] на основе теории функционала плотности. Использовались функционалы LDA = VWN и GGA =

Becke&Perdew. В качестве атомных базисов использовались атомные базисы без остоновых потенциалов типа TZ2P/ADF.

Литература:

1. Z.S. Kozhomuratova, Y.V. Mironov, M.A. Shestopalov, I.V. Drebuschak, N.K. Moroz, D.Y. Naumov, A.I. Smolentsev, E.M. Uskov, V.E. Fedorov, Eur. J. Inorg. Chem, 14 (2007), 2055-2060.
2. ADF2006.01. SCM. Theoretical Chemistry. Vrije Universiteit. Amsterdam. The Netherlands. <http://www.scm.com>

ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТОЛУОЛА

НА НИКЕЛЬ-МЕДНО-ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Досумов К., Дуйсенбаева А.Т., Жексенбаева З.Т., Умбеткалиев А.К.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского

050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142

E-mail: orgcat@nursat.kz

В настоящее время каталитическая очистка вредных газовых выбросов промышленных предприятий и автотранспорта является актуальным. Катализаторы на основе платиновых металлов обладают высокой активностью при низких температурах, долговечностью, термостойкостью и способностью работать устойчиво при высоких объемных скоростях [1]. Высокая стоимость и дефицит металлов платиновой группы приводит к необходимости разработке новых катализаторов, не содержащие благородные металлы, обладающие высокой термостабильностью и ядоустойчивостью, выдерживающие длительные сроки эксплуатации [2].

В данном сообщении представлены результаты исследования никель, медь, хромсодержащий катализатор модифицированный церием, нанесенный на оксид алюминия. Катализатор готовился методом капиллярной пропитки смешанных водных растворов азотнокислых солей металлов на оксид алюминия по влагоемкости. Катализатор предварительно подвергался сушке при 180-200°C (4-5 ч) и прокаливанию при 600°C (1-1,5ч) в атмосфере воздуха. В качестве носителя использовали гранулированный θ - Al_2O_3 ($S=100\text{ м}^2/\text{г}$), модифицированный 2%Ce, образующий поверхностный перовскит CeAlO_3 , устойчивый до 1100°C.

Активность катализатора определяли в реакции окисления толуола на проточной установке. Испытание катализатора Ni-Cu-Cr/2%Ce/ θ -Al₂O₃ проводили при объемной скорости $W=5000\text{ч}^{-1}$, в интервале температур 250-500°C и концентрация толуола в исходной смеси воздуха 320 мг/м³.

Содержание толуола до и после катализатора определяли на хроматографе Кристалл 2000М с пламенно-ионизационным детектором.

Было изучено влияние температуры и объемной скорости на глубокое окисление толуола. По мере повышения температуры от 250 до 500°C степень превращения толуола растет от 73,7 до 98,5%. Как показали результаты исследования на Ni-Cu-Cr/2%Ce/ θ -Al₂O₃ катализаторе, наибольшая степень превращения толуола (98,5%) достигается при 450°C и объемной скорости 5000 ч⁻¹.

На таблице представлено влияние объемной скорости на степень превращения толуола. Как видно из таблицы, по мере повышения объемной скорости от 5000 до 15000 ч⁻¹ степень превращения толуола на катализаторе уменьшается до 95,2 и 89,3%, соответственно.

Таблица. Влияние температуры и объемной скорости на степень превращения толуола на Ni-Cu-Cr/2%Ce/ θ -Al₂O₃ катализаторе, где толуол в исходной смеси воздуха составляет 320 мг/м³

T, °C	Объемная скорость, тыс. ч ⁻¹		
	Степень превращения толуола (α), %		
	5	10	15
250	73,7	81,0	82,1
300	89,5	85,7	83,8
350	94,7	90,5	85,7
400	97,5	91,5	89,3
450	98,5	93,5	89,3
500	98,5	95,2	89,3

Таким образом, трехкомпонентный катализатор, содержащий в своем составе оксиды никеля, меди и хрома, нанесенный на модифицированный церием оксид алюминия оказался наиболее активным в реакции глубокого окисления толуола. Степень превращения толуола в CO₂ и H₂O достигает до 98,5%. Катализатор вполне может быть использован, взамен платиновым и палладиевым катализаторам в процессах обезвреживания вредных органических выбросов промышленных предприятий.

Литература:

1. Досумов К., Попова Н.М., Жексенбаева З.Т. Термостабильные полиоксидные марганцевые катализаторы глубокого окисления метана и пропана-бутана. Известия НАН РК, Серия химическая, 2006, №5, с. 6-10.
2. Кисаров В.М. Современное состояние техники рекуперации летучих органических растворителей. //Промышленная и санитарная очистка газов. Сер.хим.-14: ЦИНТИхимнефтемаш: ОИ.-М., 1976.- 48 с.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НОВЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В
КАЧЕСТВЕ МЕДИАТОРОВ «ЖИВОЙ» КОНТРОЛИРУЕМОЙ
РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГИДРОФИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ
В ВОДЕ**

Еделева М.В.¹, Кирилюк И.А.², Багрянская Е.Г.³

¹*Новосибирский государственный университет,
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2;*

²*Новосибирский институт органической химии СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Лаврентьева, 9;*

³*Международный томографический центр СО РАН,
630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а*

Радикальная полимеризация, контролируемая нитроксильными радикалами (НР), является простым и эффективным методом получения высококачественных полимеров. Она дает уникальные возможности дизайна архитектуры полимеров, получения низкополидисперсных материалов с заданной молекулярной массой. Распространение этого метода на полимеризацию растворимых в воде мономеров является важной задачей по нескольким причинам. Во-первых, полимеры гидрофильных мономеров находят широкое применение в таких областях как медицина, строительство, добыча полезных ископаемых. Во-вторых, получение гидрофильных полимеров с заданной молекулярной массой методами живой ионной полимеризации не возможно без предварительной модификации гидрофильных групп.

Нами была изучена кинетика полимеризации 4-стиролсульфоната натрия, акрилата натрия и акриламида в присутствии нитроксильных радикалов имидазолидинового и пиперидинового ряда, содержащих полярные заместители, инициированная

пероксидисульфатом натрия, методом ^1H ЯМР спектроскопии. Сравнивая полимеризацию вышеназванных мономеров в присутствии и отсутствии НР, было показано, что НР обратимо ингибируют рост полимерной цепи, таким образом, выступают в роли контролирующих агентов полимеризации. Для всех полученных образцов полимеров и сополимеров проведен анализ полидисперсности хроматографическим методом.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ВЫСОКОЗОЛЬНОЙ БИОМАССЫ

Елецкий П.М., Яковлев В.А., Пармон В.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

630090, Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 5

Биомасса широко известна как предшественник углеродных материалов с развитой пористой структурой. Высокозольная биомасса, обладающая высоким содержанием зольной компоненты, основной составляющей которой является аморфный диоксид кремния, является перспективным предшественником аморфных углеродных материалов с развитой пористой структурой за счет особого влияния SiO_2 на текстурные свойства получаемых материалов. «Лидером» по содержанию в своем составе аморфного кремнезема, является рисовая шелуха (далее – РШ) с зольностью 19 до 22 % по массе. В совокупности с проблемами переработки РШ, как отхода сельского хозяйства, она является привлекательным предшественником пористых углеродных материалов [1].

В данной работе были применены принципиально разные подходы с целью получения углеродных материалов с преимущественно микро- и мезопористой структурой из РШ.

Для получения микропористых углеродных материалов был использован метод щелочной активации КОН [2, 3]. РШ предварительно карбонизировали в реакторе с кипящим слоем катализатора, а также пиролизом в инертной среде. В результате при активации при 700 – 900°C были получены образцы микропористых углеродных материалов с удельной поверхностью свыше 3000 $\text{m}^2/\text{г}$ по БЭТ, тестирование которых на адсорбцию водорода и метана показало их высокую адсорбционную емкость по отношению к этим газам (табл. 1).

Мезопористые углеродные материалы были получены путем выщелачивания SiO_2 РШ, карбонизированной в реакторе кипящего слоя, путем сплавления с механической смесью карбонатов натрия и калия при 750 – 1000°C. После высокотемпературной обработки и удаления SiO_2 в виде силикатов получали материалы с удельной поверхностью до 1700 $\text{m}^2/\text{г}$,

объемом пор до $1.5 \text{ см}^3/\text{г}$, объемной долей мезопор свыше 85% (рис. 1). Так же есть возможность получения мезопористых углеродных материалов непосредственно из РШ.

Таблица 1. Текстульные характеристики микропористых углеродных материалов, полученных при $700 - 900^\circ\text{C}$ активацией КОН

Температура активации, $^\circ\text{C}$	$A_{\text{БЭТ}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ}/V_{μ} , $\text{см}^3/\text{г}$	Объемная доля микропор, %	Адсорбция H_2 , вес. % (50 атм, 77 К)	Адсорбция CH_4 , вес. % (60 атм, 273 К)
700	3170	1.77/1.45	81.9	4.7	28
750	3450	2.01/1.68	83.6	5.7	27
800	3360	2.18/1.87	92.3	6.3	33
850	3170	2.26/1.74	77.0	5.8	34
900	3210	2.97/1.48	49.8	6.2	41

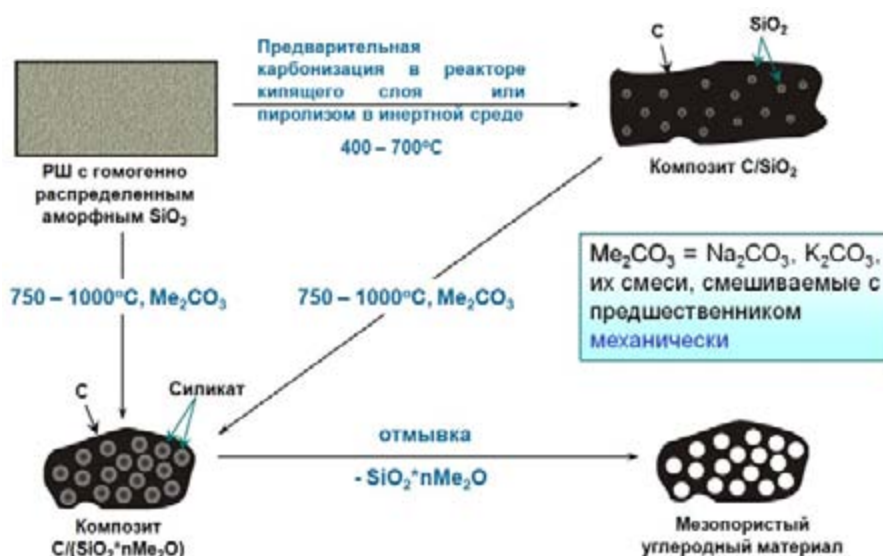


Рис. 1. Принципиальная схема получения мезопористых углеродных материалов из карбонизированной, а также исходной шелухи риса путем высокотемпературного выщелачивания SiO_2 смесью карбонатов натрия и калия.

В отличие от традиционного темплатного синтеза мезопористых углеродных материалов [4], кремнеземный темплат формируется непосредственно при термообработке, кроме того, отсутствует необходимость в стадиях нанесения углеродного предшественника и отмывки темплатного SiO_2 HF или NaOH.

Таким образом, высокозольная масса, на примере шелухи риса, является перспективным источником получения углеродных материалов с микро- или мезопористой структурой пор, в том числе за счет возможности использования природного SiO_2 РШ в качестве темплата.

Литература:

1. V.A. Yakovlev, P.M. Yeletsky, M.Yu. Lebedev, D.Yu. Ermakov, V.N. Parmon. Chemical Engineering Journal, V. 134 (2007), P. 246.
2. Патент РФ 2307704 от 9.02.2006.
3. Патент РФ 2311227 от 9.02.2006.
4. USA Patent 7,220,697 (2007).

ИССЛЕДОВАНИЕ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ЭПР

Досумов К., Ергазиева Г.Е., Умбеткалиев А.К., Латыпов И.Ф.

Институт органического катализа и электрохимии им Д.В.Сокольского МОН

Республики Казахстан

Алматы, ул. Д. Кунаева, 050010

E-mail: orgcat@nursat.kz

Известно [1], что наиболее селективными катализаторами парциального окисления аренов являются ванадиевые катализаторы с различными добавками.

Каталитическое парциальное окисление аренов (бензола, толуола и о-ксилола) в ценные кислородсодержащие продукты является актуальной проблемой в органическом катализе.

В данной работе приведены результаты исследования влияния концентрации иона V^{4+} на выход малеинового ангидрида в процессе парциального окисления бензола в малеиновый ангидрид на ванадийсодержащих катализаторах. В качестве носителя использовали TiO_2 (о.с.ч.) анатазной структуры.

Одна-, двух- и трехкомпонентные оксидные V, V-Mo катализаторы готовились путем смешивания растворов метаванадата, парамолибдата аммония и солей модифицирующих добавок с порошкообразным оксидом титана (анатаз) с последующим прокаливанием при $400^\circ C$ в течение 4 часов. Фосфорсодержащие катализаторы готовились путем добавления ортофосфорной кислоты в раствор солей ванадия и молибдена смешением их с порошкообразным TiO_2 .

Ванадийсодержащие катализаторы с различными добавками были исследованы методом ЭПР.

Спектры ЭПР порошков снимали на радиоспектрометре JES-MEESR. Одинаковые (100 мг) навески образцов записывали при однотонном режиме настройки спектрометра. Полученные сигналы ЭПР представляли собой узкую одиночную линию.

Каталитическую активность катализаторов определяли на проточной установке в интервале температур 300-400°C при объемной скорости 15000 ч⁻¹.

Для определения содержания иона V⁴⁺ в составе катализаторов, ванадий-молибденовые катализаторы с различными добавками были исследованы методом ЭПР. На спектрах ЭПР всех изученных катализаторов был обнаружен узкий сигнал с g-фактором равным 1.95 и ΔH ~150 Гс. По данным [2], сигнал с g-фактором 1.95 относится к иону V⁴⁺. Содержание иона V⁴⁺ в катализаторах оценивали относительно интенсивности сигнала g-фактора V/TiO₂ катализатора. Введение в состав V/TiO₂ катализатора оксидов молибдена, сурьмы и фосфора привели к значительному росту интенсивности сигналов g-фактора.

На рисунке 1 представлена зависимость выхода малеинового ангидрида от концентрации иона V⁴⁺. Введение оксидов Mo, а затем Sb и P в состав ванадийсодержащего катализатора увеличивает выход малеинового ангидрида. Наибольший выход малеинового ангидрида 73% наблюдается на катализаторе содержащий фосфор.

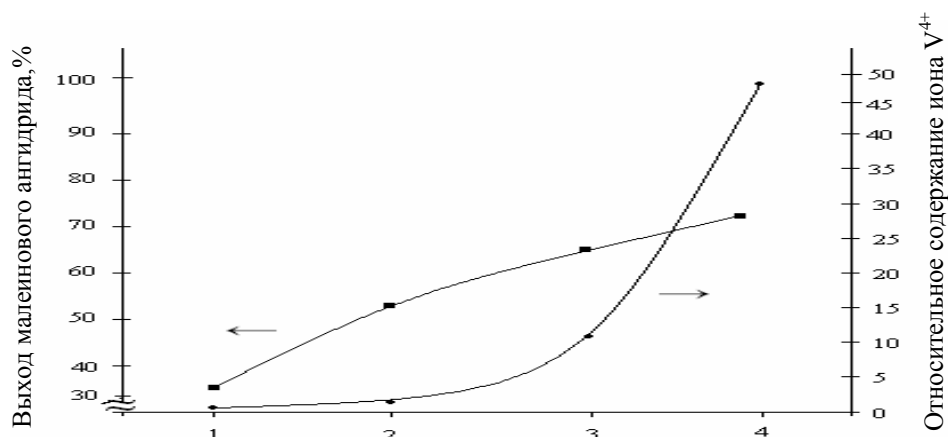


Рисунок 1. Зависимость выхода малеинового ангидрида и интенсивности ЭПР сигнала иона V⁴⁺ от вводимых добавок в ванадий-молибденовые катализаторы:

1-V/TiO₂; 2-V-Mo/TiO₂; 3-Mo-Sb/TiO₂; 4-V-Mo-P/TiO₂.

Сопоставление интенсивности сигналов ЭПР g-фактора иона V⁴⁺ с активностью катализаторов показывает, что между этими величинами наблюдается симбатная зависимость. Видно, что по мере увеличения содержания ионов V⁴⁺ в составе ванадий-молибденового катализатора с модифицирующими добавками повышается выход малеинового ангидрида в реакции парциального окисления бензола.

Таким образом, активным центром превращения бензола в малеиновый ангидрид на ванадийсодержащих катализаторах является ион V⁴⁺. Введение добавок оксидов молибдена,

а затем сурьмы и фосфора способствуют увеличению содержания иона V^{4+} на катализаторе и тем самым увеличивает выход малеинового ангидрида.

Литература:

1. Л.Я. Марголис, В.Н. Корчак. Взаимодействие углеводородов с катализаторами парциального окисления// Успехи химии. т.67. №12. 1998. с. 1175-1183
2. Д.П. Шашкин, П.А. Ширяев, М.Ю. Кутырев, О.В. Крылов. Особенности влияния ионов ванадия на процесс формирования оксида молибдена в предреакционных условиях// Кинетика и катализ. т. 34. №2. 1993. с.341-346

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ СО СМЕШАННОЙ КИСЛОРОД-ЭЛЕКТРОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ

Зарубина В.И.^{1,2}, Харламова Т.С.², Павлова С.Н.², Садыков В.А.²

¹*Новосибирский Государственный Университет,*

г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²*Институт Катализа им. Борескова Сибирское Отделение Российской Академии Наук,*

г. Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 5

Наноконпозиты на основе оксидов со структурой перовскита и флюорита со смешанной кислород-электронной проводимостью являются перспективными материалами для получения кислородпроницаемых мембран и катодов в среднетемпературных топливных элементах. В связи с этим актуальной проблемой является разработка методов синтеза таких наноконпозитов с высокой кислородной подвижностью и стабильностью как в окислительных, так и восстановительных условиях.

Целью настоящей работы является синтез наноконпозитов состава $50\%La_{0.8}Sr_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.4}O_3+50\%Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ и исследование физико-химических и транспортных свойств этих систем в зависимости от условий приготовления.

Композиты получали путем ультразвуковой диспергации в ацетоне исходных перовскита и флюорита, синтезированных по методу Пекини, с последующей сушкой в обычных и сверхкритических условиях (СКС) и прокаливанием при 700, 900 и 1200°C.

Данные рентгенофазового анализа позволили установить, что условия проведения СКС влияют на структуру образующегося композита. Оценка параметров решетки показывает, что при повышении температуры прокаливания выше 700°C, орторомбическая структура

перовскита переходит в ромбоэдрическую, а для оксида церия наблюдается увеличение параметра решетки. Эти результаты свидетельствуют о взаимодействии компонентов композита, особенно при высоких температурах, а выделение оксида никеля указывает на изменение стехиометрии перовскита.

С использованием термопрограммированного восстановления (ТПВ) H_2 и CH_4 , установлено, что СКС снижает реакционную способность поверхностного и объемного кислорода, а увеличение температуры прокаливания – увеличивает, что подтверждают данные по термодесорбции кислорода. Данные изотопного обмена кислорода свидетельствуют о высокой подвижности кислорода в объеме нанокompозита, увеличивающейся с температурой прокаливания.

Изучено влияние различных методов обработки исходных компонентов композита на его дисперсность и спекаемость. В результате установлено, что наиболее плотные таблетки получены для композита после СКС с наименьшим размером частиц. Установлено, что полученные газоплотные таблетки нанокompозита обеспечивают высокую электрическую проводимость композита.

Данная работа поддержана Интеграционным проектом №95 СО РАН – НАН Украины.

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ СЕЛЕНОЛЫ – НОВЫЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ И РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

**Леванова Е.П., Земирова И.А., Грабельных В.А., Руссавская Н.В.,
Сухомазова Э.Н., Корчевин Н.А.**

Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН

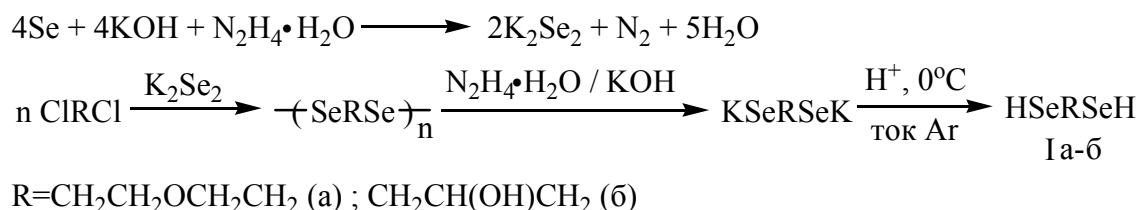
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

E-mail: venk@irioch.irk.ru

Селенолы – соединения, включающие группировку SeH, до сих пор остаются редкими и труднодоступными веществами. Сравнительно высокая «мягкость» (по теории ЖМКО) атомов селена позволяет предполагать их способность образовывать координационные связи с ионами тяжелых металлов [1]. Особенно такая способность может быть выражена для макроциклических соединений – селенокраун-эфиров, сернистые аналоги которых интенсивно исследуются [2]. Дополнительное введение в каркас таких макроциклов атомов кислорода увеличивает конформационную подвижность циклов, а введению групп – OH

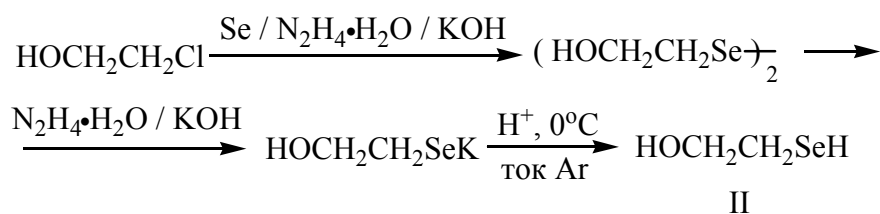
расширяет их возможность к координации. Синтез селенокраун-эфиров может базироваться на применении диселенолов – веществ с высокой и порой достаточно специфичной реакционной способностью.

Нами разработаны простые препаративные методы синтеза диселенолов Ia,б, основанные на реакции элементарного селена с дигалогенидами в системе водный гидразин – основание:



При совместном использовании серы и селена могут быть получены меркаптоселенолы HSRSeH.

2-Гидроксиэтанселенол II, содержащий группировки OH и SeH, получен нами с использованием этиленхлоргидрина:



Гидроксиселенолы Ib и II являются эффективными лигандами-стабилизаторами наночастиц халькогенидных материалов A^{IV}B^{VI} [3].

Литература:

- [1] Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов на Дону. Изд. Ростовского ун-та. 1986, 272 с.
- [2] Получение и свойства органических соединений серы / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия. 1998. 560 с.
- [3] Губин С.П., Катаева Н.А., Хомутов Г.Б. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 4. С. 811.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ БУРОВЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТОРФА

Ильина А.А.¹, Маслов С.Г.¹, Юдина Н.В.²

¹*Томский политехнический университет,*

634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: ilanna1@yandex.ru

²*Институт химии нефти СО РАН,*

634021, г. Томск, пр. Академический, 3

E-mail: lrn@ipc.tsc.ru

Развитие технологии бурения неразрывно связано с совершенствованием буровых промывочных и тампонажных растворов, которые представляют собой сложные полидисперсные гетерогенные системы. Обеспечение буровых работ в сложных геологических условиях при резком увеличении объема глубокого бурения может быть достигнуто лишь путем правильного, дифференцированного выбора типа системы для каждого конкретного случая и рационального регулирования ее свойств в процессе проводки скважины.

Основные технологические свойства промывочных и тампонажных растворов, которые используются при бурении скважин, определяются их физико-химическим состоянием как полидисперсных систем. Физико-химические процессы имеют основное значение при обработке буровых и тампонажных растворов, взаимодействии их со стенкой скважины, выбуренной породой и пластовыми флюидами, а также при воздействии высоких забойных температур и давлений. Они позволяют вскрыть механизм действия новых типов реагентов, понять процессы твердения тампонажных растворов в различных условиях, разработать научно-технические способы создания растворов и управления ими с целью получить системы с оптимально заданными свойствами.

Несмотря на достигнутые успехи в создании новых типов буровых растворов, основные объемы работ все еще ведутся с применением глинистых дисперсий. Поиск нового сырья для этих целей вызван отсутствием месторождений высококачественных бентонитовых глин во многих районах страны. Перспективны для приготовления буровых растворов каоустобиолиты – природные органогенные материалы (сапропели, торф, бурые угли и т.п.

Целью работы было создание и исследование буровых растворов на основе торфа.

Для достижения данной цели были исследованы гуминовые кислоты и буровые растворы.

В качестве объектов использовали верховой торф месторождения «Темное» Томской области и низинный торф месторождения «Клюквенное».

Торфа, представляя собой многокомпонентные коллоидные системы, отличаются большим разнообразием состава и свойств [1, 2]. Широкое применение торфа заставляет искать пути увеличения выхода биологически активных веществ и их реакционной способности. Посредством интенсивного механического воздействия может быть достигнута принципиальная возможность изменения физико-химических свойств торфа и составляющих его высокомолекулярных соединений.

В целях создания высококачественных буровых растворов, торф был предварительно обработан в проточной виброцентробежной мельнице ВЦМ – 10 (разработка Института химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск) без добавок и с 3% раствором NaOH. С помощью физико-химических методов анализа изучен состав и свойств выделенных фракций ГК торфов. С целью получения информации о содержании структурных фрагментов в отдельных фракциях торфов был использован метод ЯМР ^{13}C -спектроскопии.

В результате проведенного исследования выявлено, что механическое воздействие на гуминовые кислоты приводит к частичной разборке сложной макромолекулы, сопровождающейся снижением степени ароматичности и увеличением содержания кислородсодержащих фрагментов. В образующихся при механоактивации торфов со щелочью ГК происходит структурная перестройка, приводящая к изменению отдельных фрагментов макромолекул и количества функциональных групп в составе гуминовых кислот, увеличивается количество гидрофильных фрагментов в их составе, что является причиной повышения растворимости гуминовых препаратов.

Показано, что качественные буровые растворы получаются приготовлением торфощелочного реагента однородной структуры и последовательным добавлением соответствующих компонентов. Наилучшими показателями обладает буровой раствор, приготовленный на основе механоактивированного торфа Темного месторождения. Он обладает оптимальными значениями pH, ДНС, динамической вязкости, плотностью, содержит в своем составе ГК, обладающие высокой реакционной способностью.

Литература:

1. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 176 с.
2. Стадников Г.Л. Химия торфа. 2-е изд. – М.: АН СССР, 1932. – 68 с.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА АЭРОГЕЛЬНЫХ VO_x/MgO СИСТЕМАХ

Ильина Е.В.¹, Мишаков И.В.^{1,2}, Ведягин А.А.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5

²*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: mishakov@catalysis.ru

Процессы дегидрирования углеводородов привлекают большой интерес как перспективный метод получения крупнотоннажных мономеров. Они основаны на эндотермических реакциях и, следовательно, энергоемки. Окислительное дегидрирование вызывает интерес как альтернатива классическому дегидрированию для получения олефинов. Однако при окислительном дегидрировании алканов образующийся алкен содержит слабые аллильные связи С-Н и далее может легко окисляться, образуя оксид и диоксид углерода, а также низшие олефины.

В литературе существует существенное количество работ, посвященных исследованию данной реакции, причем авторы варьировали как состав, так и условия приготовления катализаторов. Неоднократно было показано, что ванадий – наиболее предпочтительный элемент в составе таких катализаторов. В окислительном дегидрировании пропана активность катализатора возрастает с увеличением содержания V_2O_5 , но при этом важен и размер частиц ванадия, обеспечивающий необходимый доступ реагентов. Высокая селективность по пропилену может быть достигнута лишь при равномерном распределении высокодисперсных ванадиевых центров по поверхности носителя.

В данной работе применили технологию аэрогелевого синтеза для получения ванадиймагниевого каталитического систем с высокой удельной поверхностью. Методом электронной микроскопии высокого разрешения, сопряженным с микроанализом EDX, показано, что данная технология позволяет равномерно диспергировать ванадий в кристаллической структуре оксида магния.

Исследование активности синтезированных аэрогельных образцов в реакции окислительного дегидрирования пропана проводили в кварцевом проточном микрореакторе в интервале температур 450-550°C. Было установлено, что для катализаторов характерна высокая селективность по пропилену. Выход целевого продукта на аэрогельных системах VO_x/MgO в 2 раза превышает выход, полученный на образцах, приготовленных традиционным методом пропитки.

Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку (грант № 06-03-32540).

АВТОКЛАВНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ VO_x/MgO СИСТЕМ ДЛЯ ДЕСТРУКТИВНОЙ СОРБЦИИ ФРЕОНОВ

Ильина Е.В.¹, Мишаков И.В.^{1,2}, Ведягин А.А.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5*

²*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: mishakov@catalysis.ru

В последнее время исследователями показано, что нанокристаллический оксид магния MgO-AP (aerogel-prepared) является эффективным адсорбентом для деструкции SO_2 , SO_3 , NO_2 , HCl, фреонов, хлор- и фосфорорганических соединений, а также катализатором селективного хлорирования. Причиной этого является то, что наночастицы MgO-AP обладают высокой дисперсностью и, соответственно, необычно большой для оксидов щелочноземельных металлов величиной удельной поверхности (до $500 \text{ м}^2/\text{г}$). Такая высокая удельная поверхность достигается благодаря аэрогельной методике приготовления оксидов из металлорганических соединений-предшественников с последующим гидролизом, сушкой в сверхкритических условиях и вакуумной дегидратацией.

В данной работе впервые применили технологию аэрогельного синтеза для создания новых катализаторов состава VO_x/MgO . Данная технология позволила получить нанокристаллические частицы катализатора, а также избежать проблем неравномерности нанесения, возникающих при получении таких катализаторов методами пропитки. Была оптимизирована методика синтеза аэрогельных V-Mg-ОН и VO_x/MgO с высокой удельной поверхностью (до 1200 и $470 \text{ м}^2/\text{г}$, соответственно). При приготовлении катализаторов варьировались различные условия синтеза. Найдено, что конечное давление, температура в автоклаве и скорость нагрева практически не влияют на $S_{уд.}$ для полученных аэрогельных образцов V-Mg-ОН. Удалось избежать трудоемкой стадии вакуумной дегидратации, заменив ее прокаливанием в термопрограммируемом режиме.

Ранее рассматривалась возможность взаимодействия достаточно инертной молекулы фреона CF_2Cl_2 с ультрадисперсным оксидом магния MgO-AP. Установлено, что только в случае нанокристаллических образцов MgO возможно интенсивное и глубокое протекание

процесса фторирования, причем при снижении удельной поверхности оксида наблюдается увеличение индукционного периода и уменьшение глубины протекания процесса.

В настоящей работе основное внимание уделялось исследованию реакционной способности синтезированных образцов нанокристаллического VO_x/MgO в процессе деструктивной сорбции CF_2Cl_2 . Установлено, что небольшая добавка ванадия (2% по V_2O_5) понижает температуру реакции, уменьшает время периода индукции реакции и увеличивает степень превращения MgO в MgF_2 вдвое.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТОЛУОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ МЕТАЛЛАМИ ГРАФИТОПОДОБНОМ УГЛЕРОДНОМ МАТЕРИАЛЕ «СИБУНИТ»

Иост К.Н., Темерев В.Л., Цырульников П.Г.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: tv1@ihcp1.oscsbras.ru

Как известно, пары углеводородов выделяются при дыхании резервуаров, в которых они хранятся. Аналогичные процессы характерны и для работы баков бензиновых двигателей. Обычным материалом для фильтров, поглощающих эти выбросы, служит активированный уголь. При работе двигателя, пары, поглощенные активированным углем, удаляются при протягивании воздуха в цилиндры двигателя. Однако, активированный уголь удерживает поглощенные углеводороды слишком прочно и для его очистки требуется много времени. При плохой очистке при следующей дозаправке пары углеводородов будут не полностью поглощаться угольным фильтром и будут попадать в воздух, загрязняя окружающую среду. Высокая прочность удерживания углеводородов связана с наличием у активированного угля микропор с высоким адсорбционным потенциалом по отношению к углеводородам.

Для мезопористого графитоподобного углеродного материала «Сибунит» прочность адсорбции углеводородов мала, и её необходимо увеличивать. Было предположено, что изменения пористой структуры углеродного материала и модифицирование его различными катионами поможет регулировать прочность связывания углеводородов с поверхностью этого носителя.

Здесь следует заметить, что модифицирование, например, цеолитов ионами серебра, меди и другими катионами, существенно увеличивает прочность адсорбции углеводородов,

прежде всего ароматических, поверхностью адсорбента. Это важно, поскольку именно ароматические углеводороды наиболее токсичны и их допустимые выбросы очень малы.

Целью нашей работы было исследовать адсорбенты на основе модифицированного (Ag, Cu и Zn) мезопористого углеродного материала Сибунита по отношению к адсорбции модельного ароматического углеводорода - толуола.

Адсорбционно – десорбционные характеристики образцов определяли с использованием установки для термодесорбции. Адсорбцию толуола проводили при 30°C, а термодесорбцию адсорбированного толуола проводили в двух температурных интервалах: 30-80°C и 80-150°C в токе азота.

Найдено, что с увеличением содержания нанесенного на Сибунит серебра от 0,5% до 3%, количество десорбируемого толуола в температурном интервале 30-80°C возрастает в 1,5 раза: от ~ 9мг/г толуола для чистого Сибунита до ~ 15мг/г толуола для S_{Ag} 3%масс. При этом количество толуола, десорбируемого в температурном интервале 80-150°C, имеет тенденцию к снижению с увеличением концентрации серебра: от ~ 8мг/г толуола для чистого Сибунита до ~ 6мг/г толуола для S_{Ag} 3%масс. Таким образом, вопреки ожиданиям, введение серебра в Сибунит не приводит к увеличению прочности адсорбции толуола. Суммарная ёмкость образцов по толуолу с увеличением концентрации серебра колеблется в определённом диапазоне величин (20 ± 3 мг/г), что соизмеримо с величиной суммарной адсорбции толуола на немодифицированном Сибуните (~ 18мг/г).

Известно, что ионы серебра сильно взаимодействуют с фенильным кольцом толуола. Поэтому в нашем случае можно предположить, что нанесённое на Сибунит серебро находится в металлическом и, возможно, частично окисленном состоянии (Ag_2O). Эти состояния серебра слабо взаимодействуют с толуолом. Более того, как уже было показано, введение серебра уменьшает долю толуола более прочно связанного и десорбирующегося в интервале 80 – 150°C. Последнее может быть связано с блокировкой адсорбционных центров самого Сибунита нанесённым серебром. Это подтверждают данные рентгенофазового анализа* - с ростом концентрации серебра в образце резко увеличивается размер частиц металла-модификатора, в данном случае серебра, от 2%Ag (17 нм) до 3 и 6%Ag (25 нм). При этом происходит снижение адсорбционной ёмкости образцов.

Как и в случае с серебром, введение 1% масс. меди или цинка ослабляет прочность связывания толуола адсорбентом: количество десорбируемого толуола в температурном интервале 30 – 80°C возрастает, а в интервале 80 – 150°C, соответственно, падает. Но, если для серебра с увеличением его концентрации до 6% масс. количество адсорбированного толуола значительно снижается для обоих температурных интервалов, то для медных и

цинковых образцов оно остаётся примерно одинаковым для всех исследованных содержаний модификаторов (исследуемые концентрации для меди и цинка составляли: 1, 2, 3, 6% масс.).

*Авторы выражают благодарность И.В. Муромцеву за проведённый РФА образцов.

СОВМЕСТНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГЕКСАНА И БЕНЗОЛА НА СУЛЬФАТИРОВАННОМ ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОМ СОЕДИНЕНИЯМИ НИКЕЛЯ И РЕНИЯ

Казаков М.О., Лавренов А.В., Чумаченко Ю.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: max@ihcpl.oscsbras.ru

В настоящее время в связи с ужесточением требований к составу и качеству моторных топлив является актуальным вопрос производства автомобильных бензинов с пониженным содержанием ароматических углеводородов, особенно бензола, с сохранением или при минимальной потере октанового числа. С другой стороны именно ароматические углеводороды до сих пор являются основными октанообразующими компонентами топлив, особенно в России, а базовый процесс их получения – каталитический риформинг – основным процессом переработки прямогонных бензиновых фракций нефти.

Существует несколько способов решения данной проблемы, наиболее известными из которых являются гидроизомеризация и алкилирование бензола алкенами, входящего в состав легких фракций бензина риформинга. К перспективным вариантам снижения содержания бензола и более высокомолекулярных аренов относятся также процессы дополнительной обработки риформинг-бензинов, основанные на протекании реакций изомеризации и крекинга алканов с одновременным алкилированием аренов продуктами крекинга. Однако последнее направление до сих пор является малоизученным. В данной работе на примере превращения модельной смеси *n*-гексана (67 мас.%) и бензола (33 мас.%) изучена возможность использования в качестве катализатора одновременной изомеризации алканов и алкилирования аренов сульфатированного диоксида циркония (SZ), модифицированного соединениями никеля (2 мас.%), рения (0,3 мас.%) и их композицией (2 и 0,3 мас.%, соответственно).

Как видно из данных, представленных на рис. 1 и 2, модифицирование приводит к увеличению активности SZ, как в превращении *n*-гексана, так и в превращении бензола.

Максимальная степень превращения н-гексана достигается при 250-300°C на катализаторах ReSZ и Ni-ReSZ и составляет 70-85%. Максимальная степень превращения бензола – около 40 мас.% – достигается при 300°C с использованием катализатора Ni-ReSZ. При этом наряду с гидрированием бензола протекает его алкилирование продуктами крекинга н-гексана (табл.1).

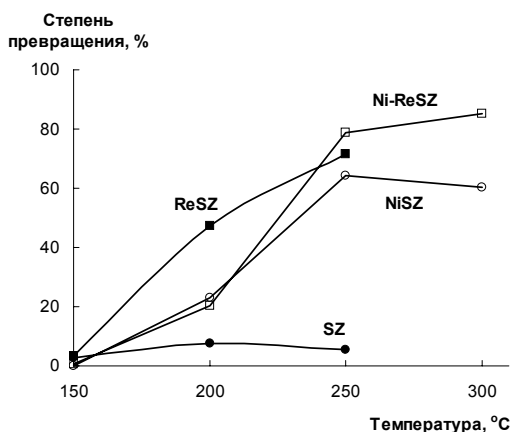


Рис. 1. Степень превращения н-гексана

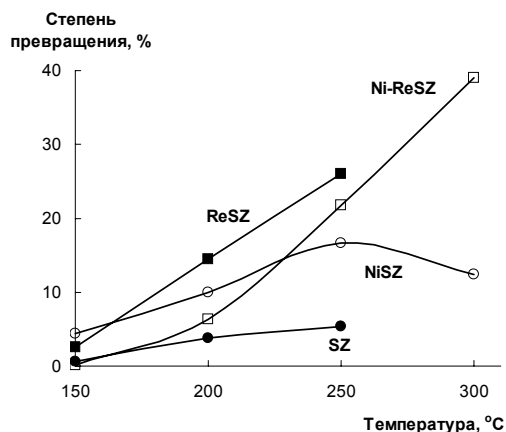


Рис. 2. Степень превращения бензола

Селективность образования аренов C_{7+} на катализаторах NiSZ и Ni-ReSZ при 250-300°C находится на уровне 50%, а на ReSZ не превышает 30%. На Ni-содержащем катализаторе более интенсивно протекают реакции алкилирования бензола, а на Re-содержащим – реакции гидрокрекинга н-гексана, при этом изомеризирующая активность находится примерно на одном уровне. Введение обоих компонентов в состав катализатора обеспечивает максимальный выход продуктов алкилирования бензола, составляющий 5,8 мас.%.

Таблица 1. Выход продуктов превращения смеси н-гексан - бензол

Катализатор	t, °C	Выход продуктов, мас%				
		C_1-C_4	C_5	изо- C_6H_{14}	циклоалканы	арены C_{7+}
NiSZ	150	0,0	0,0	0,5	0,4	0,0
	200	0,7	0,1	15,6	0,7	1,8
	250	3,4	0,9	40,4	1,0	2,7
	300	6,5	1,4	31,2	1,1	4,0
ReSZ	150	0,1	0,0	2,9	0,5	0,1
	200	1,7	0,3	32,4	0,8	1,4
	250	6,1	2,0	46,3	1,2	1,1
Ni-ReSZ	150	0,0	0,0	0,4	0,4	0,0
	200	0,5	0,1	14,2	0,7	0,6
	250	6,7	1,8	45,2	2,0	3,9
	300	21,7	5,5	34,1	2,1	5,8

Полученные данные дают основания считать, что системы на основе SZ, модифицированного соединениями никеля и рения, могут являться перспективными катализаторами для процессов дополнительной переработки риформинг-бензинов с получением высокооктановых компонентов топлив, отличающихся пониженным содержанием ароматических углеводородов.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ γ -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА НА ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Калинина В.Ю., Удрас И.Е., Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

Россия, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: kalinina_ihcp1@mail.ru

Современные представления о состоянии Pt в катализаторах риформинга основываются на существовании наряду с металлической платиной (Pt^0) платины в ионном состоянии (Pt^{σ}). Ионные формы платины представляют собой поверхностные комплексы состава $PtCl_xO_yL_z$, являющиеся продуктами сильного взаимодействия соединения предшественника активного компонента катализатора с поверхностными группами и дефектами γ - Al_2O_3 [1]. Следовательно, воздействие на свойства образующейся активной фазы катализатора возможно посредством формирования дефектности структуры носителя.

Целью данного исследования являлась разработка приемов синтеза высокодефектного γ -оксида алюминия, а также исследование адсорбционных и каталитических свойств систем на основе данных носителей.

Дефекты представляют собой анионные вакансии, связанные с координационно-ненасыщенными катионами алюминия Al^{3+} (кислотные центры Льюиса), образующиеся в результате прокаливании гидроксида алюминия при повышенных температурах [2, 3].

Критерием дефектности носителей служила величина пикнометрической (истинной) плотности, измеряемая гелиевым пикнометром.

Обработка гидроксида алюминия органическими кислотами на стадии пептизации ведет к образованию основных солей алюминия на поверхности первичных частиц Al_2O_3 , которые на этапе прокаливании разлагаются, формируя дефектную структуру оксида алюминия [4].

В рамках данной работы проведены исследования влияния природы органических кислот-пластификаторов гидроксида алюминия (уксусная, щавелевая, лимонная) на фазовый состав и пористые характеристики γ - Al_2O_3 . С использованием метода DTG-A-анализа изучены закономерности термического разложения основных органических солей алюминия с фиксацией температурных интервалов разложения и величин потери массы.

Были разработаны приемы увеличения дефектности оксида алюминия, обеспечивающие уменьшение пикнометрической плотности Al_2O_3 с $\approx 3,3$ до $3,1$ г/см³ при точности измерений $\pm 0,002$ г/см³.

Проведено исследование адсорбционных свойств платинусодержащих активных центров катализаторов на основе полученных носителей методами термопрограммированного восстановления, хемосорбции O₂, O₂-H₂-титрования.

Показано, что взаимодействие предшественника активного компонента (H₂PtCl₆) с поверхностными дефектами носителя приводит к образованию жесткозакрепленных комплексов Pt, восстанавливаемых при более высоких температурах с образованием Pt^σ-центров, которые определяют эффективность катализаторов в реакциях риформинга [5].

Литература:

1. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е./ Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2007, т. 51, № 4, с. 38-47.
2. Лыгин В.И./ Журнал физической химии, 2004, т. 78, № 8, с. 1469-1474.
3. Campelo J.M., Marinas J.M., Mendioroz S., Pajares J.A./ J.Catal., 101, 484-495 (1986).
4. Влаев Л.Т., Иванов Ив.Д., Дамянов Д.П./ Кинетика и катализ, 1993, т. 34, № 1, с. 147-151.
5. Белый А.С./ Кинетика и катализ, 2005, т. 46, № 5, с. 728-737.

ЗАВИСИМОСТЬ ШИРИНЫ СИГНАЛА MARY-СПЕКТРА ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ПИПЕРИДИНА В СИСТЕМЕ РАСТВОРИТЕЛЬ-АКЦЕПТОР ЭЛЕКТРОНОВ

Стась Д.В.¹, Кальный Д.Б.²

¹*Институт химической кинетики и горения СО РАН,
630090, Россия, г. Новосибирск-90, ул. Институтская, д. 3*

E-mail: stass@kinetics.nsc.ru

²*Новосибирский государственный университет
630090, Россия, г. Новосибирск-90, ул. Пирогова, д. 2*

E-mail: KalniyDB@gmail.com

Эта работа относится к области спиновой химии. Все исследования ведутся с помощью метода MARY-спектроскопии (Magnetically Affected Reaction Yield), хорошего индикаторного метода, позволяющего фиксировать частицы со временами жизни порядка 1-10 нс.

Интерес к пиперидину возник в связи с попыткой использовать его в качестве растворителя в экспериментах под рентгеновским излучением. Однако оказалось, что

стабильного катион-радикала пиперидина в этих условиях не образуется. Мы решили проверить возможность образования катион-радикала пиперидина путем перехвата «дырки» растворителя.

В нашем случае MARY-спектр представляет собой одну неразрешенную линию, ширина которой (расстояние от пика до пика) обратно пропорциональна времени жизни ион-радикальной пары растворитель⁺/C₆F₆⁻. Добавление пиперидина приводило к уширению наблюдаемого сигнала, что было интерпретировано как сокращение времени жизни пары. Есть два возможных механизма реализации наблюдаемого эффекта: одностадийный и двухстадийный. Для каждого из них была написана схема кинетических уравнений и получена зависимость времени жизни пары (ширины линии) от концентрации пиперидина. В случае одностадийного механизма полученная зависимость носит линейный характер, а в случае двухстадийного – квадратичный.

Экспериментальная часть заключалась в получении выборки точек, устанавливающей соответствие между концентрацией пиперидина в растворе и шириной наблюдаемого сигнала. Полученная зависимость хорошо аппроксимируется прямой, что позволило сделать выбор в пользу одностадийного механизма.

Также было проведено аналогичное измерение с заменой пиперидина на ранее изученные вещества: тетраметил-пара-фенилендиамин (TMPD) и дурол, для возможности сравнения результатов.

В ходе работы был определен механизм исследуемого процесса, вычислена его константа скорости, проведена корреляция с ранее изученными веществами.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА V-Mo- Nb-O КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ

Кардаш Т.Ю., Плясова Л.М., Бондарева В.М., Андрушкевич Т.В.

Институт Катализа СО РАН им. Г. К. Борескова,

Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, 5

E-mail: kardashtat@mail.ru

Перспектива использования лёгких парафиновых углеводородов в качестве исходного сырья для производства кислород и азотсодержащих продуктов, а также замена ими

этиленового и пропиленового сырья является очень привлекательной, особенно в последнее время в связи с возрастающей стоимостью последних.

В настоящее время широко исследуются системы на основе смешанных оксидов молибдена и ванадия с добавками оксидов переходных металлов, показавших свою активность в селективном окислении и окислительном аммонолизе углеводородо C_2-C_4 . Так V-Mo-Nb-O катализаторы активны в процессах получения этилена, уксусной кислоты и ацетонитрила из этана [1-3]. Ранее показано, что наблюдается корреляция каталитических свойств с содержанием тройного V-Mo-Nb-O соединения переменного состава со структурой типа Mo_5O_{14} [2]. В ряду синтезированных катализаторов составов $V_{0.3}MoNb_{0.05-0.37}O_x$ было выделено соединение состава $V_{0.3}MoNb_{0.37}O_x$, где при термообработке на воздухе образуется фаза тройного оксида со структурой типа Mo_5O_{14} без примеси посторонних фаз. Нами исследовано формирование этого соединения при термообработке на воздухе и в гелии.

Катализаторы получены при смешении растворов исходных солей (парамолибдата аммония, метаванадата аммония и оксалата ниобия) с последующей сушкой и прокалкой на воздухе или в гелии при температурах 300-650°C. Полученные образцы исследованы комплексом физико-химических методов.

Исходя из полученных данных, установлено, что формирование тройного V-Mo-Nb оксида начинается уже при температуре 300°C. При этом происходит разложение исходных солей и образование аморфной оксидной фазы. V-Mo-Nb-O структура формируется на основе $Nb_2Mo_3O_{14}$ матрицы, п.п. которой начинают прослеживаться по ИК - спектрам сразу после разложения солевых форм и до $T=650^\circ C$. При температуре 400°C V-Mo-Nb-O соединение разупорядочено, рентгенографически характеризуется максимумом при $2\theta = 22^\circ$ ($d = 4.00 \text{ \AA}$) и двумя гало при $2\theta = 8$ и 26° , а на микрофотографии видны агрегаты частиц, состоящих из одномерно-упорядоченных разориентированных блоков с межслоевым расстоянием $\sim 4.00 \text{ \AA}$ с размером блоков $< 10 \text{ нм}$.

При температуре 550°C на воздухе происходит кристаллизация тройного V-Mo-Nb оксида. При этом на рентгенограмме появляется весь набор дифракционных пиков, соответствующих структуре типа Me_5O_{14} , где $Me = Mo, V, Nb$. Согласно данным ДР и РФА и ПЭМ структура сохраняется при термообработке на воздухе вплоть до температуры 650°C без разрушения.

В отличие от прокаливания на воздухе, в токе гелия не происходит кристаллизации тройного оксида со структурой Me_5O_{14} , а вплоть до 650°C наблюдается трёхкомпонентное соединение с одномерно-упорядоченной структурой. Частицы состоят из разориентированных блоков, характеризующихся межплоскостным расстоянием $d = 4.00 \text{ \AA}$. При этом с повышением температуры на дифрактограммах наблюдается изменение

полуширины рефлекса 001 ($d = 4.00 \text{ \AA}$), что соответствует изменению размеров блоков в направлении [001] от 7 нм при температуре 400°C до 60 нм при 650°C. Однако сами слои остаются разупорядоченными. Кроме того, при прокаливании в токе гелия образуется большое количество восстановленных катионов, которые образуют отдельную фазу $(V_xMo_{1-x})O_2$.

Показано влияние фазового состава и структуры образующихся соединений на каталитические свойства V-Mo-Nb-O катализаторов. Предложена модель строения активной фазы.

Работа поддержана РФФИ (проект № 07-03-00203).

Литература:

1. Thorsteinson E.M., Wilson T.P., Young F.G., Kasai P.H. // J. of Catal. 1978. V. 52. No 5. P. 116.
2. Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Aleshina G.I., Plyasova L.M., Dovlitova L.S., Lapina O. B., Khabibulin D.F., Vlasov A.A. // React. Kinet. Catal. Lett. 2006. V. 87. No 2. P. 377.
3. Roussel M., Bouchard M., Karim K., Al-Sayari S., Bordes-Richard E. // Appl. Catal.A 2006. V. 308. P. 62.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПРОИЗВОДНЫХ 4Н-ТИЕНО[3,2-С]ХРОМЕНА И 4,5-ДИГИДРОТИЕНО[3,2-С]ХИНОЛИНА

Кацнель А.Л., Фисюк А.С.

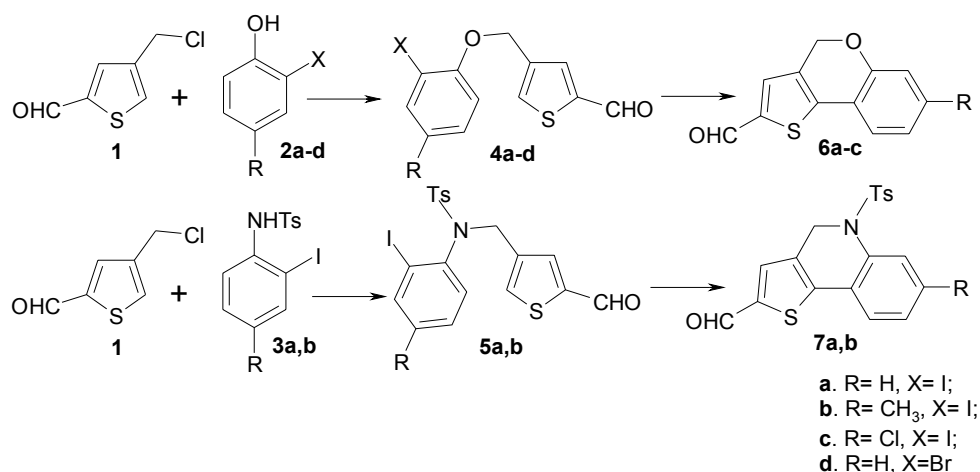
Химический факультет, Омский государственный университет,

Российская Федерация, 644077, Омск, Факс: +7 (3812)

E-mail: katsiel@orgchem.univer.omsk.su

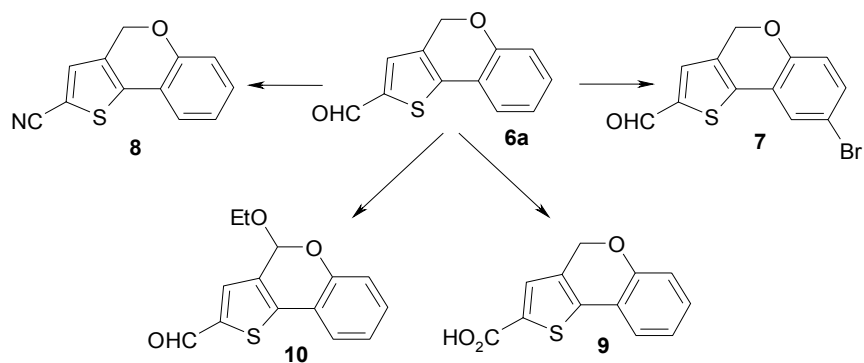
Производные 4Н-тиено[3,2-с]хромена и тиено[3,2-с]хинолина привлекают интерес, как вещества с высокой физиологической активностью. В их ряду найдены соединения, проявляющие потивовоспалительную, антипаркинсоническую [1] и антималярийную виды активности [2]. В то же время, известные методы получения этих соединений трудоёмки и многостадийны [1,2]. Нами предложен простой и удобный подход к синтезу производных 4Н-тиено[3,2-с]хромена и тиено[3,2-с]хинолина, основанный катализируемом палладием внутримолекулярном арилировании 4-[(2-иодоарил)окси]метил- и N-тозилзамещенных 4-[[[(2-иодоарил)амино]метил]-2-тиофенкарбальдегидов 4,5.

В качестве стартового соединения нами был использован хлорметилтиофен-2-карбальдегид **1**, полученный реакцией хлорметилирования коммерчески доступного тиофен-2-карбальдегида [3]. В результате взаимодействия соединения **1** с фенолами **2a-d** и *N*-тозиланилинами **3a,b** были синтезированы 4-замещённые тиофен-2-карбальдегиды **4a-d**, **5a,b** с выходами 47-83%. Внутримолекулярное арилирование соединений **4**, **5** проводили в условиях реакции Хека при действии Pd-катализатора в присутствии фосфинового лиганда, неорганического основания (K_2CO_3), четвертичной аммониевой соли и ацетонитрила в качестве растворителя. Подобные условия ранее были использованы для межмолекулярного арилирования замещённых тиофенов арилиодидами [4].



4*H*-Тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегиды **6a-c** были получены с выходами 20-69%. Выход тиено[3,2-*c*]хинолинов **7a,b** составил 51-68%. Важно отметить, что выходы внутримолекулярной циклизации 4-[[2-иодофенил)амино]метил]-2-тиофенкарбальдегидов **4a-c** зависят от природы заместителей в четвёртом положении арильного фрагмента. Например, соединение **4c**, содержащее атома хлора в арильном фрагменте циклизуется с более низким выходом продукта **6c** (20%), в сравнении с незамещённым соединением **4a** (R=H), где выход продукта **6a** составляет 63%. В то время как, циклизация метилзамещённого исходного соединения **4b** (R = Me) протекает с выходом хромена **6b** 69%.

Было показано, что образование хромена **6a** в этих условиях из менее реакционноспособного 4-[(2-бромфенилокси)метил]-2-тиофенкарбальдегидов **4d** не происходит. Удалось осуществить циклизацию соединения **4d** с выходом 46% при замене растворителя на диметилформамид и увеличении температуры до 110°C.



С целью получения производных 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромена и дальнейшей их функционализации нами были изучены некоторые их химические свойства. Установлено, что бромирование соединения **6a** *N*-бромсукцинимидом в среде уксусной кислоты приводит к образованию единственного изомера - 8-бром-4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегида **7**. Реакцией соединения **6a** с гидрохлоридом гидроксилamina в среде муравьиной кислоты был синтезирован нитрил **8**. Показано, что альдегидная группа соединения **6a** легко окисляется при действии влажной окиси серебра до соответствующей кислоты **9**. Окисление 4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегида **6a** в этиловом спирте под действием 2,3-дихлор-4,5-дицианобензохинона протекает по метиленовому мостику хроменого цикла с образованием 4-этокси-4*H*-тиено[3,2-*c*]хромен-2-карбальдегида **10**.

Литература:

1. M.I. Hegab, M.M. Abdulla, *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 2006, **339**, 41.
2. K. Görlitzer, B. Gabriel, P. Froberg, I. Wobst, G. Drutkowski, J. Wiesner, H. Jomaa, *Pharmazie*, 2004, **59**, 439-442.
3. Л.И. Беленький, Л.Б. Карманова, Я.Л. Гольдфарб, ХГС, 1978, **11**, 1474-1476.
4. Ch. Gozzi, L. Lavenot, K. Ilg, V. Penalva, M. Lemaire, *Tetrahedron Lett.*, 1997, **38**, 8867.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА МЕТОДОМ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Кибис Л.С., Пажетнов Е.М., Боронин А.И.

*Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
г. Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 5*

E-mail: kibis@catalysis.ru

Исследование частиц нанометрового размера приобретает все большую актуальность в связи с важностью их применения в различных областях науки, включая гетерогенный катализ. Общеизвестно, что при уменьшении размеров частиц может происходить существенное изменение физических, химических и каталитических свойств вещества, что позволяет в значительной мере расширить области его применения. Так, интерес к изучению нанокластеров серебра в последнее время возрастает в связи с обнаружением их каталитической активности в реакциях полного окисления оксида углерода при низких температурах (аналогично наноразмерному золоту), а также парциального окисления пропилена в пропиленоксид. Исследования окисленных наночастиц серебра ведутся достаточно интенсивно, однако вопрос о природе кислорода активного в каталитической реакции до сих пор остается дискуссионным.

Целью данной работы являлось получение металлических и окисленных наночастиц серебра и исследование их свойств методами фотоэлектронной спектроскопии. Наночастицы серебра были получены конвекционным напылением в атмосфере инертного газа (гелия), окисленные частицы формировались при напылении непосредственно в кислороде. В качестве подложки использовалась золотая фольга. Эксперименты проводились на фотоэлектронном спектрометре “VG ESCALAB HP” производства фирмы VG Scientific, Thermoelectron (Великобритания). Размер частиц фиксировался при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Отработка методики напыления частиц серебра в конвекционном потоке гелия позволила получить мелкие частицы серебра ($R < 10$ нм). Для наночастиц серебра, нанесенных на золото, спектры внутреннего уровня $Ag3d$ характеризуются небольшим сдвигом 0.3 эВ в сторону меньших энергий связи относительно спектра массивного серебра. Также для кластеров не наблюдается выраженных пиков плазмонных потерь, что подтверждает отсутствие протяженной структуры металла. В спектрах валентной зоны мелких частиц можно отметить характерное для кластеров уширение 4d зоны серебра с появлением плотности в области 3.5 эВ. Качественно о размере серебряных кластеров можно было судить по отношению интенсивности линий серебра и золота.

При напылении частиц серебра в атмосфере кислорода были получены окисленные нанокластеры. Методика конвективного напыления позволяла варьировать размер окисленных серебряных кластеров. Было обнаружено, что в зависимости от размеров кластеров происходило образование различных форм кислорода. На рис. 1 представлены спектры кислорода O1s в зависимости от размеров частиц серебра. Для соотношения Ag/Au=1.2 (по данным ПЭМ размер этих частиц порядка 5-10 нм) на поверхности формируется кислород с энергией связи $E_{св} = 531.7$ эВ. Подобное значение энергии связи не характерно для атомарного кислорода, образующего ионные связи с атомами серебра. Данный кислород был отнесен к слабозаряженному кислороду в составе ассоциированных форм: супероксидных, пероксидных, озонидных. При увеличении количества серебра появляется компонента спектра с энергией $E_{св} = 528.7$ эВ, характерной для атомарного кислорода с ионным типом связи в структуре куприта Ag_2O .

Спектры валентной зоны мелких окисленных кластеров характеризуются плотностью состояния в области выше 10 эВ, что подтверждает наличие молекулярных связей O-O в кластере. Изучение реакционной способности по отношению к СО кислорода в малых и больших кластерах показало их существенную разницу: ассоциированный кислород в мелких кластерах оказался практически нереакционноспособным, в то время как атомарный кислород показывает высокую реакционную способность.

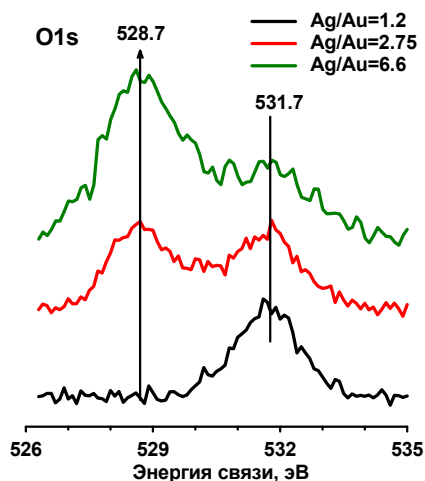


Рис.1. Спектры O1s, полученные для различных по размерам окисленных кластеров серебра.

Таким образом, применение конвективного метода получения окисленных кластеров и наночастиц серебра позволило установить, что существует критический размер частиц серебра, ниже которого на поверхности образуются ассоциированные формы кислорода, тогда как при увеличении размеров частиц стабилизируются оксидоподобные структуры типа Ag_2O , содержащие атомарный кислород.

ВЛИЯНИЕ КОЛИЧЕСТВА Fe И W НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНОГО СЛАНЦА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

Ким О.К., Закарина Н.А., Волкова Л.Д.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК

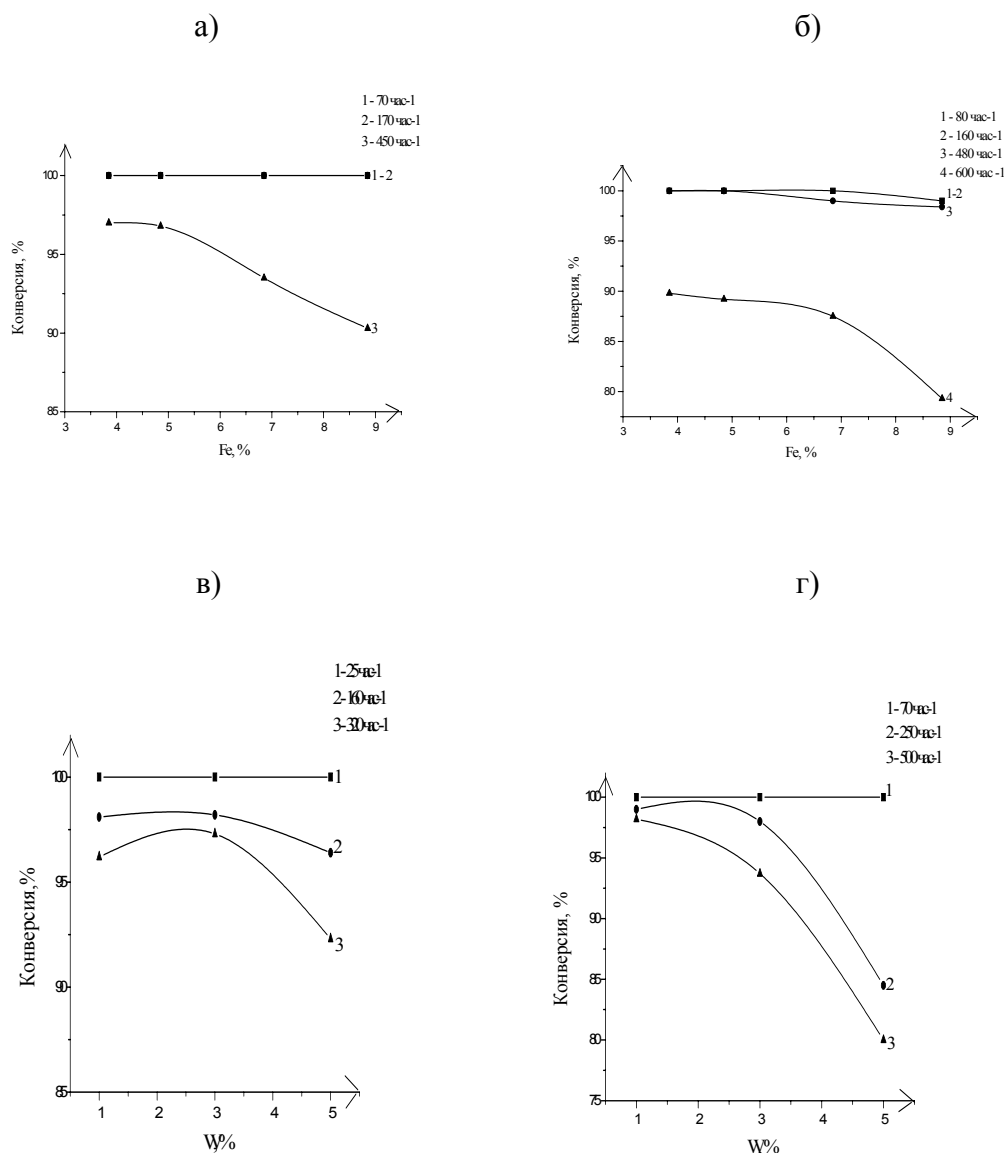
Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142

E-mail: kimolya82@mail.ru

Отходящие газы многих промышленных производств а также продукты газо – и нефтепереработки содержат большие количества сероводорода, который является сильным ядом. В связи с этим проблема утилизации сероводорода имеет большое значение для оздоровления окружающей среды и является источником получения ценного энергоносителя – водорода. В настоящей работе представлены результаты фотокаталитического разложения сероводорода на Fe и W – содержащих катализаторах.

Опыты проводили в проточном кварцевом реакторе под действием солнечного (концентратор солнечной энергии) [1] и ультрафиолетового облучения ртутной кварцевой лампой мощностью 100 Вт. Объёмную скорость подачи H_2S варьировали от 70 до 600 $ч^{-1}$. Опыты проводили в периодическом режиме в течение 40 минут, после чего лампу отключали. После остывания лампы эксперимент продолжали. Температура в реакторе не превышала 80⁰С. Конверсию сероводорода определяли по весу осадка CdS при пропускании отходящего газа через раствор $Cd(NO_3)_2$. Отсутствие осадка свидетельствует о 100% превращении сероводорода. Сероводород, получали разложением Na_2S соляной кислотой [2]. В работе использовали W - и Fe – содержащие катализаторы, нанесенные на природный сланец с количеством вводимого металла 1, 3, 5 % (мас.). Образцы перед опытом осерняли при 500⁰С в токе H_2S в течение 2 часов.

Использованный сланец имел следующий элементный состав (%): SiO_2 – 60; Al_2O_3 – 18, 1; Na_2O – 1, 5; MgO – 2,4; K_2O – 3,5; Fe_2O_3 – 6; прочее – 8,5.



Зависимость конверсии H_2S от содержания Fe (а, б) и W (в, г) в образцах при солнечном (а, в) и УФ (б, г) облучении и разных объёмных скоростях подачи сырья.

Как видно из рисунка, природный сланец проявляет достаточно высокую активность в разложении сероводорода. Эффективная работа катализаторов определяется большим объёмом пор использованного природного сорбента. Введение 1% Fe не меняет активности в условиях солнечного и УФ – облучения. При объёмных скоростях (ω) 70 ч^{-1} катализаторы могут практически неограниченное время вести процесс без изменения активности. В режиме УФ – облучения катализаторы выдерживают более длительные нагрузки. W – содержащие образцы при солнечном облучении менее активны. При УФ – облучении 1 – 3% - W катализаторы отличаются большей стабильностью в реакции разложения H_2S по сравнению с Fe - катализаторами. При увеличении объёмной скорости от 70 до 500 час^{-1}

падение активности на 1 % W – катализаторе составляет 2% (рис г), кривая 1 и 3) в то время как для 4 % Fe – образца при $\omega = 500 \text{ час}^{-1}$ оно составляет 10%.

Литература:

1. Султанбаева А.Б., Уалиханова А.У., Закарина Н.А.// Известия МН-АН РК. Сер. хим.1998, №4. с.73-78.
2. Ким О.К., Волкова Л.Д., Закарина Н.А.// Химическая технология: Сборник тезисов докладов Международной конференции по химической технологии ХТ 07. Т. 5: Региональная Центрально – Азиатская международная конференция по химической технологии. М.: Ленанд 2007. с. 290 - 292.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СУЛЬФИДИРОВАНИЯ
Co(Ni)Mo КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ**

Кириченко Е.Н., Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5

E-mail: evgenia@catalysis.ru

Ужесточение требований к содержанию вредных соединений в выхлопных газах автомобильных двигателей приводит к введению новых спецификаций на моторные топлива. В Европе с 2005 года используется дизельное топливо с содержанием серы не более 50 ppm, с 1 января 2009 года содержание серы должно быть уменьшено до 10 ppm. В России стандарт ЕВРО-3 (350 ppm серы) начинает действовать с 1 января 2009 года, а ЕВРО-4 (50 ppm серы) - с 1 января 2010 года.

Традиционными катализаторами гидроочистки дизельных фракций являются сульфидные Co-Mo/Al₂O₃ или Ni-Mo/Al₂O₃ системы. Высокая эффективность современных катализаторов глубокой гидроочистки дизельных фракций обеспечивается высокой концентрацией активного компонента, присутствующего на поверхности алюмооксидного носителя в виде высокодисперсной сульфидной Co(Ni)-Mo-S фазы второго типа. Для формирования такой фазы используются различные подходы, основанные на введении различных добавок в носитель или в пропиточный раствор, таких как P, F, B, комплексообразующие соединения. Важную роль в формировании высокодисперсной сульфидной фазы играет стадия

сульфидирования, которая обычно проводится непосредственно в реакторе сырьем, содержащим сульфидирующий агент (легко разлагающийся в условиях сульфидирования с образованием H_2S). Оптимальное сульфидирование достигается проведением его в два этапа при температурах 230-260°C и 320-350°C. Однако введение добавок в катализатор на стадии синтеза может приводить к существенному изменению закономерностей сульфидирования соединений Mo и Co(Ni), изучение которых необходимо для оптимизации процедуры сульфидирования при использовании новых подходов в приготовлении.

Использование для этих целей in-situ методов, распространенных при изучении механизма сульфидирования газовой смесью H_2S/H_2 , невозможно при сульфидировании катализаторов в реакторе под давлением. В данной работе для изучения закономерностей сульфидирования катализаторов смесью дизельного топлива с диметилдисульфидом (ДМДС) предлагается использовать подход, основанный на анализе изменения концентраций сульфидирующего агента и продуктов его превращения в жидкой и газовой фазах на всех стадиях.

Для анализа серосодержащих соединений в дизельной фракции после контактирования с катализатором использовали хроматограф Agilent 6890N с атомно-эмиссионным детектором, селективным по сере. Количественное определение проводили по площадям пиков соединений с временами удерживания 3.43, 3.6, 3.9 и 6.75 мин на хроматограммах S^{181nm} , идентифицированных нами как сероводород, метилмеркаптан, диметилсульфид и ДМДС, соответственно (рис. 1). Концентрацию CH_4 и H_2S в газовой фазе контролировали с помощью хроматографа с детектором по теплопроводности.

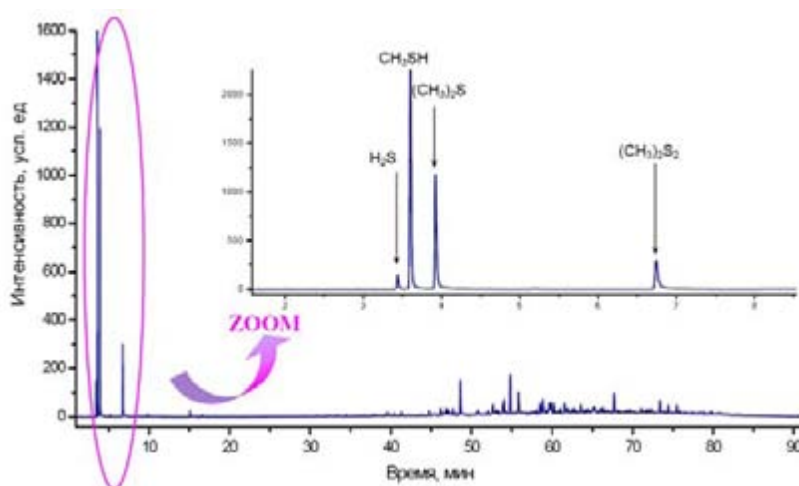


Рис.1. Хроматограмма S^{181nm} в сульфидирующей смеси после контактирования с катализатором $CoMo/Al_2O_3$ (температура – 230°C, давление водорода – 3,5МПа, объемная скорость – $2ч^{-1}$, соотношение H_2 /сульфидирующая смесь – 300).

Анализ динамики изменения распределения продуктов разложения ДМДС в жидкой и газовой фазе в процессе сульфидирования катализаторов позволяет судить об эффективности разложения ДМДС на данном катализаторе, точно определять момент начала разложения сульфидирующего агента и, корректируя продолжительность низкотемпературной стадии, добиваться максимальной степени сульфидирования катализаторов, и как следствие максимальной каталитической активности.

Данный подход оказывается очень полезным при определении оптимальных условий сульфидирования вновь разрабатываемых катализаторов.

ГРУППОВОЙ И МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ САПРОПЕЛЯ ОЗЕРА ЖИЛОЙ РЯМ

Коваленко Т.А.¹, Кривонос О.И.², Адеева Л.Н.¹, Плаксин Г.В.²

¹*Омский государственный университет им. Ф.М.Достоевского,
644077, г. Омск, пр. Мира, 55-А*

²*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54*

E-mail: kovalenko_85@mail.ru

Сапропели давно привлекают внимание ученых и практиков как ценное сырье, используемое в различных областях экономики. Выполнены значительные исследования, показавшие перспективность использования сапропелей для лечебных целей, приготовления сорбентов на их основе, для производства органоминеральных удобрений и минерально-витаминной подкормки для животных [1]. Омская область располагает огромными ресурсами сапропеля, более 150-190 млн. тонн [2].

В образовании органической части сапропелей, содержащей белки, жиры, витамины, ферменты, гормоны, участвуют растительные и животные организмы водоемов. Минеральная их часть формируется за счет остатков водных организмов и приноса терригенного вещества с водосборных территорий и представлена такими элементами как Si, Fe, Al, Mn, Ti, Cr, Cu, B, I, Br, Zn, Sr, Zr, Ba, Pb, Co, Be, Ag, Ni, Ga, Ce, La. Такой состав предполагает формирование сложных органоминеральных соединений и делает сапропели очень ценным сырьем.

В органическом веществе сапропеля могут быть выделены фракции: битумы, гидролизуемые и гуминовые вещества, негидролизуемый остаток. Нами изучено

распределение металлов и редкоземельных элементов по перечисленным фракциям органического вещества сапропеля месторождения Жилой Рям Тюкалинского района Омской области. Разделение сапропеля на фракции осуществляли по методике, предложенной Тюриным [3]. Результаты проведенного фракционирования показали, что данный образец сапропеля содержит более 50% негидролизующего остатка и около 24% гуминовых веществ. Гуминовые кислоты применяются в качестве компонентов буровых растворов, мелиорантов почв, а также в качестве детоксицирующих агентов на загрязненных территориях.

Зола исходного сапропеля и зола выделенных фракций исследовалась атомно-эмиссионным методом анализа на спектрографе марки СТЭ-1 с регистрирующим устройством МАЭС – 10 и программным пакетом АТОМ – 3. Качественный спектральный анализ золы выделенных фракций показал, что зола битумной фракции содержит большинство приведенных элементов. Наиболее высокими концентрациями в данной фракции характеризуются железо и алюминий. Зола фракции декальцината разнообразна по элементному составу. Такие элементы как Mg, Ca, Cu, Zn, Sr, Ba, Co извлекаются преимущественно при кислотной обработке во фракцию декальцината. В остальных фракциях данные элементы находятся в гораздо меньших количествах. Фракция гуминовых кислот характеризуется повышенным содержанием кремния, железа и алюминия. Микроэлементы в этой фракции содержатся в следовых количествах. В негидролизующем остатке сапропеля содержится пятнадцать элементов из девятнадцати, обнаруженных во всех фракциях. Интересно отметить, что Ce и La при фракционировании органического вещества сапропеля характеризуются наибольшими содержаниями в негидролизующем остатке. Негидролизующий остаток содержит гуминовые вещества наиболее прочно связанные с минеральной частью сапропеля.

Определено количественное содержание Ce, La в золе сапропеля и золе выделенных фракций. Методом атомно-эмиссионного анализа показано, что при данной схеме фракционирования накопление La и Ce происходит в негидролизующем остатке и их содержание в золе данной фракции составляет La 140г/т, Ce 270 г/т.

Литература:

1. Лопотко М.З., Евдокимова Г.А. Сапропели и продукты на их основе. Минск: Наука и техника, 1986. 190 с.
2. Шмаков П.Ф., Третьяков А.Г., Левицкий В.А. Сапропелевые ресурсы озер Омской области и их рациональное использование // Кормовые ресурсы Западной Сибири и их

рациональное использование: Сборник научных трудов. Омск: Областная типография, 2005. С.51-70.

3. Орлов Д.С., Гришина Л.А., Ерошичева Н.Л. Практикум по биохимии гумуса. М.: Издательство Московского университета, 1969. 160 с.

УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФИДА РТУТИ (II) HgS ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ТИОСУЛЬФАТА НАТРИЯ

Кожевникова Н.С.^{1,2}, Якубова Т.В.², Урицкая А.А.³

¹*Институт химии твердого тела УрО РАН,*

620041, г. Екатеринбург, ГСП-145, ул. Первомайская, 91

²*Уральский институт государственной противопожарной службы МЧС России,*

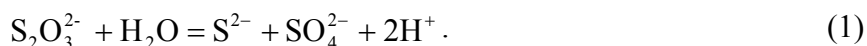
620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, 22

³*ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ»,*

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 28

E-mail: kozhevnikova@ihim.uran.ru

Сульфиды металлов являются полупроводниковыми материалами, используемыми для создания датчиков ИК-диапазона. Сульфиды серебра, висмута, меди, кадмия [1, 2] были ранее получены в виде осадков и тонких пленок на поверхности стекла и других материалов осаждением соли соответствующего металла тиосульфатом натрия. В настоящей работе проведен термодинамический анализ условий осаждения сульфида ртути (II) из водных растворов с использованием в качестве осадителя тиосульфата натрия. В водных растворах тиосульфат-ион подвергается гидролизу по реакции [1]



Константа равновесия реакции (1)

$$K_C = \frac{[\text{S}^{2-}][\text{SO}_4^{2-}][\text{H}^+]^2}{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]} = 1.97 \cdot 10^{-27} \quad (2)$$

была рассчитана при 298 К [2]. Согласно реакции (1), тиосульфат-ионы могут служить источником сульфидных ионов S^{2-} , концентрация которых может быть рассчитана из уравнения (2). Образование сульфида ртути протекает при взаимодействии свободных ионов ртути (II) с сульфидными ионами.

В системе $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ образуются три вида комплексных ионов: $\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$, $\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{4-}$ и $\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_4^{6-}$, константы устойчивости которых β_i известны [3]. Выражая

концентрации комплексных ионов через константы устойчивости β_i , было получено уравнение, которое позволяет по термодинамическим характеристикам исходных веществ (K_C , β_i , константам ионизации тиосерной кислоты) и продуктов реакции (произведению растворимости сульфида ртути PP_{HgS}) установить связь между начальными и равновесными концентрациями реагентов:

$$\begin{aligned} \text{pPP}_{\text{HgS}} = \text{p}[\text{Hg}^{2+}] + \text{p}[\text{S}^{2-}] = \text{p}\alpha_{\text{Hg}^{2+}} + \text{p}(C_n - x) + \text{p}K_C + \text{p}\{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{нач}} + (n-1)x\} - \\ - \text{p}x - 2\text{p}\{[\text{H}^+]_{\text{нач}} + 2x\}, \end{aligned} \quad (3)$$

где C_n и C_p – начальная и равновесная концентрации ртути в растворе; разность $(C_n - C_p) = x$ соответствует количеству ртути, израсходованному на образование сульфида; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_{\text{нач}}$ – начальная концентрация свободных ионов $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$; n – среднее координационное число комплекса $\text{Hg}(\text{S}_2\text{O}_3)_n^{2-2n}$.

Экспериментальная проверка уравнения (3) проводилась с использованием в качестве исходных растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Величину pH реакционной смеси задавали добавлением азотной кислоты. Измерение pH проводили на иономере И-120. Концентрация ртути в системе определялась на атомно-абсорбционном спектрометре ААС-3. Полученные осадки имели черный цвет. Идентификация осадков проводилась на основании рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 в CuK_α излучении.

По полученным экспериментальным данным, зная произведение растворимости сульфида ртути $\text{pPP}_{\text{HgS}} = 51.8$ [3], была рассчитана константа гидролиза тиосульфата натрия K_C . Найденное по экспериментальным данным значение $\text{p}K_C = 30$ удовлетворительно согласуется с величиной, определенной в [2], что подтверждает возможность использования уравнения (3) для анализа условий осаждения сульфида ртути (II) из водных растворов тиосульфата натрия.

Литература:

1. Китаев Г.А., Урицкая А.А., Белова Н.С. Анализ условий образования сульфидов металлов в водных растворах тиосульфата натрия. Ж. прикладной химии. 2000. Т. 73, № 9. С.1433-1436.
2. Китаев Г.А., Урицкая А.А. Анализ условий осаждения сульфида кадмия из водных растворов тиосульфата натрия. Ж. прикладной химии. 1999. Т. 72. № 4. С. 569-572.
3. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989. 448 с.

НОВЫЕ ТЕЛЛУРСОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ: СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Леванова Е.П., Колесников А.В., Грабельных В.А., Сухомазова Э.Н.,

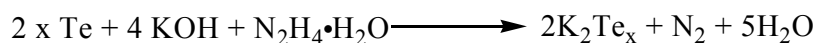
Елаев А.В., Вакульская Т.И., Руссавская Н.В., Корчевин Н.А.

Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН

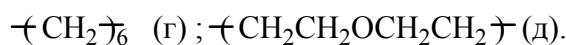
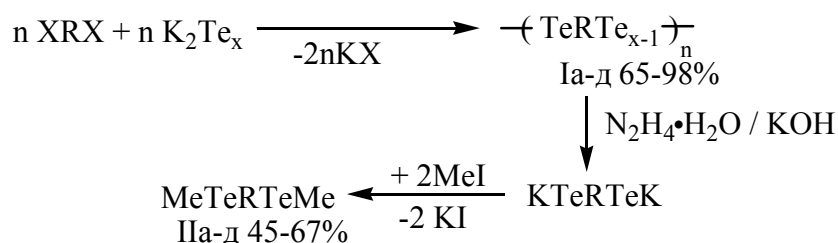
Россия, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

E-mail: venk@irioch.irk.ru

Алифатические теллурсодержащие полимеры привлекают внимание исследователей прежде всего с точки зрения создания новых электротехнических материалов. В зависимости от строения полимерной цепи и ввода допирующих добавок их электрическая проводимость может изменяться в широких пределах (10^{-2} – 10^{-9} См/см) [1]. С целью расширения ассортимента полимеров со связями Te–Te нами осуществлен синтез алифатических полителлуридов Ia-д с использованием элементного теллура, органических дигалогенидов и основно-восстановительной системы гидразингидрат – щелочь. Теллур легко растворяется в этой системе и в зависимости от соотношения Te : KOH образует полителлуриды калия с различной величиной x [2]:



Реакция полученных полителлуридов с диэлектрофилами XRX приводит к полимерным продуктам Ia-д, молекулярная масса которых зависит от величины x, строения фрагмента R, условий синтеза и изменяется в пределах 2000-50000. Оценка молекулярной массы произведена на основании данных элементного анализа по содержанию остаточного галогена, атомы которого располагаются на концах макромолекулы.



Полимерная природа соединений I подтверждена методами ИК спектроскопии, а также восстановительным расщеплением по связи Те–Те, которое при последующем метилировании иодистым метилом приводит к метилтелланильным производным Па-д.

По данным спектроскопии ЭПР все полученные полимеры с величиной $x \geq 2$ обладают парамагнетизмом. Величина g-фактора (1.993 – 2.057), ширина линии (180 – 360 Э) и концентрация парамагнитных центров $10^{18} - 10^{19}$ сп/г зависят от строения углеводородного фрагмента, величины x , а для некоторых образцов - и от срока хранения полимеров. Селеновые аналоги полимеров Ia-д парамагнитными свойствами не обладают.

Обсуждаются природа парамагнетизма, влияние внешних условий (УФ-облучение, температура, наличие растворителя и др.) на характеристики спектров ЭПР.

Литература:

- [1] Nogami T., Tasaka Y., Inoue K., Mikawa H. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, P. 269.
- [2] Дерягина Э.Н., Руссавская Н.В., Паперная Л.К., Леванова Е.П., Сухомазова Э.Н., Корчевин Н.А. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. № 11. С. 2395.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ГРАНУЛИРОВАННЫМ ДИСПЕРСНЫМ УГЛЕРОДОМ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ

Раздьяконова Г.И., Кохановская О.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

644040, г. Омск, Нефтезаводская, 54

E-mail: Lacsum@ihcp2.oscsbras.ru

В настоящее время активно изучается адсорбция полимеров из растворов на высокодисперсных материалах вследствие их широкого применения в процессах гранулирования дисперсного углерода и пропитки дисперсных материалов полимерами. В качестве водорастворимых полимеров чаще всего используют растворы полисахаридов и полиэтиленгликолей, которые имеют узкое молекулярно-массовое распределение.

Проведённые исследования дают возможность оценить влияние молекулярной массы полимера и диаметра частиц гранулированного дисперсного углерода на скорость и величину адсорбции полимера из водных растворов адсорбентом. Наблюдается положительная адсорбции всех полиэтиленгликолей, при этом величина равновесной

адсорбции полиэтиленгликоля на частицах гранулированного дисперсного углерода обусловлена гидрофобными свойствами глобул полимера.

Адсорбция макромолекул полимеров из водных растворов на гранулированном дисперсном углероде протекает примерно за 20 часов, и значения времени достижения половинной сорбции для низкомолекулярных полимеров значительно выше, чем для высокомолекулярных.

Получена линейная зависимость кинетического коэффициента адсорбции K для каждой марки дисперсного углерода от логарифма молекулярной массы полимера следующего вида $K = k \cdot \lg M$, где k изменяется от 0,0476 до 0,2797.

Зависимость коэффициента пропорциональности (k) от радиуса кривизны поверхности гранулированного углерода (r) имеет вид $k = 3,7918r - 0,1131$. Выведено уравнение для вычисления величины адсорбции Γ_i в любой момент времени:

$$\Gamma_i = \Gamma_p \cdot \{ C_o - C_p \cdot \exp[(\ln C_o - \ln C_p) \cdot \exp((-3.7918 \cdot r + 0.1131) \cdot t)] \} \cdot (C_o - C_p)^{-1}$$

где C_o и C_p - начальная и равновесная концентрации раствора полимера;

Γ_p - равновесная величина адсорбции полимера из раствора дисперсным углеродом;

t - время адсорбции полимера из раствора дисперсным углеродом;

r - радиус кривизны поверхности дисперсного углерода.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ НАФИОНА

Кривобоков И.М.

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,

630090, г. Новосибирск, пр-т Лаврентьева, д.5

E-mail: kim@catalysis.ru

Одной из основных проблем топливных элементов прямого окисления метанола (ТЭПОМ) является диффузия метанола через протонпроводящую мембрану от анода к катоду, что приводит к потере топлива и снижению мощности ТЭПОМ. Перспективным подходом к решению данной проблемы является допирование мембран, главным образом на основе нафiona, различными органическими и неорганическими веществами. В данной работе проведено комплексное исследование транспортных и кислотно-основных свойств нафionoвых мембран, модифицированных оксидом кремния и четвертичными аммониевыми основаниями (ЧАО), внедрение которых позволяет менять транспортные свойства в

широком диапазоне значений. Композитные мембраны охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и кислотно-основного титрования. Измерены их проницаемость по метанолу, протонная проводимость, водопоглощение и вольтамперные характеристики в ТЭПОМ. Показано, внедрение оксида кремния в мембрану практически не изменяет транспортные свойства мембран. Напротив, в мембранах модифицированных ЧАО, присутствуют два типа протонов: 1) титруемые (находятся в виде ионов H_3O^+ в гидрофильных каналах нафiona), и 2) нетитруемые (связанные с сульфогруппами нафiona). На основании полученных результатов предложена модель сорбции катионов ЧАО в нафионовых мембранах. Из данной модели следует, что тетраалкиламмониевые катионы могут образовывать гидрофобные кластеры в матрице мембраны, исключая часть протонов, связанных с сульфогруппами, из процессов переноса. Установлено взаимное соответствие между протонной проводимостью мембран, модифицированных ЧАО и коммерческих нафионовых мембран в зависимости от влагосодержания. В обоих случаях протонная проводимость зависит степенным образом, причем эта зависимость может быть описана в рамках теории перколяции. Для использования модифицированных мембран в ТЭПОМ исследована зависимость селективности (отношение протонной проводимости к проницаемости по метанолу) от содержания ЧАО в мембране. Наблюдаемый рост селективности с повышением содержания ЧАО, вероятнее всего, определяется изменением соотношения вкладов диффузионного и эстафетного механизмов транспорта протонов.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРОДУКТОВ ЭКСТРАКЦИИ САПРОПЕЛЕЙ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ CO_2

Кривонос О.И., Плаксин Г.В.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: oksana@ihcpl.oscsbras.ru

Одним из перспективных в современном мире направлений переработки биомассы можно считать экстракцию растворителями, в частности диоксидом углерода, находящимися в сверхкритическом и жидком состоянии [1-3]. Для извлечения органического вещества из донных осадков, таких как сапропели, подобные технологии не известны.

Получены данные о влиянии технологических параметров процесса: давления (80-300 атм), температуры (40-60°C), времени (15-120 мин), на выход СК- экстрактов. Установлено,

что повышение давления до 200 атм и температуры 60°C приводит к увеличению выхода водорастворимых продуктов в большей степени до 7% на ОВ, чем липофильных до 4% на ОВ, однако в диапазоне 200-300 атм выход липофильных веществ увеличивается до 32% на ОВ, а выход водорастворимых изменяется незначительно. Варьированием параметров можно извлекать сверхкритический экстракт (на сухое органическое вещество) до 54%. В экстракте обнаружено содержание (мг/кг ОВ) витаминов до 140, жирорастворимых веществ до 28×10^3 и аминокислот до 96.

Биохимический анализ показал наличие следующих ферментов (креатинин, супероксидсмутаза, щелочная фосфатаза, кислотная фосфатаза, аспаратаминотрансфераза, аланинаминотрансфераза, креатининкиназа МВ, α -амилаза, лактатдегидрогеназа, гамма-глутамилтрансфераза, глутатионпероксидаза), триглицериды, фосфолипиды и пептиды. Высокое содержание в экстрактах фосфолипидов приводит к растворению высоко гидрофобных соединений, т.к. они являются своеобразными «растворителями» имея в наличие остатки фосфорной кислоты. Общий выход липидов и жиров составляет 4,4-10,1 мг/л. Суммарный выход ферментов достигает 6,77 мг/л экстракта, с увеличением продолжительности процесса содержание ферментов снижается от 3,485 до 2,424 мг/л.

Карбонизация экстрагированных сапропелей позволит получать пористые углеродсодержащие материалы с суммарным объем пор до 0,82 см³/г (0,51-0,62 см³/г для неэкстрагированного сапропеля) и удельной поверхностью 11-13 м²/г (2-33 м²/г для неэкстрагированного сапропеля), с радиусом пор до 10000 Å, которые перспективны как исходная матрица для получения углерод-минеральных материалов с высокими значениями удельного объема пор (сорбционной емкостью).

Исследован процесс экстракции сапропелей жидким диоксидом углерода. Показано что, выход водорастворимых веществ достигает до 2,2%, а липофильных веществ до 2,0% масс. на ОВ. Таким образом, комбинируя экстракцию докритическим и сверхкритическим диоксидом углерода, можно осуществлять фракционное разделение биологически активных веществ в сырье.

Литература:

1. Смит Р. Сверхкритическая флюидная хроматография. М.: Мир, 1991 -325 с.
2. Жузе Т.П. Роль сжатых газов как растворителей. М.: Недра, 1981-165 с.
3. Патент РФ №2273491. Способ получения биологически активного продукта из коры лиственницы сибирской / Ушанова В.М., Ооржак У.С.// Сибирский государственный технологический университет, 2004.

4. Малыхин Е.В., Ваганова Т.А, Кукина Т.П. и др. Древесная зелень пихты сибирской как сырье для производства БАВ// Химия в интересах устойчивого развития. 2007. №15. С. 291-308.
5. Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. Сборник материалов тезисов IVМежд.научно-практической конф, Казань, 2007. С. 41-51.

ХАРАКТЕРИСТИКА КРИСТАЛЛИЧНОСТИ КОСТНОГО АПАТИТА ПО ДАНЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Лемешева С.А.¹, Голованова О.А.¹, Городилов Р.В.²

¹*Омский государственный университет, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55-А*

²*Омская государственная медицинская академия, г. Омск, ул. Партизанская, 20*

E-mail: golovanoa2000@mail.ru, s_lemesheva@mail.ru

В настоящее время актуальным и интенсивно развивающимся направлением минералогических исследований является изучение абиогенных и биогенных минералов, сложенных апатитом. Важнейшим представителем группы апатитовых органоминеральных агрегатов выступает костная ткань. Данные о ее составе, строении и свойствах позволяют понять закономерности биогеохимической эволюции, механизмов патогенного генезиса, лежащего в основе различных костных заболеваний, таких как коксартроз. Одним из методов дающих информацию о составе фазовых костных составляющих является ИК-спектроскопия.

Материал исследования: коллекция представлена 65 суставными головками бедренных костей больных коксартрозом (III стадия заболевания). Из бедренных эпифизов выпиливали три горизонтальных среза (верхний, средний, нижний – ближний к костной ткани бедренной кости) толщиной 3-5 мм, на равном расстоянии друг от друга; полученные пластинки измельчали и в методом квартования отбирали пробы для анализа. Во всех пробах исследовалось содержание влаги (ГОСТ 17684-82).

Образцы для ИК-спектроскопии готовились методом прессования костного порошка с бромидом калия в таблетки под давлением в вакууме. ИК-спектры анализируемой костной ткани получены на Фурье-спектрофотометре Spectrum One FT-IR, Perkin Elmer. Источником излучения выступает лазерная трубка. Регистрация полос поглощения, соответствующих колебаниям различных функциональных групп осуществлялась в спектральном диапазоне от

4000 до 400 см^{-1} . Предел их обнаружения составляет $10^{-9}\%$, погрешность определения - 2-5 отн. %.

По ИК-спектрам, полученным в одинаковых условиях проведен полуколичественный анализ по интегральным интенсивностям (площадям) полос поглощений колебаний различных групп. При этом выбирались наиболее интенсивные полосы поглощения, для которых отсутствует перекрывание с соседними пиками.

Анализ спектрограмм показал, что костная ткань представлена органической и минеральной фазами, о чем свидетельствуют полосы поглощения валентных колебаний связей N—H (1242 см^{-1} , 1550 см^{-1}), C=O (1710 см^{-1}) и PO_4^{3-} -ионов (570 , 610 – деформационные, 1050 см^{-1} – валентные), CO_3^{2-} групп (1420 , 1460 1550 см^{-1}). Наличие дублета карбонат-ионов (1420 , 1460 см^{-1}) указывает на замещение их PO_4^{3-} тетраэдрами по В-механизму. Таким образом, основу кристаллической фазы костной ткани составляет карбонатсодержащий гидроксилapatит В-типа. В ближней области спектра видна полоса 1650 см^{-1} , а в дальней области широкая диффузная полоса $3150\text{-}3400 \text{ см}^{-1}$, которые соответствуют колебаниям молекулярной воды.

Для всех полос поглощений колебаний исследуемых образцов характерна слабая интенсивность, что говорит о низкой упорядоченности кристаллов костного апатита, о его плохой окристаллизованности. При этом кристалличность образцов зависит от стадии патологии и половозрастных особенностей человека.

Так, при сравнении ИК-спектров образцов средних срезов костей принадлежащих к разным по полу и возрасту категориям пациентов можно отметить следующую тенденцию: в 50-59 лет (мужчины) и 60-69 лет (женщины) интенсивность полос поглощения валентных и деформационных колебаний PO_4^{3-} -тетраэдров максимальна. Поэтому, можно заключить, что именно в данных возрастных группах костная ткань наиболее окристаллизована.

При анализе рефлексов основных фазовых групп костной ткани различных срезов одной суставной головки бедра: верхний (более поврежденный)→средний→нижний (менее поврежденный) и разной степени поражения одного костного среза интенсивность полос поглощений колебаний PO_4^{3-} уменьшается, а CO_3^{2-} и N-H, C-H, C=O-связей увеличивается. Аналогичное заключение можно сделать при интерпретации данных по вычислению интегральных интенсивностей (площадей) колебаний CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , C=O, H_2O групп. Так, в верхнем костном срезе (более поврежденной) $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-} = 1:1,69$, в средней пластике – $1:6,75$. Известно, что величина соотношения $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$, соответствующая «нормальной» кости составляет 1:7. Также, в верхнем срезе костной пластины $\text{PO}_4^{3-}/\text{H}_2\text{O} = 1:3,3$ и $\text{PO}_4^{3-}/\text{C=O} = 3:1$, в среднем 1,58:1 и 15:1 соответственно. Повышение в исследуемых образцах

органической компоненты, можно объяснить, тем, что для артроза свойственно «прорастание» хряща (химический состав представлен в основном органическими веществами) в костную ткань бедренной головки. Увеличение содержания свободной воды, видимо, связано с изменением стехиометрии минерального вещества.

Анализ химического состава кисты, околокистозного пространства и патогенной ткани среднего среза данного образца показал, что в кистозной области $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=2:1$, а вокруг нее - $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}=5:1$. Таким образом, в обоих случаях, кристалличность костного минерала наименьшая, что свидетельствует об изменении минеральной компоненты. В свою очередь, величина $\text{CO}_3^{2-}/\text{PO}_4^{3-}$ больше в кистозном пространстве данного образца, чем в околокистозном. Содержание органической компоненты в данных областях в сопоставлении с поврежденной тканью анализируемого среза уменьшается и, вероятно, связано с разрушением органической составляющей кости.

Таким образом, патогенный костный апатит отличается меньшей окристаллизованностью.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ ГЛУБОКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Липин П.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

E-mail: lipin@ihcpl.oscsbras.ru

Каталитический крекинг является одним из важнейших процессов переработки тяжелого нефтяного сырья в современном нефтеперерабатывающем комплексе. Основным сырьем для процесса служит смесь углеводородов, содержащая парафины, нафтены и ароматические углеводороды. Таким образом, в легком газойле содержатся углеводороды C_{10} - C_{20} , в вакуумном газойле C_{15} - C_{40} . В результате превращения распределение углеводородов по числу атомов углерода в продуктах выглядит следующим образом газ C_1 - C_5 , бензиновая фракция C_5 - C_{12} и дистилляты C_{12+} [1].

Целью данной работы являлось исследование превращения индивидуальных углеводородов, а не их смеси в процессе глубокого каталитического крекинга. В качестве сырья использовались углеводороды нормального строения с числом атомов углерода 16 и выше.

Большое влияние на распределение продуктов крекинга оказывает состав матрицы катализатора. Матрица должна обладать высокой активностью для осуществления первичного крекинга сырья. В ходе работы изучалось влияние активности матрицы на превращение индивидуальных углеводородов. Для этого были приготовлены образцы катализаторов с различным составом матрицы. Активный компонент катализатора включал цеолит типа ZSM-5.

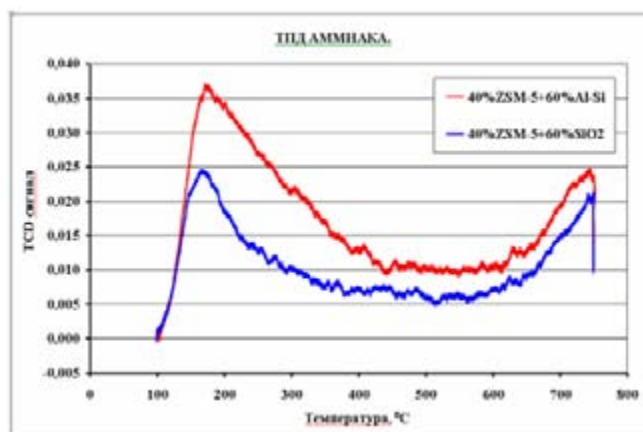


Рис.1. ТПД аммиака для катализаторов с различным составом матрицы.

Для оценки кислотных свойств применялась термопрограммированная десорбция аммиака. Каталитические испытания катализаторов проводились по методу ASTM D 3907 при различных значениях соотношения катализатор/сырье. Предварительно образцы были подвергнуты гидротермальной обработке при температуре 760°C в течение 5 часов в среде 100% водяного пара с целью имитирования старения катализатора.

На рисунке 1 продемонстрировано сравнение кислотных свойств образцов с различной матрицей. Из рисунка видно, что образец с алюмосиликатом в качестве матрицы показал более высокие кислотные свойства по сравнению с образцом с оксидом кремния.

Данные ТПД аммиака согласуются с результатами каталитических испытаний. На рисунках 2 и 3 проиллюстрированы результаты крекинга н-гексадекана. Так образец с активной матрицей (алюмосиликат) показал высокие значения селективности образования н-парафинов C₃-C₆ и i-парафинов C₄-C₅. Образец с неактивной матрицей (оксид кремния) напротив продемонстрировал высокую селективность в образовании н-парафинов C₈-C₁₃ и более низкую селективность образования i-парафинов C₄-C₅.

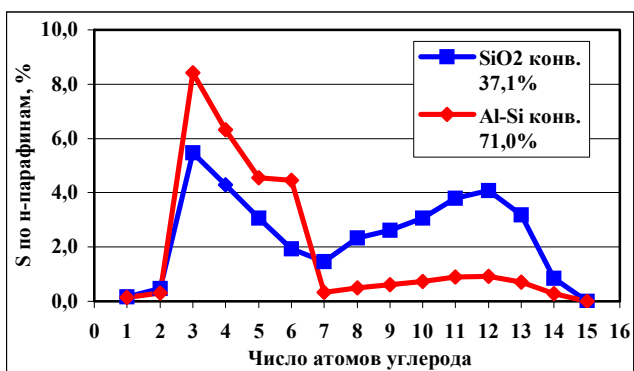


Рис. 2. Распределение n-парафинов образующихся в крекинге n-гексадекана

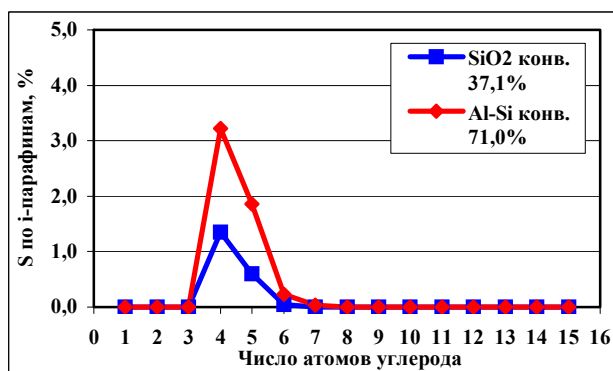


Рис.3. Распределение i-парафинов образующихся в крекинге n-гексадекана

На рисунках 4 и 5 показано распределение олефинов в ходе крекинга n-гексадекана. Образцы не зависимо от состава матрицы продемонстрировали высокие значения селективности в образовании олефинов C₃-C₅.

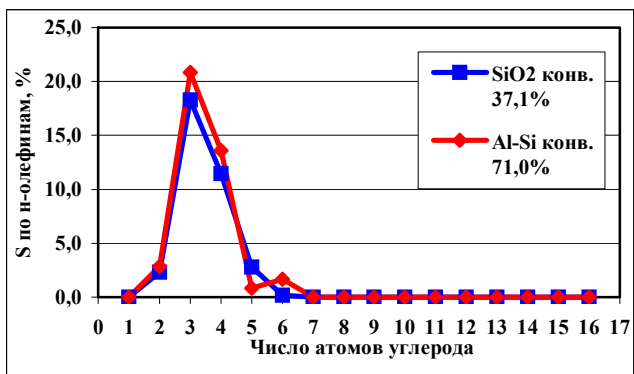


Рис. 4. Распределение n-олефинов образующихся в крекинге n-гексадекана

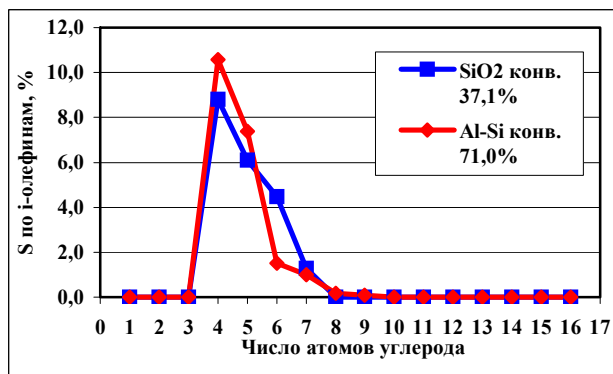


Рис.5. Распределение i-олефинов образующихся в крекинге n-гексадекана

В результате работы можно сделать вывод, что на распределение парафинов образующихся в ходе крекинга индивидуальных углеводородов нормального строения влияет кислотность матрицы катализатора. На селективность образование олефинов влияет тип цеолита, а состав матрицы не оказывает существенного влияния.

Литература:

1. V.Kissin Catalysis Reviews 2001, v.43, №1-2, 85-146.

СИНТЕЗ ХЛОРАНИЛИНОВ ИЗ НИТРОХЛОРБЕНЗОЛОВ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ

Лопаткин Е.В., Лефедова О.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет,

153000, г. Иваново, пр.Ф. Энгельса, 7

E-mail: physchem@isuct.ru

Исследована реакция жидкофазной гидрогенизации замещенных нитрохлорбензолов на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол-вода. При каталитическом восстановлении нитрохлорбензолов побочной реакцией, приводящей к снижению выхода и качества получаемого хлоранилина, является отщепление хлора от целевого продукта. Наиболее селективным катализатором для подобных процессов является иридиевый катализатор. В работе мы использовали скелетный никелевый катализатор, нашедший широкое применение в процессах жидкофазной гидрогенизации различных органических соединений. Скелетный никель является менее селективным, но более доступным катализатором.

Результаты исследования закономерностей адсорбции водорода свидетельствуют о том, что в ходе адсорбции на каталитически активных поверхностях возникают различные адсорбционные состояния, или индивидуальные формы адсорбированного водорода, различающиеся по типу и энергии связи с активными центрами поверхности. Энергии связи и величины адсорбции индивидуальных форм зависят от природы катализатора и растворителя и обладают различной реакционной способностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации. Величины и теплоты адсорбции индивидуальных форм водорода непосредственно связаны с кинетическими параметрами реакций гидрогенизации, и изменение характеристик адсорбционных состояний под действием растворителя можно рассматривать как один из методов регулирования селективности жидкофазных каталитических систем. Основная причина влияния растворителя на скорости и степени дегалогенирования заключается в количественном перераспределении величин адсорбции индивидуальных форм водорода на поверхности катализатора и снижении поверхностных концентраций наиболее реакционноспособных ионизированных β -форм.

Более низкие, чем у иридия, параметры селективности скелетного никеля связаны с параллельными химическими взаимодействиями гидрируемых соединений с активными центрами поверхности и остаточным алюминием присутствующим в скелетном никеле.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о возможности регулирования селективности каталитических систем на основе скелетного никеля для реакций

гидрогенизации замещенных нитрохлорбензолов варьированием природы и состава растворителя. В оптимальных растворителях на скелетном никеле степень дегалоидирования может снижаться до 0,05% и имеет значения близкие к степени дегалоидирования на иридиевых катализаторах.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА СОРБЦИИ СКАНДИЯ ХЕЛАТНОЙ СМОЛОЙ PUROLITE S-957

Борбат В.Ф., Адеева Л.Н., Лукиша Т.В.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,

кафедра неорганической химии

644077, Омск, пр. Мира, 55а

E-mail: LukT@mail.ru

В настоящее время сорбционное извлечение скандия из сложных технологических растворов, полученных после кислотной обработки золошлаковых отходов и зол ТЭЦ хелатообразующими сорбентами является одним из перспективных методов.

По литературным данным известно, что отличительной особенностью хелатообразующих сорбентов является образование прочных комплексов и при взаимодействии ионов металлов с хелатообразующими группами сорбентов, образуются ионные, координационные связи, или оба типа связей реализуются одновременно. Также известно, что фосфорсодержащие ионообменные смолы являются эффективными при извлечении и концентрировании скандия [1-4]. Для извлечения скандия из солянокислых растворов нами была выбрана смола Purolite S-957, несущая фосфоновые ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) и сульфогруппы ($-\text{SOOH}$) на осмотически и механически прочной матрице. Способность хелатообразующих сорбентов к комплексообразованию с ионами металлов обусловлена наличием в полимерном сорбенте химически активных групп содержащих электродонорные атомы кислорода, фосфора и серы [5].

Представляется интересным изучить и предложить возможный механизм сорбции скандия хелатной смолой Purolite S-957 с помощью ИК-спектроскопии.

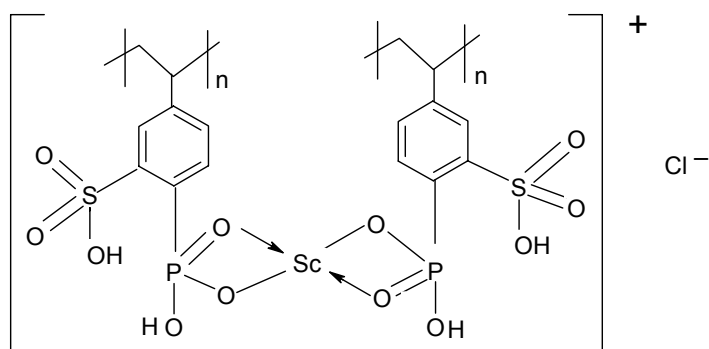
На полученных нами спектрах ионита Purolite S-957 до и после сорбции ионов скандия идентифицированы полосы поглощения отвечающие валентным колебаниям и деформационным колебаниям бензольного кольца, CH_2 групп, сульфогрупп, C-S

сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом. Широкая полоса поглощения в области 3400 см^{-1} , отвечающая валентным колебаниям связей ОН молекул воды [6, 7].

Наличие фосфорильного кислорода в группе (P=O), обладающего повышенной электронной плотностью, которому отвечают две полосы валентных колебаний в областях $1160\text{-}1150\text{ см}^{-1}$ и $1216\text{-}1200\text{ см}^{-1}$, определяет способность фосфорнокислых ионитов образовывать сильные координационные связи с металлами, для которой характерны. На спектрах ионита интенсивность этих полос после сорбции уменьшается. Уменьшение интенсивности свидетельствует об участии фосфорильного кислорода в координации с ионами металла [8]. В спектре смолы с сорбированными ионами металлов происходит смещение полос валентных колебаний (P=O) $1216,2\text{ см}^{-1}$ и 1156 см^{-1} в сторону меньших частот, что наблюдается при комплексообразовании. Спектр смолы с сорбируемыми ионами скандия отличается тем, что появляется широкая полоса поглощения $1076,6\text{ см}^{-1}$ характеризующая колебания группы $\text{R}(\text{HO})\text{PO}_2^-$ [6].

В спектрах фосфорнокислой смолы до сорбции наблюдается две полосы $1007,1\text{ см}^{-1}$ и $939,7\text{ см}^{-1}$ характеризующие соответственно симметричные и ассиметричные деформационные колебания группы P-OH. А в спектре ионита с сорбированным ионом скандия остается только одна полоса $935,5\text{ см}^{-1}$. Появление в спектре после сорбции полосы поглощения $476,2\text{ см}^{-1}$ соответствует образованию связи Sc-O [9].

Следовательно, при сорбции ионов скандия хелатной смолой Purolite S-957 возможна следующая структурная форма с образованием ионной и координационной связей:



Литература:

1. Рандаревич С.Б., Коровин В.Ю., Жукова Н.Г., Полякова О.П., Трачевский В.В., Ласкорин Б.Н.// Докл. АН СССР.1990. Т.311. №3. С.659
2. Рандаревич С.Б., Коровин В.Ю., Жукова Н.Г., Погорелов Ю.Н., Журавлева А.В., Расторгуева М.Н.// Журн. неорганической химии. 1992. Т.37. Вып.1. С.142-146.
3. Suzuki T.M., Yokoyama T., Matsunaga H., Kumura T.// Bull.Chem.Soc.Jap 1986. №59. №3. С.865-868.

4. Izumi Tsuboi, Shigetami Kasai, Takuya Yamamoto, Isao Komasaawa, Eiichi Kunugita// Int. Solv. Extr. Conf., Kyoto, July 18-21, 1990 С.1199-1204.
5. Мясоедова Г.В., Савин С.Б. Хелатообразующие сорбенты.- М. Наука. 1984.- 173с.
6. Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. - Л. Химия. 1980. – 96с.
7. Ковалев И.П., Титов Е.В. Инфракрасные спектры поглощения некоторых групп природных соединений (Атлас спектров). – Харьков. Харьковский университет. 1966. – 203с.
8. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. – М. ИЛ. 1963. – 590с.
9. Финч А., Гейтс П., Редклиф К. и др. Применение длинноволновой ИК-спектроскопии в химии. - М. Мир. 1973. - 284 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРИГОТОВЛЕНИЯ
КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
МЕТОДАМИ ЯМР ТОМОГРАФИИ И УФ-ВИД СПЕКТРОСКОПИИ**

Лысова А.А.

Институт “Международный томографический центр” СО РАН,

ул. Институтская, 3А, Новосибирск, 630090;

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

пр. ак. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090;

Новосибирский государственный университет,

ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

E-mail: lysova@tomo.nsc.ru

Нанесенные катализаторы широко используются в промышленности при проведении различных химических процессов, таких, как реакции гидрирования, синтез Фишера-Тропша, процессы нефтепереработки, и др. При приготовлении таких катализаторов нанесение активного компонента чаще всего осуществляется путем пропитки пористого носителя раствором предшественника активного компонента с последующими стадиями сушки, прокали и в некоторых случаях восстановления или сульфидирования. Одной из наиболее важных характеристик получаемых таким образом нанесенных катализаторов, определяющей их активность и селективность, является макроскопическое распределение активного компонента внутри гранулы носителя.

Существует огромное количество каталитических процессов, для которых требуются катализаторы с неоднородным распределением активной фазы. В связи с этим возникает необходимость контролировать распределение активного компонента в гранулах носителя в ходе проведения процесса пропитки, а также на стадиях сушки и прокалки, с целью получения катализаторов с заданным распределением активного компонента. До сих пор это можно было реализовать только путем анализа гранул катализатора, разрезанных на различных стадиях их приготовления, что, однако, означает прерывание процесса пропитки. Более предпочтительно исследовать транспорт предшественников активного компонента в гранулу носителя неразрушающим способом, что можно выполнить с помощью метода ЯМР томографии, который позволяет непосредственно визуализировать распределение активного компонента в грануле.

В данной работе показано, что метод ЯМР томографии может быть успешно применен для наблюдения за перераспределением предшественника активного компонента в гранулах носителя непосредственно в процессе их пропитки. Возможность исследования методом ЯМР томографии транспорта парамагнитных ионов или комплексов в гранулы носителя основана на влиянии парамагнитных примесей на времена релаксации протонов растворителя, заполняющего поры носителя. В результате сокращения времен спин-спиновой релаксации жидкости в пористой матрице в присутствии парамагнитных соединений области гранулы, в которых присутствуют парамагнитные вещества, характеризуются более низкой интенсивностью ^1H ЯМР сигнала. Данный подход применен нами для исследования неразрушающим способом процесса приготовления катализаторов $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ пропиткой из раствора, содержащего соль кобальта. Мы получили не только качественную, но и количественную информацию о транспорте катионов металла в гранулу носителя в процессе ее пропитки. Следует отметить, что количественная информация о перераспределении катионов металла внутри гранулы носителя непосредственно в ходе ее пропитки получена нами впервые.

Добавление комплексообразующих агентов и проведение процесса пропитки при различных значениях pH позволяет изменять распределение активного компонента в гранулах носителя. Так, добавление цитрата к пропиточному раствору, содержащему ионы кобальта, и изменение pH пропиточного раствора позволило нам получить широкий спектр распределений комплексов кобальта в гранулах: корочковое, типа “яичный белок”, типа “яичный желток” и равномерное. С помощью метода УФ-ВИД-ИК спектроскопии мы получили информацию о природе комплексов кобальта в пропиточном растворе, а также в порах носителя после нанесения, необходимую для корректной интерпретации результатов ЯМР томографии. Обнаружено, что комплексообразование ионов Co^{2+} цитратом приводит к более

сильному взаимодействию комплексов кобальта с поверхностью носителя и образованию корочкового распределения комплексов кобальта внутри гранулы носителя после пропитки. Добавление свободного цитрата ускоряет транспорт комплексов кобальта и позволяет получать необычные распределения комплексов кобальта внутри гранул носителя типа “яичный белок” и “яичный желток” вследствие конкурентной адсорбции комплексов кобальта и цитрата на поверхности оксида алюминия.

Таким образом, в данной работе показано, что метод ЯМР томографии в сочетании с методом УФ-ВИД спектроскопии позволяет детально исследовать процесс приготовления нанесенных катализаторов методом пропитки, начиная с определения природы комплексов, образующихся в пропиточном растворе и в порах носителя, силы и способов их взаимодействия с поверхностью и заканчивая установлением макроскопического распределения активного компонента внутри гранулы носителя.

Благодарности: Автор выражает благодарность РАН (гранты 5.2.3, 5.1.1), СО РАН (интеграционный грант 11), РФФИ (07-03-12147) и Совету по грантам Президента Российской Федерации (МК-5135.2007.3).

ПЕРЕРАБОТКА АНТРАЦИТОВОЙ ПЫЛИ В ПРАКТИЧЕСКИ ПОЛЕЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Лябова Я.Ю.^{1,2}, Ведягин А.А.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5

²*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: vedyagin@catalysis.ru

Загрязнение окружающей среды: атмосферы и воды, деградация почв, многочисленные природные и техногенные геохимические аномалии, ужасающие своими масштабами отвалы промышленных предприятий, уничтоженные леса, исчезнувшие озера и превращенные в стоячую бурю жижу реки – становятся на сегодняшний день обыденным фоном. Лидирующими среди основных промышленных загрязнителей среды являются предприятия топливно-энергетического комплекса - угледобывающие и углеперерабатывающие производства. Накопление отходов угледобычи и углеобогащения, отсутствие эффективных способов их масштабной утилизации неизбежно ведут к резкому

ухудшению и без того сложной экологической и социально-экономической обстановки в густонаселенных промышленных регионах.

На большинстве углеперерабатывающих предприятиях, в том числе на Новосибирском электродном заводе, угольная пыль складывается как отходы производства. Целью представляемой работы была разработка метода синтеза структурированных углеродных материалов из данного вида отходов.

На первом этапе работы образцы пыли были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии. Было определено, что основная часть углеродной пыли представлена мелкими частицами размером порядка 4-50 мкм, однако присутствуют и более крупные частицы порядка 300 мкм. Но частицы пыли различаются не только размером, а также по структуре и форме. Большинство частиц имеют слоистую структуру, хотя присутствуют и скрученные цилиндрические формы.

Углеродная пыль была спрессована, и на фракцию 0.2-0.5 мм методом пропитки по влагоемкости были нанесены соли железа и никеля. В потоке аргона образцы выдерживали в течение двух часов для разложения солей, затем полученные оксиды восстанавливали в водороде. После этого образцы выдерживали в течение двух часов при 600°C в потоке пропанобутановой смеси. Методом растровой микроскопии было показано, что вся поверхность частицы покрыта практически сплошным «ковром» из наноуглеродных волокон. Также было установлено, что синтезированные углеродные структуры представляют собой нанотрубки с диаметром порядка 2 нм.

ОТХОДЫ ПЕРЕРАБОТКИ РИСА, ГРЕЧИХИ И ПОДСОЛНЕЧНИКА КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ СТАЛИ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Макаренко Н.В., Харченко У.В., Земнухова Л.А.

Институт химии ДВО РАН,

690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159

E-mail: makarenko@ich.dvo.ru

Проблема защиты металлов от коррозии возникла почти в самом начале их использования. Предотвратить разрушение металлических изделий пытались с помощью жира, масел, а позднее другими металлами, однако этот вопрос остается актуальным и в наши дни.

Экономический и экологический ущерб, наносимый нашей планете коррозией металлов, оборудования и конструкций, неисчислимы. В настоящее время борьбу с коррозией ведут сразу в нескольких направлениях: пытаются изменить среду, в которой работает металлическое изделие, повлиять на коррозионную устойчивость самого материала, предотвратить контакт между металлом и агрессивными веществами внешней среды.

Наиболее эффективным методом защиты металлов от коррозии является метод ингибирования агрессивной среды. Он отличается высокой экономичностью, легкостью производственного внедрения, не предусматривает для своей реализации дополнительного оборудования.

Известно большое число ингибиторов, которые различаются по химическому составу, механизму и эффективности действия в зависимости от pH среды. Современная классификация таких веществ включает окислители (образующие оксидные защитные пленки), комплексообразователи (формирующие координационные соединения с поверхностью металла) и полимеры (адсорбирующиеся на поверхности).

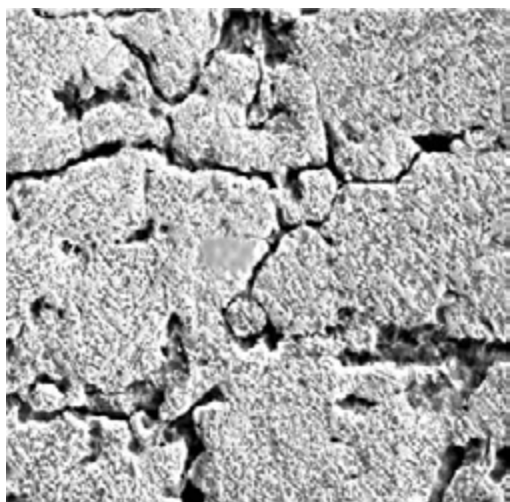
В настоящее время актуальной задачей является поиск новых, экологически безопасных соединений, обладающих ингибирующим эффектом или проявляющих свойства синергических и стабилизирующих добавок. Источником таких соединений могут быть нетоксичные промышленные отходы, в частности, отходы растительного сырья, например, продукты переработки хлопчатника [1], сахарного тростника [2], риса, гречихи, подсолнечника [3]. Однако сведения о составе таких веществ и механизме их действия отсутствуют.

Даная работа посвящена изучению ингибирующего действия полученных в разных условиях экстрактов из рисовой (РШ), гречишной (ГШ) и подсолнечной шелухи (ПШ) на коррозию малоуглеродистой стали марки Ст3.

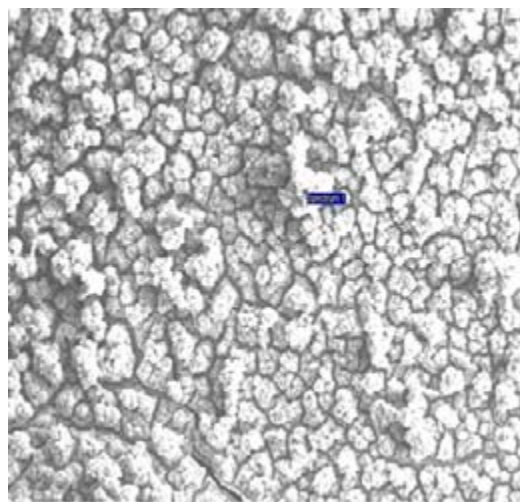
Исследования проведены следующими методами: гравиметрическим, потенциодинамическим, рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и микрозондового анализа.

Изучена морфология образцов стали до и после коррозионных испытаний в экстрактах указанных выше растений (рис.), получены данные об элементном составе поверхности стали и изменениях электрохимических параметров.

Проведено обсуждение полученных результатов в сопоставлении с химическим составом экстрактов.



а



б

Рисунок. Микрофотографии поверхности Ст3: а – до коррозионных испытаний; б - после коррозионных испытаний (образец, экспонированный в экстракте подсолнечной шелухи).

Литература:

1. Таджиходжаев З.А., Абумавлянова М.К., Таджиходжаева У.Б., Мивалиева З.З. // IV Всероссийская научная конференция «Химия и технология растительных веществ». Сыктывкар, 25-30 сентября 2000 г. Сыктывкар, 2000. С. 459.
2. Ледовских В.М. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 6. С. 968-970.
3. Земнухова Л.А., Чернов Б.Б., Шкорина Е.Д., Щетинина Г.П.// Транспортное дело России. 2006. №7. С149-152.

**Pt и Pd КАТАЛИЗАТОРЫ НА ЦИРКОНИЙ СОДЕРЖАЩЕМ
МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА**

Малимбаева М.М., Закарина Н.А., Акулова Г.В.

Институт органического катализа и электрохимии

им Д.В. Сокольского МОН РК

050010, Казахстан, г. Алматы, ул. Кунаева, 142

E-mail: malimar16@mail.ru

Металлнанесенные катализаторы на основе природных глин проявляют высокую активность в процессе изомеризации низших алканов [1]. Особый интерес представляют

катализаторы с использованием диоксида циркония, которые отличаются высокой термостабильностью и большим содержанием кислотных центров [2].

В связи с этим, целью данной работы являлось изучение кислотных и каталитических свойств Pt и Pd катализаторов, нанесенных на интеркаллированный цирконием природный монтмориллонит (ММ) Таганского месторождения в реакции изомеризации н-гексана.

Природный ММ в Са-форме активировали серной кислотой, пилларировали циркониевым комплексом ($ZrOCl_2$) с концентрацией Zr^{4+} : 2,5, 5,0 и 7,5 ммоль/г глины. Pt и Pd вводились в носитель (ZrНММ) методом пропитки. Содержание Pt и Pd составляло 0,35 мас.%. Реакция изомеризации н-гексана проводилась в проточной лабораторной установке в интервале температур 250-400°C при атмосферном давлении водорода, объемной скорости подачи н-гексана 0,82 час⁻¹, мольном соотношении н-С₆H₁₄ : Н₂ = 1 : 3,5. Анализ продуктов реакции газохроматографический.

Кислотные свойства образцов исследовали методом термопрограммируемой десорбции NH₃. (ТПД NH₃).

Активация серной кислотой природного СаММ приводит, согласно данным РФА, к увеличению базального рефлекса [d_{001}] монтмориллонита с 13,5 до 14,2 Å. Модифицирование активированного СаНММ раствором ($ZrOCl_2$) (2,5 и 5,0 ммоль/г глины) вызывает уменьшение интенсивности всех рефлексов и исчезновение базального рефлекса монтмориллонита, что указывает на аморфизацию структуры. В то же время, увеличение содержания Zr до 7,5 ммоль/г глины способствует росту базального рефлекса до 15,5 Å, что свидетельствует о раздвижении слоев глины.

Каталитические свойства Pt и Pd/ZrСаНММ в процессе изомеризации н-гексана в зависимости от содержания циркония и температуры опыта представлены в таблице 1.

Из данных таблицы видно, что катализаторы содержащие платину, проявляют большую активность и селективность по сравнению с Pd-катализаторами. При увеличении температуры конверсия н-гексана растет, как для Pt, так и для Pd-содержащих катализаторов. Увеличение концентрации Zr с 2,5 до 7,5 ммоль/г. глины ведет к значительному повышению конверсии на Pd-катализаторах (№3, 4) при 200 и 400°C, а на Pt-катализаторах (№1, 2) при 300°C. В продуктах реакции на всех исследованных катализаторах наряду с изогексанами обнаружены небольшие количества изогептанов, а при 400°C – небольшие количества C₁-C₄-углеводородов нормального и изостроения.

Таблица 1. Влияние содержания Zr на активность Pt-Pd/ZrCaHMM-катализаторов в процессе изомеризации n-гексана

	Катализатор	T, °C	α , %	S _{C4+}	S _{C6}	Состав продуктов, мас. %					
						Σ C _{1-C₄}	i-BUT	2,2-DMB	2-MPEN	3-MPEN	Σ изо-C ₇
1	Pt/ZrCaHMM Zr=2,5	300	5,2	100	99,2	-	-	0,3	3,8	1,0	0,1
		400	48,3	97,9	87,6	0,9	4,9	3,4	24,2	14,9	-
2	Pt/ZrCaHMM Zr=7,5	300	13,9	100	96,1	-	0,2	0,2	8,6	4,5	0,4
		400	48,3	97,7	85,8	0,9	5,5*	3,2	24,4	13,9	0,4**
3	Pd/ZrCaHMM Zr=2,5	300	1,9	100	36,7	-	-	-	0,6	0,1	1,2
		400	19,2	98,1	83,5	0,4	1,5	0,7	10,4	4,9	1,3
4	Pd/ZrCaHMM Zr=7,5	300	6,1	100	79,9	-	-	-	3,3	1,6	1,2
		400	31,7	97,5	87,6	1,1	1,5	1,4	17,5	8,9	1,1

*Небольшое количество пентана и изопентана

**Небольшое количество изооктана.

Методом ТПД NH₃ найдено, что с увеличением концентрации вводимого Zr общее количество кислотных центров на Pt и Pd/ZrCaHMM-катализаторах снижается. При этом доля кислотных центров средней силы растет в 2 раза, количество слабых кислотных центров снижается. Сильные кислотные центры с температурой десорбции выше 316°C исчезают при введении Zr в Pd/ZrCaHMM, а в Pt/ZrCaHMM их количество значительно снижается.

Сопоставление результатов каталитических испытаний Pt и Pd/ZrCaHMM-катализаторов с количеством кислотных центров показывает, что изомеризирующая активность коррелирует с содержанием средних кислотных центров.

Максимальная конверсия n-гексана, равная 48,3% получена на Pt-катализаторе при 400°C с селективностью по изомерам 97,7-97,9%.

Литература:

1. F. Figueras // Catal. Rev. Sci. Eng. 1988, v.30, p. 457.
2. R. Issaadi, F. Garin, C. E. Chitour // Catalm. Today, 2006, v.113, p. 166-173.

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ГРАНИ Rh(410) В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СО И ПРОПИЛЕНА

Матвеев А.В., Саметова А.А., Каичев В.В., Просвирин И.П.

Городецкий В.В. и Nieuwenhuys В.Е.¹

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

630090, Новосибирск, Россия

¹*Leiden Institute of Chemistry,*

Leiden, the Netherlands

E-mail: matveev@catalysis.ru

Интенсивное изучение механизмов окислительных реакций на поверхности металлов платиновой группы в последние десятилетия во многом обусловлено широким применением этих металлов в качестве активного компонента нанесенных катализаторов для многих промышленных химических процессов, а также для процессов очистки отходящих газов химических производств и автомобильного транспорта. Наблюдаемое изменение (как правило, уменьшение) каталитической активности металла в ходе реакции может быть обусловлено следующими физико-химическими процессами: проникновением атомов кислорода, углерода, водорода или азота в приповерхностный слой металла; образованием поверхностных оксидов или углеродных слоев; реконструкцией поверхности; возникновением сильных латеральных взаимодействий в адсорбционном слое.

Цель настоящей работы заключалась в установлении механизмов воздействия реакционной среды (в реакциях окисления СО и С₃Н₆) на каталитическую активность монокристалла Rh(410).

Методами ТДС, ДМЭ и РФЭС исследована диссоциативная адсорбция кислорода, сопровождаемая образованием различных форм адсорбированного кислорода в виде атомарного (O_{ads}) и оксидного (O_{oxi}). Реакционная способность различных кислородных форм была исследована в реакции с СО. Наиболее активным оказался атомарный кислород O_{ads}, наименее – в виде поверхностного оксида O_{oxi}. Обнаружен эффект сильного влияния слоя СО_{ads} на реакционную способность адсорбированного на поверхности кислорода O_{ads}.

Согласно данным ТДС десорбция и диссоциация молекул С₃Н_{6ads} на чистой поверхности граней Rh(410) и Pt(410) происходит при Т ~ 150÷300 К. Предложен механизм разложения пропилена. Обнаружено, что Rh(410) является более активным в диссоциации пропилена, чем Rh(111).

Методом ТПР проведено сравнение активности Rh(410) в полном и частичном окислении пропилена. Обнаружено, что селективность реакции на обоих металлах зависит от температуры и величины $R = (p(O_2)/p(C_3H_6))$. При $R \div 1-2$ наблюдается увеличение активности в диапазоне 400-900 К, дальнейшее увеличение парциального давления кислорода приводит к уменьшению скорости образования CO_2 и появлению нового пика CO_2 при ~ 400 К, что может быть объяснено образованием поверхностного оксида и частичной дезактивацией поверхности. Сделанные предположения подтверждены результатами РФЭС.

Работа поддержана грантами РФФИ № 08-03-00825, 08-03-00454, INTAS № 05-109-5039.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СРЕДНТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Мезенцева Н.В.¹, Садыков В.А.¹, Бунина Р.В.¹, Аликина Г.М.¹, Рогов В.А.¹, Ищенко А.В.¹, Пилипенко В.В.¹, Боброва Л. Н.¹, Белошапкин С.А.², Росс Дж.²

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5

²*Университет г. Лимерик, Лимерик, Ирландия*

E-mail: mnv@catalysis.ru

В настоящее время одной из приоритетных задач водородной энергетики является создание твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ), эффективно работающих в области низких и средних температур. Преимуществом ТОТЭ является то, что они могут использовать в качестве топлива как водород, так и любой традиционный источник синтез – газа.

Керамические материалы на основе Ni/YSZ (ScSZ) хорошо известны как анодные материалы для среднетемпературных топливных элементов. Однако они обладают рядом существенных недостатков, такими как зауглероживание, высокие (800 – 900°C) рабочие температуры, а также низкая стабильность в стехиометрических смесях топливо/пар.

Для решения проблемы эффективной трансформации природного газа в синтез-газ как на анодах СТ ТОТЭ (прямая паровая конверсия), так и внутри батареи (непрямая паровая конверсия в топливных каналах или в специально введенных каталитических элементах внутри корпуса) необходимо создание материалов, способных работать без зауглероживания в области средних (600-700°C) температур и желательно при наиболее экономичном стехиометрическом отношении топливо/пар.

Перспективные подходы к созданию анодных материалов для СТ ТОТЭ состоят в допировании Ni/YSZ (ScSZ) анодов сложными оксидами с высокой кислородной подвижностью со структурами перовскита или флюорита, которые способствуют эффективной активации молекул H₂O и увеличению потока кислорода от электролита к поверхности Ni. Для увеличения среднетемпературной активности добавляют небольшие количества металлов платиновой группы. Однако в литературе не встречалось каких-либо систематических исследований в этом направлении.

Представляемая работа посвящена созданию подходов к целенаправленному дизайну нанокompозитных анодных материалов для СТ ТОТЭ на основе Ni/YSZ (ScSZ) керметов и тестированию их каталитической активности в реакциях паровой конверсии метана и компонентов биотоплива, таких как ацетон и этанол.

Нанокompозитные анодные материалы на основе 60%NiO-40%YSZ (ScSZ) керметов, промотированных сложными флюоритоподобными и перовскитоподобными оксидами, были приготовлены с использованием модифицированного метода Пекини и методом пропитки с использованием роботизированной установки по приготовлению катализаторов. Небольшое количество (около 1%) металлов платиновой группы (Pd, Pt, Ru) было нанесено методом пропитки по влагоемкости из растворов соответствующих солей с последующей сушкой и прокалкой при 800°C. Композиты были охарактеризованы комплексом физико-химических методов (РФА, ПЭМ, ТПВ H₂ и CH₄).

Активность образцов в паровой конверсии метана, этанола и ацетона тестировали, используя смеси, содержащие 8%CH₄ + 8-24%H₂O, 0.5%C₂H₅OH + 2.5% H₂O и 1%CH₃COCH₃ +2%H₂O при коротких временах контакта (10-30 ms) после восстановления в 2%H₂ in He at 500°C в течение 1 часа.

В реакции паровой конверсии метана допирование кермета 60%NiO-40%YSZ (ScSZ) сложными оксидами позволило подавить зауглероживание и увеличить стабильную работу в стехиометрических смесях, где наибольшую активность наблюдали для керметов допированных La-Pr-Mn-Cr-O. Промотирование композитов Ru заметно увеличило их низкотемпературную активность, даже при температурах ниже 600°C, особенно в сочетании с перовскитоподобными оксидами.

В реакции паровой конверсии этанола композиты, допированные флюоритоподобными оксидами, показывали достаточно хорошую среднетемпературную активность как с Ru, так и без него. Этот факт объясняется высокой активностью никеля в этой реакции, где коксование поверхности подавляется оксидными добавками.

В реакции паровой конверсии ацетона композитные анодные материалы, допированные флюоритоподобными оксидами, также демонстрировали хорошую работу в

среднетемпературном диапазоне (500-700°C), которая увеличивалась при промотировании композитов рутением. Максимальный выход водорода наблюдался для композита, допированного $\text{Pr}_{0.15}\text{Sm}_{0.15}\text{Ce}_{0.35}\text{Zr}_{0.35}\text{O}_2$ и промотированного 0.9% Ru.

Отработаны процедуры нанесения пористых слоев из выбранных лучших анодных составов на различные типы носителей, такие как интерконтакты на основе крофера, плотные анодные пластины, состоящие из Ni/YSZ и тонкого слоя электролита, а также на пористые пластины из алитированного пеноникеля. Произведена оценка кинетических параметров для трех основных реакций, протекающих при паровой конверсии метана на отдельных структурных элементах с нанесенными пористыми анодными слоями.

Данная работа поддержана FP6 SOFC 600, NATO SFP 980878, INTAS YSF 06-1000014-5773, INTAS 05-1000005-7663 и Интеграционным проектом 95 СО РАН.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ В ПРОЦЕССАХ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ ЛЕСОХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Микенин П.Е.¹, Ермакова А.¹, Анисеев В.И.¹, Кожевников И.В.², Чибириев А.М.²

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5*

²*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН*

E-mail: mikenin@catalysis.ru

Сверхкритические флюиды (СКФ) – благодаря своим уникальным свойствам, являются привлекательной средой для проведения различных химических реакций. Интерес к сверхкритическим флюидам резко увеличился в последние десять лет вследствие возникновения серьезной перспективы применения СКФ для решения конкретных прикладных задач.

Скипидары хвойных деревьев являются одними из центральных объектов переработки лесохимической и фармацевтической промышленности. Колоссальные объемы мирового производства из возобновляемого растительного сырья и широчайший спектр полезных продуктов, которые можно получить на основе скипидаров и их отдельных компонентов, — вот главные причины их коммерческой привлекательности и основания для проведения серьезных фундаментальных исследований [1].

К основным недостаткам всех известных способов переработки скипидаров можно отнести большие времена контакта, которые в некоторых случаях достигали величины порядка 37000 минут, требуемых для достижения 90-95% степени превращения.

Решить проблемы переработки скипидаров, связанные с большими временами контакта в настоящее время возможно применением технологий с использованием сверхкритических флюидов, в частности сверхкритических спиртов, в качестве растворителей [2, 3].

В докладе представлены лабораторные исследования термической изомеризация α -пинена, как основного компонента скипидара, в сверхкритическом этиловом спирте в реакторе проточного типа. Результаты работы приведены на рисунках 1 и 2 и содержат две серии опытов. В первой серии изменяли температуру в интервале 560-660 К при постоянном давлении $P=120$ атм, во второй изменяли давлении от 90 до 270 атм при постоянной температуре $T=600$ К. Время контакта в обоих вариантах составляло 140 сек.

Математическая обработка экспериментальных данных осуществлялась минимизацией методом Гаусса-Марквардта [4] целевой функции вида:

$$Q = \sum_{k=1}^{N_{\text{EXP}}} (\mathbf{y}_k^{\text{exp}} - \mathbf{y}_k^{\text{calc}}(\mathbf{p}))^T \mathbf{W}_k^{-1} (\mathbf{y}_k^{\text{exp}} - \mathbf{y}_k^{\text{calc}}(\mathbf{p})) \longrightarrow \min(\mathbf{p}),$$

где $\mathbf{y}_k^{\text{exp}}$ – вектор-столбец, экспериментальных данных, $\mathbf{y}_k^{\text{calc}}$ – вектор расчетных значений,

\mathbf{p} – вектор-столбец искомых параметров: $\mathbf{p} = [k_1^0, k_2^0, \dots, k_8^0, E_1, E_2, \dots, E_8]$.

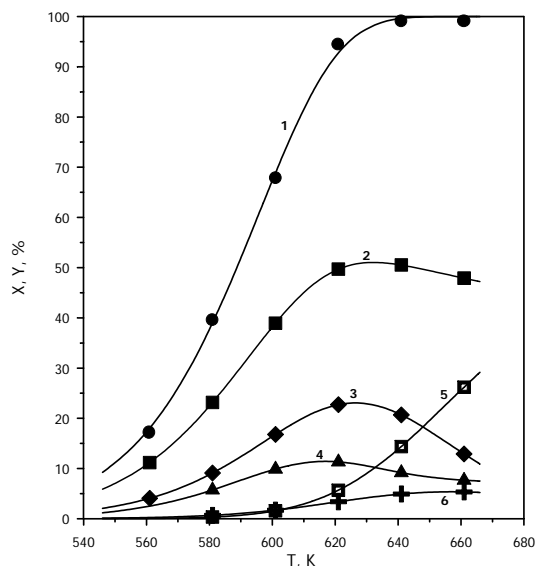


Рис. 1. Степень превращения α -пинена и образование продуктов в зависимости от температуры. $P=120$ атм. 1– α -пинен, 2– лимонен, 3– аллоцимен, 4– неоаллоцимен, 5– ($\alpha + \beta$)-пиронены, 6– другие.

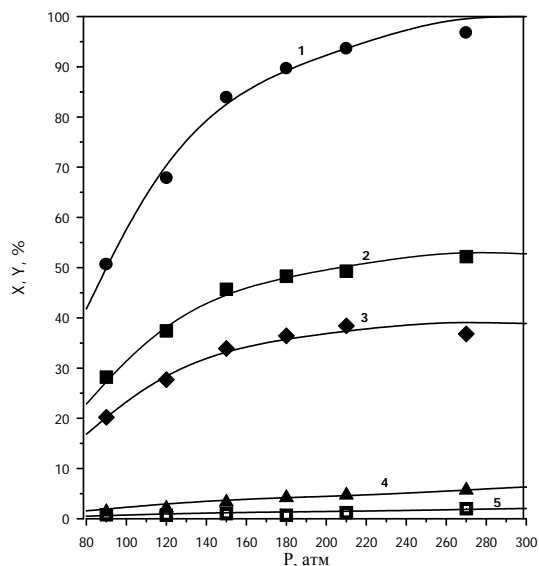


Рис. 2. Степень превращения α -пинена – (X) и образования продуктов (Y) в зависимости от давления. $T=600$ К. 1– α -пинен, 2– лимонен, 3– (нео+алло)оцимены, 4– ($\alpha + \beta$)-пиронены, 5– другие.

В результате проведенных экспериментальных исследований показано, что сверхкритический этиловый спирт является эффективной реакционной средой для осуществления реакции термической изомеризации α -пинена, как основного продукта скипидара, с целью получения ценных органических соединений, используемых в пищевой, фармацевтической и парфюмерной промышленности.

Литература:

1. С.А. Осадчий, Г.А. Толстикова. Скипидары как исходное сырье для промышленного органического синтеза. Химия в интересах устойчивого развития, 1997, 5, 79-93.
2. Анисеев В.И., Ермакова А., Чибиряев А.М., Кожевников И.В., Микенин П.Е. Термическая изомеризация терпеновых соединений в сверхкритических спиртах. Журн. физ. химии, 2007, 81(5), 775-960.
3. Чибиряев А.М., Анисеев В.И., Ермакова А., Микенин П.Е., Кожевников И.В., Сальникова О.И. Термолиз α -пинена в сверхкритических низших спиртах. Изв. АН, Сер. хим. 2006, №6, 951.
4. S. Vajda, P. Valkó and A. Yermakova. A direct-indirect procedure for estimation of kinetic parameters. Compu. Chem. Eng., 1986, 10(1), 49-58.

ГЕЛИ ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОРОШКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ

Шишмаков А.Б., Микущина Ю.В., Валова М.С., Корякова О.В., Петров Л.А.

*Институт органического синтеза Уральского отделения РАН
620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая 22/20*

E-mail: Mikushina@ios.uran.ru

Диоксид титана находит широкое применение как сорбент и носитель катализаторов. Эффективность его применения в том или ином качестве определяется главным образом структурными и текстурными характеристиками, развитостью поверхности и доступностью активных центров во всем объеме. В данной работе путем введения порошковой целлюлозы (ПЦ) на стадию, предшествующую гидролизу тетрабутоксититана, проведена модификация геля диоксида титана.

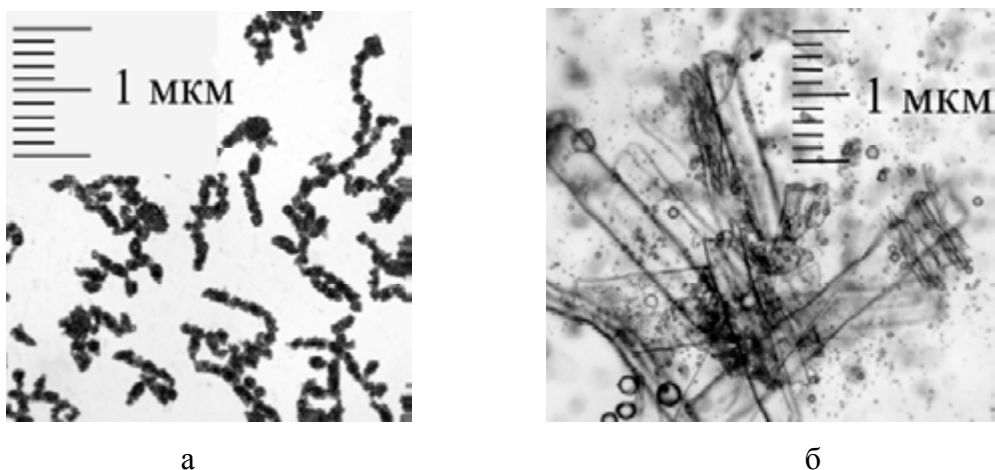


Рис. 1. Микроструктура геля диоксид титана: а – исходного, б – модифицированного ПЦ ($\text{TiO}_2/\text{ПЦ}$ (вес.) -0,5)

Полученные образцы охарактеризованы ИК – спектроскопически. Зафиксировано взаимодействие между органической и неорганической составляющими материала посредством водородных связей. Образцы протестированы в модельном процессе распада H_2O_2 . Установлено, что с ростом содержания в материале ПЦ удельная скорость распада пероксида водорода отнесенная к диоксиду титана возрастает. Взаимодействие между H_2O_2 и ПЦ не зафиксировано. Активность модифицированных материалов в модельном процессе обусловлена формированием и стабилизацией частиц TiO_2 неорганической фазы с большей дисперсностью, чем в случае отсутствия модификации (Рис.1).

ВЛИЯНИЕ СТАДИИ СУШКИ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, Россия

E-mail: obelska@ihcp1.oscsbras.ru

Традиционная схема синтеза катализатора $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ включает следующие стадии: пропитку носителя водным раствором соединения предшественника, сушку, прокаливание и восстановление окисленных форм платины. Проведен большой объем исследований, посвященных выяснению закономерностей взаимодействия металлокомплекс-носитель, оптимизации условий высокотемпературных окислительной и восстановительной стадий [1].

В то же время, сушка в условиях низких температур (25, 120°C), как правило, рассматривается как процесс дегидратации, не сопровождающийся химической трансформацией предшественника. Целью настоящей работы является исследование процессов, происходящих при сушке образцов и выяснение роли данной стадии в формировании дисперсного состояния нанесенной платины и ее каталитических свойств.

Исследуемые образцы были получены адсорбцией платинохлористовородной кислоты на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из расчета нанесения 0,3% масс. платины. Время сушки образцов при температуре $24\pm 1^\circ\text{C}$ и естественном освещении варьировалось от 0 ч (образец 1-00) до 240 ч (образец 8-240). Изменение химического состава платиновых комплексов на поверхности изучалось методом электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО), прочность взаимодействия металлокомплекс-носитель – методами градиентного элюирования [1] и термопрограммируемого восстановления (ТПВ). Дисперсность нанесенной платины определялась методом хемосорбции водорода и оксида углерода после предварительного восстановления металла при 450°C . Каталитические свойства нанесенной платины в восстановленном образце исследованы в модельной реакции гидрирования бензола в диапазоне температур 50-100°C.

Установлено, что по мере увеличения времени сушки наблюдается гидролиз хлоридных комплексов Pt(IV) на поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, сопровождающийся увеличением доли недесорбируемых, координационно-связанных форм платины от 10 до 60% (рис.1). Результаты исследования образцов методом ТПВ также показали уменьшение в процессе сушки доли легко восстанавливаемых ($T_{\text{H}_2}=80^\circ\text{C}$), вероятно, ионообменных платиновых комплексов.

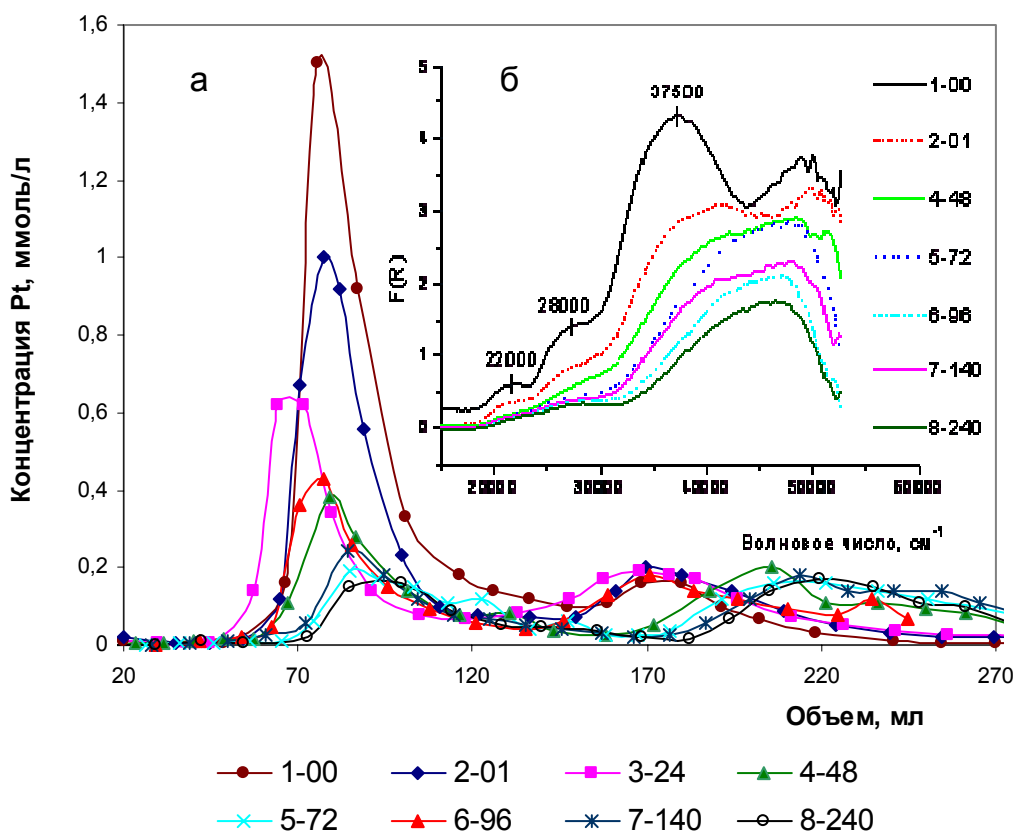


Рис. 1. Десорбционные профили (кислотное элюирование) (а) и электронные спектры диффузного отражения (б) хлоридных комплексов Pt (IV), адсорбированных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при различном времени сушки ($T \approx 25^\circ\text{C}$).

Происходящая в процессе низкотемпературной сушки координационная «привязка» металлокомплекса к оксидной поверхности способствует при последующем восстановлении формированию высокодисперсных кристаллитов нанесенного металла без дополнительной высокотемпературной окислительной обработки. Так, при увеличении времени сушки от 1 до 48 ч происходит рост дисперсности платины от 30 до 80%.

Установлено, что в образце, полученном из гидролизованного при сушке предшественника, не все атомы платины (полученные восстановлением при 450°C), которые доступны для адсорбции CO (или H_2), являются активными в гидрировании бензола. Возможно, в результате более прочного координационного связывания гидролизованного металлокомплекса с носителем, реализующегося на стадии сушки, использованной температуры восстановления недостаточно для формирования «металлической» гидрирующей формы платины.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 06-03-32862).

Литература:

1. Бельская О.Б., Дуплякин В.К. Российский химический журнал, 2007, №4, С. 29-37.

СТРУКТУРНЫЕ И ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ВIFEVOX

Морозова М.В., Шафигина Р.Р., Буянова Е.С., Емельянова Ю.В., Жуковский В.М.

*Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, УрГУ, химический ф-т*

E-mail: morphey_usu@mail.ru

Сложнооксидные фазы в настоящее время являются основой для материалов, используемых в различных электрохимических устройствах. Тщательное исследование физико-химических свойств, в частности изучение соотношения состав-структура-свойство необходимо для понимания механизмов и закономерностей поведения материалов и последующего целенаправленного их модифицирования.

Одним из перспективных соединений для использования в качестве кислородно-ионных проводников с высокими значениями электропроводности при достаточно низких температурах является $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$. Путем замещения ванадия другими металлами получены материалы с общей формулой $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$, известные в литературе как семейство ВIМЕVOX.

Настоящая работа посвящена комплексному исследованию структурных особенностей и электротранспортных характеристик железозамещенного ванадата висмута ВIFEVOX.

Для синтеза образцов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ ($x=0.05\div 0.7$, $\Delta x=0.05$) использовали классическую керамическую технологию, а также методы гидрокимического синтеза (соосаждения), пиролиза полимерно-солевых композиций и цитратно-нитратный метод.

С помощью оптического микроскопа Olympus BX-51 и поляризационного микроскопа ПОЛМ С-112 в проходящем свете определен размер частиц порошков, полученных различными методами, который составил в среднем 0.5-3 мкм. Установлено, что частицы сильно слипаются и образуют большие агломераты, размером до 20-40 мкм. Результаты определения размеров частиц были подтверждены при исследовании гранулометрического состава на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu. Показано, что полученные порошки имеют достаточно узкое распределение частиц по размерам, причем наблюдается

смещение максимума распределения в область малых размеров для порошков, полученных по растворным технологиям.

С помощью методов высокотемпературного рентгенофазового анализа и ДТА установлены концентрационные границы различных модификаций твердого раствора. Обнаружено, что образцы $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$ (при $x=0.05-0.15$) обладают структурой, подобной моноклинной α -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (Пр.гр. $C2/m$). Образцы при $x = 0.20 - 0.70$ отвечают γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (Пр.гр. $I4/mmm$). С помощью метода полнопрофильного анализа Ритвелда по рентгенографическим и нейтронографическим данным уточнены структурные параметры (параметры элементарных ячеек, длины связей, координаты атомов, степень заполнения узлов) твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{11-x}$, находящихся в α - и γ -модификации.

Выполнены дилатометрические исследования спеченных образцов на дилатометре DIL 402C Netzsch в режиме нагрев-охлаждение. У образцов с концентрацией допанта $x \leq 0.2$ в температурном интервале $460-550^\circ\text{C}$ наблюдается сжатие кристаллической структуры, отвечающее фазовому переходу α - или β -модификации в γ -модификацию. У образцов с большими значениями $x \geq 0.3$ есть эффект незначительного расширения кристаллической решетки при $500-600^\circ\text{C}$, причем температура перехода растет с ростом концентрации железа. Следует отметить, что в повторных циклах нагрев-охлаждение образцы демонстрируют незначительное постоянное спекание.

Электропроводность образцов как функция состава и термодинамических параметров среды (температуры, активности кислорода) исследована методом импедансной спектроскопии с использованием импедансметров Elins Z-350M и Elins Z-2000. Типичные годографы импеданса состоят из двух искаженных полуокружностей, отвечающих, вероятно, сопротивлению границ зерен и процессам переноса заряда внутри электролита. При понижении температуры полукруг на низких частотах не замыкается и преобразуется в линию, которая отвечает процессам, протекающим на границе электрод-электролит. Подобраны эквивалентные схемы ячеек для низко- и высокотемпературной области. Произведено выделение объемной составляющей проводимости. Значения энергии активации объемной проводимости во всем температурном интервале составляют типичную для VIMEVOX величину $0.2-0.4$ эВ. Для различных полиморфных модификаций твердых растворов температурные зависимости проводимости либо прямолинейны (нет фазовых переходов), либо состоят из нескольких участков (имеются фазовые переходы). Проводимость твердых растворов слабо зависит от P_{O_2} , что свидетельствует в пользу кислородно-ионного характера электропереноса.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 06-03-32378, 07-03-00446.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ НА АКТИВНОСТЬ И ДЕЗАКТИВАЦИЮ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДОЖИГАНИЯ

Мякишева М.С.^{1,2}, Ведягин А.А.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5

²*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: vedyagin@catalysis.ru

Наибольшее негативное воздействие на воздух населенных пунктов оказывают выбросы выхлопных газов автомобилей. Опасность этого вида воздействий в его приближенности к населению. Автомобильные выхлопы приурочены к местам концентрации людей, производятся на низкой высоте и в условиях ограниченной вентиляции за счет застройки. Проблема постоянно усугубляется из-за высоких темпов роста автомобильного парка при ограниченной пропускной способности городских автотрасс. В среднем по России вклад автотранспорта в загрязнение атмосферного воздуха составляет 40-45%, а в крупных городах – до 90%.

К основным токсичным выбросам автомобиля относятся: отработавшие газы, картерные газы и топливные испарения. Отработавшие газы, выбрасываемые двигателем, содержат монооксид углерода (СО), углеводороды (С_xН_y), оксиды азота (NO_x), альдегиды и сажу. За долгое время существования проблемы автомобильных выбросов и загрязнения ими атмосферного воздуха было разработано множество методов и способов, позволяющих уменьшить количества выхлопов или снизить их токсичность. Наиболее широкое распространение получил подход, основанный на нейтрализации отработавших газов в системе выпуска. В этом случае токсичные пары, вышедшие из цилиндров двигателя, нейтрализуются до выброса их в атмосферу.

Целью данной работы было установить зависимость активности и стабильности нанесенного платинового катализатора от состава реакционной смеси, моделирующей выхлоп дизельного двигателя. Определение активности образцов катализаторов проводили на установке проточного типа. Каждый образец катализатора подвергался трем циклам нагрева-охлаждения, что позволяло оценивать стабильность работы катализатора. В качестве критерия для сопоставления активности и стабильности катализаторов, исследованных при варьировании концентрации компонентов реакционной смеси, использовали температуру превращения 50% монооксида углерода.

Проведенные исследования модельных катализаторов позволили установить причины нестабильной работы катализаторов, основной из которых является частичная карбонизация активных центров.

КАТАЛИЗАТОРЫ ОЧИСТКИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА

Налибаева А.М., Сасыкова Л.Р., Досумов К.Д., Гильмундинов Ш.А.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского

РК, 050010, г. Алматы, Кунаева 162

E-mail: aray77@mail.ru

Эффективным средством очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания автомобилей является каталитический способ. В качестве катализаторов окисления СО, углеводородов и разложения оксидов азота, в основном, используются благородные металлы на носителях, которые обладают высокой каталитической активностью. Одним из перспективных методов получения металлических катализаторов с определенной дисперсностью является разложение поверхностных металлорганических комплексов. Использование металлорганических комплексов позволяет изучать зависимость активности катализатора от размера частиц в области <30 нм, когда наиболее вероятно изменение физико-химических свойств металла. Синтезированные из металлорганических соединений катализаторы отличаются узким распределением частиц по размерам по сравнению с нанесенными металлическими катализаторами, полученными методом пропитки. Снижение содержания металла платиновой группы в эффективных катализаторах полного окисления СО и углеводородов и в восстановлении оксидов азота в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания является крупной практической задачей. Синтез низкопроцентных нанесенных катализаторов на основе коллоидных металлов с регулируемым однородным размером частиц позволяет создать такие катализаторы.

С целью повышения активности платиновых катализаторов в реакции окисления СО, углеводородов и разложения оксидов азота платиновые металлы переводились в коллоидное состояние. Это позволило создать наноразмерные катализаторы с развитой поверхностью, регулируемой пористостью, высокой активностью и термостабильностью. Были разработаны методы синтеза платиновых и палладиевых коллоидов с определенным размером металлических частиц, которые были нанесены на блочные металлические носители.

Приготовленные полифункциональные катализаторы испытывались в реакциях полного окисления оксида углерода и углеводородов и в восстановлении оксидов азота. Концентрация металлов варьировалась от 0,05 до 0,2%. По данным РФЭС и электронной микроскопии платина и палладий в исходных монодисперсных катализаторах находятся в окисленном состоянии.

В настоящей работе были приготовлены катализаторы на основе коллоидов благородных металлов на блочных металлических носителях. В качестве вторичного носителя использовали оксид алюминия с добавкой цеолита. Для повышения термической устойчивости катализаторы модифицировали добавками второго металла и оксидами тугоплавких металлов. Катализаторы испытывались в проточной каталитической установке с трубчатым реактором интегрального типа с оптимизированными параметрами слоя катализатора. Для исследования наиболее эффективных катализаторов в реальных условиях на натуральных газах была смонтирована каталитическая установка на базе дизель - генератора мощностью 4кВА. Установка позволяет исследовать блочные катализаторы при различных нагрузках по всем токсичным компонентам в широком температурном интервале.

При разработке оптимальных составов и способов приготовления коллоидных металлов варьировали его дисперсность, содержание активных металлов, их количественное соотношение и температуру предварительной термической обработки. Влияние методов получения коллоидных металлов, нанесенных на блочные носители в реакции окисления пропан - бутановой смеси кислородом воздуха представлено в Таблице 1.

Установлено, что введение коллоидной платины существенно ускоряет активацию углеводородов, что приводит к более эффективному взаимодействию активированных фрагментов с нитрит – нитратными комплексами, обеспечивая их трансформацию в молекулярный азот и продукты глубокого окисления – углекислый газ и воду. Каталитическая активность лучших образцов нейтрализаторов превышает в каталитическом восстановлении NO_x углеводородами в избытке кислорода в низко – температурной области (523–673К), активности образцов на основе платины, нанесенной традиционным методом на носитель из оксида алюминия, на 18 -20% и достигает 53%. Предварительные результаты показали стабильность каталитических свойств новых систем на основе коллоидов металлов.

Таблица 1 - Влияние концентрации и метода введения активного металла на активность блочных катализаторов в реакции окисления углеводородов.

Катализатор	Концентрация активного металла, %	Температура исследования катализаторов, К			
		Степень превращения газов %			
		773	623	523	423
1 Pt+ЭТГ	0,05	100	76,9	17,9	
2 Pt+ЭТГ	0,1	100	100	89,3	10,7
3 Pt+ПЕГ	0,1	100	88,0	40,0	
4 Pt+H ₂ O ₂	0,1	100	87,3	11,5	
5 Pd+ЭТГ	0,1	92	82,1	6,0	
6 Pd+ПЕГ	0,1	100	94,2	11,6	

ГРАФОВАЯ МОДЕЛЬ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СВОЙСТВ АЛКАНОВ В ТРЕТЬЕМ ПРИБЛИЖЕНИИ

Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.

Тверской государственный университет

E-mail: smolyakov@inbox.ru

В третьем приближении [1] учитывается взаимное влияние атомов, удаленных не далее чем через три атома по цепи молекулы: C_i , ($i = 0, 1, 2, 3, 4$) C_i-C_j , $C_i-C_j-C_m$, C_i ($i, j, m = 1, 2, 3, 4$). Если J_i , J_{ij} , J_{ijm} - суммарные вклады (в свойство P алкана) взаимодействий несвязанных атомов через один, два и три атома соответственно во фрагментах C_i , C_i-C_j и $C_i-C_j-C_m$, а k_i , n_{ij} , n_{ijm} - число последних, то [1]

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{i=1}^4 k_i J_i + \sum_{i,j=1; i \leq j}^4 n_{ij} J_{ij} + \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 n_{ijm} J_{ijm} \quad (1)$$

Поскольку числа n_{ij} связаны с числами n_{ijm} соотношениями [2]:

$n_{12} = 2n_{121} + n_{122} + n_{123} + n_{124}$, $2n_{13} = 2n_{132} + n_{133} + n_{134}$, ... $4n_{24} = n_{124} + n_{224} + n_{324} + 2n_{424} + n_{142} + 2n_{242} + n_{243} + n_{244}$, ... $5n_{34} = n_{134} + n_{234} + n_{334} + 2n_{434} + n_{143} + n_{243} + 2n_{343} + n_{344}$, $n_{44} = n_{144} + n_{244} + n_{344} + 2n_{444}$, то выражение (1) с учетом этана и пропана можно привести к виду

$$P_{C_nH_{2n+2}} = \sum_{i=1}^4 k_i J_i + \sum_{j=2}^4 \sum_{i,m=1; i \leq m}^4 n_{ijm} J_{ijm} \quad (2)$$

Можно показать, что при учете в *явном виде* парных и кратных взаимодействий [3] во фрагментах молекулы алкана C_i ($i = 0, 1, 2, 3, 4$) и C_i-C-C_m ($i, m = 1, 2, 3, 4; j = 0$) получим

$$\begin{aligned}
P_{C_nH_{2n+2}} = & n_C p_C + n_{C-C} p_{C-C} + n_{CC_1}^C p_{CC_1}^C + n_{CCC_1}^C p_{CCC_1}^C + n_{CCCC_1}^C p_{CCCC_1}^C + \\
& + n_{-C}^{-CCC-} p_{-C}^{-CCC-} + n_{-CC}^{-CCC-} p_{-CC}^{-CCC-} + n_{-CCC}^{-CCC-} p_{-CCC}^{-CCC-} + n_{-C...C}^{-CCC-} p_{-C...C}^{-CCC-} + n_{-C...CC}^{-CCC-} p_{-C...CC}^{-CCC-} + \\
& + n_{-C...CCC}^{-CCC-} p_{-C...CCC}^{-CCC-} + n_{-CC...CC}^{-CCC-} p_{-CC...CC}^{-CCC-} + n_{-CC...CCC}^{-CCC-} p_{-CC...CCC}^{-CCC-} + n_{-CCC...CCC}^{-CCC-} p_{-CCC...CCC}^{-CCC-}.
\end{aligned} \quad (3)$$

где p_C, p_{C-C} – эффективные вклады (в свойство P) атомов С и связей С-С; $p_{CC_1}^C, \dots, p_{CCCC_1}^C$ – эффективные вклады пары, тройки и четверки атомов С около одного и того же скелетного атома; $p_{-C}^{-CCC-}, p_{-CC}^{-CCC-}, p_{-CCC}^{-CCC-}$ – эффективные вклады пары, тройки и четверки, атомов С через два скелетных атома по цепи молекулы; $p_{-C...C}^{-CCC-}, p_{-C...CC}^{-CCC-}, p_{-C...CCC}^{-CCC-}, p_{-CC...CC}^{-CCC-}, \dots, p_{-CCC...CCC}^{-CCC-}$ – эффективные вклады пары, тройки, четверки, пятерки и шестерки атомов С через три скелетных атома; $n_C, n_{C-C}, n_{CC_1}^C, \dots, n_{CCCC_1}^C, \dots, n_{CCC...CCC}^{-CCC-}$ – их числа. По схеме (3), содержащей 14 параметров, проведены численные расчеты $\Delta_f H_{298, \text{газ}}^0$ и $S_{298, \text{газ}}^0$ для алканов $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$. Легко заметить, что первые 11 параметров схемы (3) эквивалентны схеме [4] Е.А. Смоленского. Неизвестные параметры уравнения (3) найдены мнк следующими (в кДж/моль): $p_C = -74,85, p_{C-C} = 66,54, p_{CC_1}^C = 2,92, p_{CCC_1}^C = 2,96, p_{-C}^{-CCC-} = -12,40, p_{-CC}^{-CCC-} = -0,45, p_{-CCC}^{-CCC-} = 3,27, p_{-C...C}^{-CCC-} = -3,77, p_{-C...CC}^{-CCC-} = 0,96, p_{-C...CCC}^{-CCC-} = -1,72, p_{-CC...CC}^{-CCC-} = 4,03, p_{-CC...CCC}^{-CCC-} = 4,82, p_{-CCC...CCC}^{-CCC-} = -3,16, p_{-CCC...CCC}^{-CCC-} = -6,43$; статистические данные, в кДж/моль: число реперных точек $N = 93$, коэффициент корреляции $r = 0,9998$, среднее отклонение $|\varepsilon| = 1,41, \varepsilon_{\text{max}} = 7,22$.

Таблица. Опытные и рассчитанные по схеме (3) значения $\Delta_f H_{298, \text{газ}}^0$ алканов, кДж/моль

Алкан	$\Delta_f H_{298, \text{газ}}^0$ Опыт	$\Delta_f H_{298, \text{газ}}^0$ Расч.	Откл.	Алкан	$\Delta_f H_{298, \text{газ}}^0$ Опыт	$\Delta_f H_{298, \text{газ}}^0$ Расч.	Откл.
-1	-74,85	-74,85	0,0	3,3m6	-220,12	-221,54	1,4
-2	-84,68	-83,16	-1,5	2,3m6	-213,93	-215,97	2,0
-3	-103,85	-103,88	0,0	2,2m6	-224,72	-225,76	1,0
2m3	-134,52	-134,07	-0,4	3m7	-212,63	-213,67	1,0
-4	-126,15	-125,49	-0,7	3,4m6	-213,01	-213,60	0,6
2,2m3	-168,49	-167,86	-0,6	2,4m6	-219,41	-219,25	-0,2
-5	-146,44	-146,15	-0,3	-8	-208,45	-208,11	-0,3
2m4	-154,47	-153,32	-1,2	3,3e5	-233,51	-231,66	-1,9
3m5	-171,63	-171,61	0,0	2,3m3e5	*	-235,74	-
2,2m4	-185,56	-185,25	-0,3	2,4m3e5	-227,94	-234,00	6,1
2m5	-174,31	-174,73	0,4	2,3,3,4m5	-237,15	-234,99	-2,2
2,3m4	-177,78	-175,51	-2,3	2,2m3e5	-231,67	-236,34	4,7
-6	-167,19	-166,80	-0,4	2,2,3,3m5	-238,78	-240,15	1,4
3e5	-189,70	-188,94	-0,8	2,2,3,4m5	-237,69	-234,10	-3,6
3,3m5	-201,54	-201,68	0,1	2,2,4,4m5	-243,34	-246,73	3,4
2,3m5	-195,18	-194,56	-0,6	2,2m7	-246,14	-246,42	0,3
2,4m5	-202,09	-200,97	-1,1	2,6m7	*	-244,62	-
2,2,3m4	-204,85	-202,32	-2,5	2,4m7	*	-240,66	-
2,2m5	-206,23	-205,11	-1,1	2,5m7	*	-242,26	-
-7	-187,82	-187,45	-0,4	2m4e6	*	-236,58	-

3m6	-192,30	-193,02	0,7	2,4,4m6	-240,45	-241,45	1,0
2m6	-194,97	-195,38	0,4	2,3,5m6	-242,55	-242,21	-0,3
3m3e5	-214,97	-217,15	2,2	2,2,5m6	-253,26	-254,35	1,1
2m3e5	-211,21	-212,64	1,4	2,3m7	*	-236,62	-
2,3,3m5	-216,44	-219,51	3,1	4e7	*	-231,76	-
2,3,4m5	-217,44	-215,16	-2,3	4,4m7	*	-241,40	-
2,2,3m5	-220,12	-219,81	-0,3	3m3e6	*	-237,01	-
2,2,4m5	-224,14	-225,03	0,9	2m3e6	*	-234,06	-
2,2,3,3m4	-225,89	-224,52	-1,4	2,3,3m6	-239,79	-239,37	-0,4
2m7	-215,48	-216,04	0,6	2,2,3m6	-241,42	-241,23	-0,2
2,5m6	-222,63	-223,97	1,3	3,4m7	*	-235,02	-
4m7	-212,09	-214,43	2,3	3,5m7	*	-237,54	-
3e6	-210,87	-210,35	-0,5	3m4e6	*	-231,69	-

Литература:

1. Сейфер А.Л., Смоленский Е.А. // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. С. 202; 2230.
2. Папулов Ю.Г., Смоляков В.М. Филиппов В.А. и др. // Свойства веществ и строение молекул. Калинин: КГУ, 1975. С.3.
3. Нилон Д.Ю., Лизунова Н.А. // Тез. докл. VI науч. конф. аспирантов и студентов химич. факультета. Тверского гос. ун-та. Тверь: ТвГУ, 2007. С. 34.
4. Смоленский Е.А. // Докл. АН СССР. 1976.Т. 230, № 2. С.373.

**АДДИТИВНЫЕ СХЕМЫ РАСЧЕТА СВОЙСТВ В РЯДАХ
ГЕТЕРОЦЕПНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ
ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИХ ПОЛИНОМОВ МАТРИЦЫ СМЕЖНОСТИ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГРАФОВ**

Нилон Д.Ю., Гребешков В.В., Смоляков В.М.

Тверской государственной университет,

170002, г.Тверь, Садовый пер., 35

E-mail: smolyakov@inbox.ru

На основе коэффициентов характеристических полиномов (КХП) матриц смежности A неоднородных молекулярных графов (НМГ) молекул, содержащих гетероатом, получены аддитивные схемы расчета физико-химических свойств алкильных монорадикалов, алкилсиланов, аминов и алкилсульфидов. Установлена корреляционная зависимость между свойством P гетероцепного соединения и КХП матрицы A' смежности НМГ гетероатомной молекулы. Показано [1], что для характеристики структурных фрагментов молекул,

содержащих гетероатомы и кратные связи определение матрицы смежности A может быть расширено путем введения в A весового коэффициента, влияющего на элементы матрицы смежности A' .

Графовая интерпретация аддитивных схем. Полином топологической матрицы A смежности молекулярного графа G есть выражение $P_G(\lambda) = (-1)^n \det(A - \lambda E) = \lambda^n + a_1 \lambda^{n-1} + a_2 \lambda^{n-2} + \dots + a_n$, где E – единичная матрица, a_1, a_2, \dots, a_n – коэффициенты полинома, $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ – корни полинома. Запишем матрицу смежности A' неоднородного молекулярного графа (НМГ) как матрицу с элементами

$$a'_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{если } i \neq j \text{ и вершины } i \text{ и } j \text{ смежны} \\ 0 & \text{- в противном случае } (i \neq j) \\ g_i, & \text{если } i = j \end{cases} \quad (1)$$

Здесь g_i – вес i -ой вершины (НМГ) или структурного звена полимера. Вершинам графа, которые соответствуют атомам углерода в молекуле, присвоен вес $g_i = 0$. Всем остальным вершинам (гетероатомам) МГ присвоен вес g_i , равный степени σ_i соответствующей вершины. КХП матриц A' НМГ имеют структурный смысл: $a_0 = 1, a_1 = -r_i$ – степень вершины гетероатома со знаком минус, $a_2 = m_{c-c} \cdot r_i$ – число ребер (связей), умноженное на степень вершины гетероатома; a_4 – число пар несмежных ребер и т.д. Очевидно, что в общем случае можно записать

$$P_{НМГ} = a_0 x_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + \dots \quad (2)$$

Здесь x_0, x_1, x_2, \dots – эмпирические параметры, представленные парциальными вкладами в свойство P структурных элементов (фрагментов) гетероатомной молекулы.

В таблице показаны результаты корреляции «свойство алкильного монорадикала – КХП полинома матрицы смежности НМГ». Неизвестные параметры схемы (2) для расчета $\Delta H^\circ_{298, \text{газ}}$ 372 монорадикалов $C^*H_3 - C^*H_{19}$ найдены мнк по опытным данным [2] следующими: (в кДж/моль): $x_0 = 149,497, x_1 = 11,281, x_2 = 24,933, x_3 = -3,164, x_4 = 4,067, x_5 = 1,843, x_6 = -2,530, x_7 = -6,119, x_8 = -11,898, x_9 = -51,420$; статистические характеристики, в кДж/моль: число реперных точек $N = 25$, коэффициент корреляции $r = 0,9977$, среднее абсолютное отклонение $|\varepsilon| = 2,32$, максимальное отклонение $\varepsilon_{\text{max}} = 5,97$. Параметры схемы (2) могут быть использованы для предварительной оценки $\Delta H^\circ_{298, \text{газ}}$ радикалов, не изученных экспериментально. Например, для алкильного монорадикала $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2C^*H_2$ по (2) получим $\Delta H^\circ_{298, \text{газ}} = 20,1$ кДж/моль.

Таблица. Экспериментальные [2] и рассчитанные по формуле (2) значения энтальпий образования $\Delta H^\circ_{298, \text{газ}}$ алкильных монорадикалов в стандартных условиях, (кДж/моль).

Алкан	$\Delta H^\circ_{\text{газ}}$ Эксп. [2]	Откл. (2)	Алкан	$\Delta H^\circ_{\text{газ}}$ Эксп. [2]	Откл. (2)
C*H ₃	146,0	-3,5	CH ₃ -CH ₂ -CH(CH ₃)-C*H ₂	32,2	-3,1
CH ₃ -C*H ₂	113,0	-0,3	CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -C*H ₂	32,2	-4,9
CH ₃ -C*H-CH ₃	79,9	2,8	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -C*H ₂	38,1	-1,3
CH ₃ -CH ₂ -C*H ₂	88,0	2,8	CH ₃ -CH ₂ CH ₂ C*(CH ₃)-CH ₃	-7,9	-0,2
(CH ₃) ₂ C*-CH ₃	39,7	-1,2	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -C*H-CH ₃	12,5	6,0
CH ₃ CH ₂ -C*H-CH ₃	50,2	0,3	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -C*H ₂	25,1	2,8
(CH ₃) ₂ CH-C*H ₂	59,0	1,9	CH ₃ -(CH ₂) ₃ -C*(CH ₃) ₂	-27,6	-1,3
CH ₃ CH ₂ CH ₂ -C*H ₂	67,0	5,8	CH ₃ CH ₂ CH(CH ₃)C*HCH ₂ CH ₃	-29,7 ^{*)}	1,1
(CH ₃) ₂ C*-CH ₂ -CH ₃	13,0	-1,6	CH ₃ -(CH ₂) ₄ C*H-CH ₃	-8,4	-0,2
CH ₃ CH ₂ C*HCH ₂ CH ₃	19,7	-3,4	CH ₃ -(CH ₂) ₅ -C*H ₂	4,2	-2,2
(CH ₃) ₂ CH-C*H-CH ₃	16,7	-5,9	CH ₃ -(CH) ₆ -C*H ₂	-23,8	0
CH ₃ CH ₂ CH ₂ C*HCH ₃	31,0	4,2	CH ₃ -(CH) ₇ -C*H ₂	-44,3	0
H ₃ C-C(CH ₃) ₂ -C*H ₂	30,1	1,1			-

^{*)}Для определения параметра x_9 использовано значение $\Delta H^\circ_{298, \text{газ}}$, рассчитанное по схеме Бенсона [3].

Из таблицы видно, что результаты расчета по схеме (2) согласуются с экспериментом и данными методов [4], имеющих строгую теоретическую основу.

Литература:

1. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М. //Физико-химия полимеров. Синтез свойства и применение // Сб. науч. тр./ТвГУ: Тверь, 2005, вып. 11. С. 134 – 138.
2. Орлов Ю.Д., Лебедев Ю.А., Сайфулин И.Ш. Термохимия свободных органических радикалов. М.: Наука, 2001. 394 с.
3. Смоляков В.М., Папулов Ю.Г., Левин В.П. Термохимические расчеты. Учеб. пособие. Тверь: ТвГУ, 1991. 79 с
4. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М., Николенко А.Ю. // Вестник Тверского государственного университета. Тверь: ТвГУ. 2007, вып. 9, № 2 [30]. С. 87 – 94.

СТРОЕНИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСОГАЛОГЕНИДОВ СУРЬМЫ(III)

Панасенко А.Е., Земнухова Л.А.,

Институт химии ДВО РАН,

690022, г. Владивосток, просп. 100-летия Владивостоку, 159

E-mail: panasenko@ich.dvo.ru

В настоящее время оксогалогениды сурьмы(III) применяются в виде наполнителей и добавок к полимерам, стеклам, краскам в качестве антипиренов, пигментов, допирующих веществ. Целью настоящей работы является изучение ряда физико-химических свойств оксогалогенидов сурьмы(III) различного состава, в частности, исследование строения, морфологии и оптических свойств.

Оксогалогенидные соединения получали гидролизом хлорида и фторида сурьмы(III) в различных условиях, а также в процессе синтеза из водных растворов, содержащих фторид сурьмы(III) и галогениды щелочных металлов или аммония. Продукты реакции идентифицировали методами химического, рентгенофазового, термогравиметрического и ИК-спектроскопического анализа.

Полученные соединения имеют состав, в котором соотношение $\text{Hal} : \text{Sb}$ изменяется от 0.33 до 1.66. Вещества представляют собой мелкодисперсные порошки белого, желтого или оранжевого цвета.

В настоящее время известна кристаллическая структура для соединений $\text{Sb}_3\text{O}_4\text{F}$, $\text{Sb}_3\text{O}_2\text{F}_5$, SbOCl , $\text{Sb}_4\text{O}_2\text{Cl}_5$. Провести рентгеноструктурный анализ остальных исследованных веществ пока не представляется возможным из-за малого размера кристаллов. Однако некоторые выводы относительно особенностей строения сделаны в результате анализа ИК спектров поглощения, снятых в диапазоне $400\text{-}4000\text{ см}^{-1}$ в сравнении с колебательными спектрами галогенидов и оксида сурьмы(III).

Характерной особенностью ИК спектров оксогалогенидных соединений сурьмы(III) является наличие в области $600\text{-}800\text{ см}^{-1}$ и $500\text{-}540\text{ см}^{-1}$ интенсивных полос поглощения, которые относятся к колебаниям связи Sb-O-Sb .

При помощи сканирующего электронного микроскопа получены микрофотографии образцов, определена форма и размер частиц. Записаны спектры диффузного отражения веществ в диапазоне $190\text{-}900\text{ нм}$. Показано, что величина интегрального коэффициента отражения составляет от 42 до 93%. Для веществ белого цвета значения белизны изменяются от 74 до 83%.

ВОЗМОЖНОСТИ МЕТОДА ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ С АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ ДЕТЕКТИРОВАНИЕМ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ И ЭКСПЛУАТАЦИИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНЫХ ФРАКЦИЙ

Пашигрева А.В., Кириченко Е.Н., Кашкин В.Н., Бухтиярова Г.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5

E-mail: pav@catalysis.ru

В связи с введением с 01 июня 2006 г. национального стандарта Российской Федерации на топливо дизельное Евро (ГОСТ Р 52368-2005) в ближайшие годы на территории России прогнозируется устойчивое увеличение спроса на катализаторы, позволяющие получать дизельное топливо с пониженным содержанием серы. Согласно принятому документу с 1 января 2009 года содержание серы в дизельном топливе не должно превышать 350 ppmw, с 1 января 2010 - 50 ppmw, и в перспективе – 10 ppmw, что существенно повышает требования к аналитическим методам определения серосодержащих соединений.

В настоящее время для контроля количества серы в дизельном топливе широкое распространение получили методы, основанные на определении общего количества серы. Однако при получении низкосернистого дизельного топлива возникают задачи, для решения которых необходимо знать не только общее содержание серы, но и ее распределение по компонентам.

В данной работе приведены примеры использования хроматографа Agilent 6890 с атомно-эмиссионным детектором JAS, селективным по сере для решения научно-исследовательских и технологических задач, возникающих при разработке и эксплуатации катализаторов глубокой гидроочистки дизельных фракций. Высокая воспроизводимость, надежность и чувствительность (предел обнаружения 1 ppm) позволяют надежно идентифицировать малые количества индивидуальных соединений серы, содержащихся в анализируемых образцах.

Использование данного метода при разработке и оптимизации катализаторов гидроочистки позволяет исследовать особенности сульфидирования образцов и закономерности превращения устойчивых серосодержащих соединений в зависимости от состава сырья и условий проведения процесса. Применение on-line анализа содержания сульфидирующего агента и продуктов его превращения в пробах сульфидирующей смеси на выходе из реактора позволило нам оптимизировать процедуру осернения вновь

разработанного катализатора ИК-ГО-1, обеспечив получение максимальной активности для данного класса катализаторов.

Изучение закономерностей превращения индивидуальных серосодержащих компонентов в условиях гидроочистки на разрабатываемых нами катализаторах дает возможность оценить константы скорости и E_a для труднопревращаемых соединений и сделать предположения о наиболее вероятном механизме их превращения [1]. Такие оценки являются основой для прогнозирования остаточного содержания серы в зависимости от конкретного вида сырья и режимов эксплуатации катализатора (T , давление, соотношение водород: ДТ).

Данный метод может оказаться полезным при выявлении источника загрязнения чистого (50 ppm) и сверхчистого (10 ppm) дизельного топлива серой на различных технологических стадиях после ректора гидроочистки (охлаждение, сепарация) или в процессе транспортировки и хранения. Имеющаяся в нашем распоряжении база данных индивидуальных серосодержащих соединений позволяет надежно идентифицировать как соединения серы, характерные для малосернистого дизельного топлива (замещенные дибензотиофены) [2,3], так и посторонние соединения. Установление природы таких соединений и стадии переработки/транспортировки, на которой они появляются, позволят обнаружить и нейтрализовать источник загрязнения.

Перечисленные выше примеры демонстрируют уникальные и разносторонние возможности применения газохроматографического анализа с атомно-эмиссионным детектированием серосодержащих соединений при переходе на производство сверхчистого дизельного топлива. Анализ индивидуальных серосодержащих соединений в дизельных фракциях позволяет разрабатывать новые катализаторы, прогнозировать поведение установки гидроочистки; контролировать изменение содержания различных соединений серы в дизельном топливе в процессе гидроочистки, при транспортировке и хранении.

Литература:

1. M. Breysse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Perot, M. Lemaire, Catalysis Today. 84(2003)129-138.
2. T.C. Ho, Catalysis Today, 98 (2004) 3-18.
3. S.K. Bej, S.K. Maity, U.T. Turaga, Energy & Fuels. 18(2004):1227-1237.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА, СУШКИ И СУЛЬФИДИРОВАНИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ, ПРИГОТОВЛЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ Со-Мо КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Пашигрева А.В., Бухтиярова Г.А., Климов О.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

630090 г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5

E-mail: pav@catalysis.ru

В последние годы правительством России принято решение о начале производства дизельных топлив с ультранизким содержанием серы в соответствии со стандартами Евро-4 (не более 50 ppm S, вступает в силу с 2010г) и Евро-5 (не более 10 ppm S, вступает в силу с 2014г). Производство таких топлив возможно только с использованием катализаторов последнего поколения, преимущественно содержащих наноразмерные частицы высокоактивной в реакциях гидроочистки Co(Ni)-Mo-S фазы типа II [1]. Биметаллические оксидные предшественники этой фазы формируются на стадии приготовления пропиточного раствора, а селективность её образования определяется условиями нанесения, сушки и сульфидирования катализаторов [2].

В настоящем докладе описаны катализаторы глубокой гидроочистки дизельного топлива, в качестве исходного компонента для синтеза которых использовали $(\text{NH}_4)_4[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]$. Методика приготовления растворов и катализаторов описана в [3]. Изучены состав и строение соединений, образующихся в пропиточном растворе, выделенных из раствора и соединений, образующихся на поверхности носителя на всех стадиях приготовления и активации катализатора. Стадии приготовления пропиточных растворов и нанесения компонентов катализатора на Al_2O_3 изучены методом ЯМР ^{95}Mo , ^{13}C , ^{17}O , ^{27}Al , ^{14}N , ^{31}P , Raman, FTIR, XANES и EXAFS спектроскопии. Стадии сушки и сульфидирования изучены с помощью элементного анализа, включая CHNS анализ, гравиметрических методов (ТГА и ДСК), ПЭМВР, Raman, FTIR и EXAFS спектроскопии. Катализаторы, подвергнутые термообработке и сульфидированию в различных условиях, протестированы в гидроочистке различных дизельных фракций.

Установлено, что в пропиточном растворе катионы Co^{2+} или Ni^{2+} координируются к молибденсодержащим анионам по терминальным атомам кислорода и карбоксильным группам. При этом структура исходного аниона $[\text{Mo}_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2\text{O}_{11}]^{4-}$ остается неизменной, а Co^{2+} или Ni^{2+} занимают позиции, которые заняты катионами аммония или калия в

соответствии с данными [4]. В растворе образуются биметаллические соединения с той же стехиометрией компонентов, что и в типичных катализаторах гидроочистки. Строение полученных биметаллических соединений не изменяется при их нанесении на поверхность Al_2O_3 .

Показано, что условия сушки оказывают значительное влияние на активность данного типа катализаторов в реакциях гидроочистки. Сушка катализаторов при температуре превышающей температуру разложения биметаллического комплекса приводит к получению малоактивных катализаторов. Очевидно, в этом случае часть Mo и Co образует соединения, которые на стадии сульфидирования не превращаются в Co-Mo-S фазу второго типа. В случае сушки катализаторов при температурах, не превышающих $230^\circ C$, на стадии сульфидирования происходит замещение фрагментов цитратного лиганда в биметаллических комплексах на атомы серы, тем самым создаются условия для селективного формирования Co-Mo-S фазы типа II.

На основании данных каталитических испытаний было показано, что полученные катализаторы проявляют высокую активность в реакциях гидроочистки – реакциях гидрогенолиза серосодержащих соединений, в особенности наиболее стабильных β -алкилдибензотиофенов, и в реакциях гидрирования конденсированных ароматических соединений. Катализаторы пригодны для получения дизельного топлива, соответствующего стандартам Евро-3, Евро-4 и Евро-5 как из прямогонного сырья, так и его смесей с дистиллятами вторичного происхождения. При этом требуемая степень гидроочистки достигается в условиях, типичных для Российских НПЗ.

Таким образом, целенаправленный синтез в растворе биметаллических комплексных соединений заданной стехиометрии, при условии сохранения взаимодействия между Co и Mo на всех стадиях приготовления и активации, позволяет получить катализаторы с высокой концентрацией Co-Mo-S фазы второго типа, и как следствие, обладающие высокой активностью в реакциях гидроочистки.

Литература:

- [1] S. Eijsbouts, L.C.A. Van den Oetelaar, R.R. Van Ruijtenbroek //J.Catal. 229 (2005) 352.
- [2] A.S. Noskov, G.A. Bukhtiyarova, A.S. Ivanova et al. Proceedings of the 7th Russian Oil, Gas and Energy International Forum, St.Petersburg 2007, p.245.
- [3] Russian Patent №2313392.
- [4] N.W. Alcock, M. Dudek, R. Grybos et al., J.Chem.Soc., Dalton Trans., 707 (1990).

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ФОТОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА

Поздняков И.П.¹, Глебов Е.М.¹, Гривин В.П.¹, Плюснин В.Ф.¹, Бажин Н.М.¹,
Джанг Ч.², Фенг В.², Наншенг Д.²,

¹*Институт химической кинетики и горения СО РАН,
630090, Новосибирск, ул. Институтская 3, Россия*

²*Факультет экологии, Университет г. Ухань, 430079, Ухань, Хубэй, КНР*

E-mail: pozdneyak@kinetics.nsc.ru

Инициированные солнечным светом фотохимические реакции Fe(III)-карбоксилатных комплексов влияют на многие железо-зависимые биогеохимические процессы и отвечают за фотохимическую продукцию CO и CO₂ [1], поглощение кислорода [2] и генерацию активных соединений кислорода ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2) [3, 4] в природных водах. Активные соединения кислорода (АСК) могут существенным образом влиять на химический состав и окислительную способность природных вод, в частности обеспечивая окисление соединений серы и азота в атмосфере [5].

Считается, что первичным фотопроцессом в фотохимии Fe(III)-карбоксилатных комплексов является перенос электрона с образованием $\text{RCOO}\cdot$ радикала и иона Fe(II). $\text{RCOO}\cdot$ радикал быстро декарбоксилируется и образующийся вторичный радикал реагирует с кислородом и исходным комплексом. Появившийся в реакции с кислородом супероксид – радикал в присутствии ионов Fe(II) и Fe(III) запускает реакцию Фентона, приводящую к появлению АСК. Однако, этот механизм до сих пор основан исключительно на косвенных данных, полученных при изучении либо конечных продуктов фотолиза комплексов, либо продуктов взаимодействия предполагаемых радикалов с органическими ловушками.

В данной работе проведено исследование механизмов фотолиза ряда природных Fe(III)-карбоксилатных комплексов (с винной (ВК), пировиноградной (ПВК), щавелевой (ЩК) и лимонной (ЛК) кислотами) с использованием методов ВЭЖХ, стационарного и лазерного импульсного фотолиза (Nd:YAG лазер, 355 нм, 6 нс, XeCl лазер, 308 нм, 15 нс). Последний метод позволяет получать информацию о природе короткоживущих промежуточных продуктов и кинетике их исчезновения и является перспективным в определении механизма фотохимических превращений карбоксилатных комплексов Fe(III). Основной целью являлось проверка предполагаемого литературного механизма, определение квантовых выходов фотолиза исследуемых комплексов и $\cdot\text{OH}$ радикала, влияния параметров среды на фотоиндуцированное окисление модельных соединений.

Показано, что первичным фотохимическим процессом для комплексов Fe(III) с ВК, ЩК и ПВК при возбуждении в ПЗЛМ действительно является внутримолекулярный перенос электрона с лиганда на ион. Однако, только для комплекса Fe(III) с ВК было обнаружено образование Fe(II) и выход органического радикала в объем растворителя сразу после лазерного возбуждения. Для комплексов с ПВК и ЩК было обнаружено что основным первичным интермедиатом является долгоживущий комплекс Fe(II) с органическим радикалом в координационной сфере (радикальный комплекс). Определены основные спектрально-кинетические параметры (спектры поглощения, квантовые выходы, константы скорости реакций) обоих радикальных комплексов. Показано, что основным каналом гибели радикальных комплексов является диссоциация на Fe(II) и соответствующий органический радикал. Таким образом, существующий в литературе механизм фотолиза Fe(III)-карбоксилатных комплексов нуждается в существенном уточнении.

Определен квантовый выход $\bullet\text{OH}$ радикала ($\phi(\bullet\text{OH}) = 2 \times 10^{-2}$), возникающего при фотолизе комплекса Fe(III) с ПВК и исследована его зависимость от pH, температуры, концентрации Fe(III) и ПВК. Показано, что все перечисленные факторы сильно влияют на величину $\phi(\bullet\text{OH})$.

Найдены оптимальные значения pH и отношения Fe(III)/органическая кислота для фотодеградациии пестицида глифосата в присутствии комплексов Fe(III) с ЛК, ЩК и ПВК. Показано, что влияние pH связано с изменением связывания Fe(III) в комплекс с органической кислотой и изменением скорости продукции $\bullet\text{OH}$ радикала в реакции Фентона.

Представленные данные имеют несомненный экологический интерес, так как позволяют развивать представления о фотопроцессах в природных водах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 06-03-32110, 05-03-39007-ГФЕН, 06-03-90102-Мол, 08-03-00313) и международных интеграционных проектов СО РАН (грант 4.16).

Литература:

1. Y. Zuo, R.D. Jones // Wat. Res. 1997. V.31. P. 850.
2. C.J. Miles, P.L. Brezonik // Environ. Sci. Technol. 1981 V. 15. P. 1089.
3. Y. Zuo, J. Holdne // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 1014.
4. B.S. Faust, R.G. Zepp // Environ. Sci. Technol. 1993 V.27. P. 2517.
5. Y. Zuo, J. Hoigne // Science. 1993. V. 260. P. 71.

АРЕНСУЛЬФОНИЛИМИНЫ ПОЛИХЛОРАЛЬДЕГИДОВ В РЕАКЦИИ С АДАМАНТАНОМ

Попов А.В., Розенцвейг Г.Н., Розенцвейг И.Б.

Иркутский институт химии имени А.Е. Фаворского СО РАН

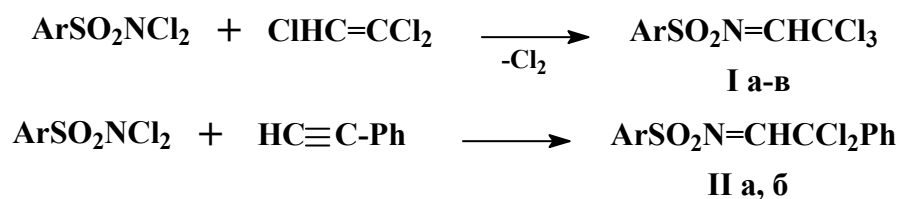
664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

E-mail: i_roz@irioch.irk.ru

Наличие в структуре N-сульфонилиминов полигалогенкарбонильных соединений мощных электроноакцепторных заместителей – сульфонильных и полигалогеналкильных, определяет высокую реакционную способность этих соединений при взаимодействии с диенами и диенофилами, а также с O-, N-, S-, P-, C-нуклеофилами, в том числе и такими, которые неактивны по отношению к другим амидоалкилирующим агентам. АзOMETиновые производные галогенкарбонильных соединений, и в том числе аренсульфонилимины полихлоральдегидов, с успехом используются в качестве, удобных, а часто и незаменимых строительных блоков при получении широких рядов азотсодержащих ациклических и циклических производных сульфонамидов, в том числе практически значимых [1,2].

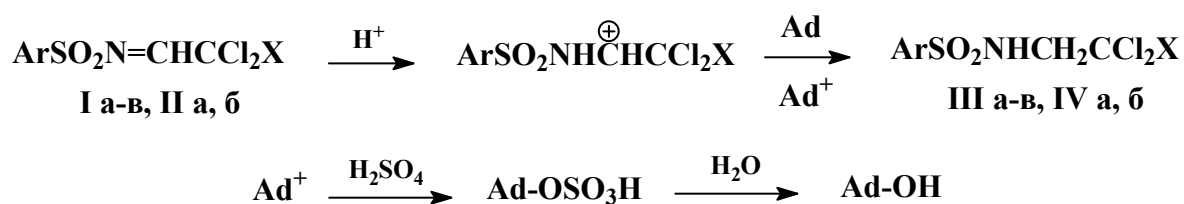
Продолжая систематически исследовать реакционную способность аренсульфонилиминов хлораля (Ia-в) и дихлорфенилуксусного альдегида (IIa,б), мы изучили взаимодействие этих активированных азOMETинов с адамантаном.

Имины (I, II) были синтезированы по ранее разработанным методам, основанным на использовании радикальных реакций N,N-дихлораминов аренсульфокислот с трихлорэтиленом или фенилацетиленом [1-4].



Ar = Ph (a), 4-ClC₆H₄ (б), 4-MeC₆H₄ (в).

Установлено, что при взаимодействии азOMETинов (I, II) с адамантаном в среде хлорорганических растворителей в присутствии олеума реализуется восстановление азOMETиновой группы, и конечными продуктами являются полихлорэтиламиды аренсульфокислот (III, IV). По-видимому, адамантан выступает в роли источника гидрид-ионов, восстанавливая имины (I, II), и образуя стабильный адамантильный катион, который далее преобразуется в адамантилсульфат и затем при обработке синтеза – в гидроксиадамантан.



I, III: X=Cl, Ar = Ph (а), 4-ClC₆H₄ (б), 4-MeC₆H₄ (в),
 II, IV: X=Ph, Ar = Ph (а), 4-ClC₆H₄ (б), 4-MeC₆H₄ (в).

Известно, что адамантан может являться донором гидрид-ионов при взаимодействии с представителями циклоалкенов, спиртов, кетонов [5, 6]. Однако подобное взаимодействие с азометиновыми производными галогенкарбонильных соединений ранее не было известно.

Строение соединений (III, IV) доказано спектральными методами. Для трихлорэтиламидов (III) наблюдается соответствие спектральных данных и температур плавления соответствующим физико-химическим характеристикам для данных амидов, приведенным ранее в работе [7].

Литература:

- [1] Левковская Г.Г., Дроздова Т.И., Розенцвейг И.Б., Мирскова А.Н. *Усп. хим.* 1999. **68**. 638.
- [2] Мирскова А.Н., Дроздова Т.И., Левковская Г.Г., Воронков М.Г. *Усп. хим.* 1989. **58**. 417.
- [3] Лабейш Н.Н., Порфирьева Ю.И., Петров А.А. *ЖОрХ.* 1985. **21**. 659.
- [4] Дроздова Т.И., Мирскова А.Н. *ЖОрХ.* 2001. **37**. 297.
- [5] Шокова Э.А., Клоп В.В. *Нефтехимия.* 1975. **15**. №1. 82.
- [6] Багрий Е.И. *Адамантаны.* М.: Наука. 1989.
- [7] Рыбакова Н.А., Доставалова В.И., Слепушкина А.А., Робас В.И., Фрейдлина Р.Х. *Изв. Акад. Наук СССР, Сер. Хим.* 1973, **22**, 359.

ВЛИЯНИЕ ОБЩЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕДИ В ПОЧВЕ НА СОДЕРЖАНИЕ ЕЁ ПОДВИЖНЫХ БИОДОСТУПНЫХ ФОРМ

Портнова А.В., Вольхин В.В.

Пермский государственный технический университет

г. Пермь, Комсомольский пр., 29

E-mail: annysky2002@mail.ru

Риски, состояние окружающей среды и здоровье населения зависят от подвижности и биодоступности микроэлементов. Ряд факторов при этом контролируют подвижность и доступность элементов: почвенные характеристики, климатические и биологические факторы. Для оценки загрязнения почвы тяжелыми металлами в последние десятилетия активно исследуется изменение состава почвенной микрофлоры.

Целью работы было сравнить изменение численности отдельных групп почвенных микроорганизмов при повышении содержания меди в почве. В задачи входило исследовать состояние ионов меди в почве, её подвижность, что имеет первостепенное значение при определении токсичного эффекта металла.

Для определения состояния ионов меди в почве осуществляли последовательную десорбцию ионов меди из частиц почвы с помощью следующих экстрагентов: 1) дистиллированной водой; 2) ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8; 3) 1 N раствором HNO_3 . При этом происходила десорбция соответственно: 1) водорастворимой, 2) экстрагируемой буферным раствором, 3) кислоторастворимой формы. Первые две формы нахождения меди в почве считаются подвижными и способны переходить в растения. Для определения биотоксичности почву, загрязненную растворами сульфата меди, инкубировали в контейнерах. Численность отдельных эколого-трофических групп микроорганизмов определяли методом разведения и посева на селективные агаризованные среды.

На основании статического эксперимента по взаимодействию почвы с водными растворами сульфата меди построена кривая сорбции, по которой можно судить о степени насыщения почвы ионами меди (Рис.1). Величина максимальной сорбции ионов меди, достигнутой в эксперименте, равна 42 мг/г (при значении концентрации металла в растворе 4,7 г/дм³).

Результаты опыта по определению состояния ионов меди в почве показали, что при увеличении общего содержания меди в почве растет доля наиболее токсичных - водорастворимых и экстрагируемых буферным раствором - форм металла, что согласуется с литературными данными (Рис.2).

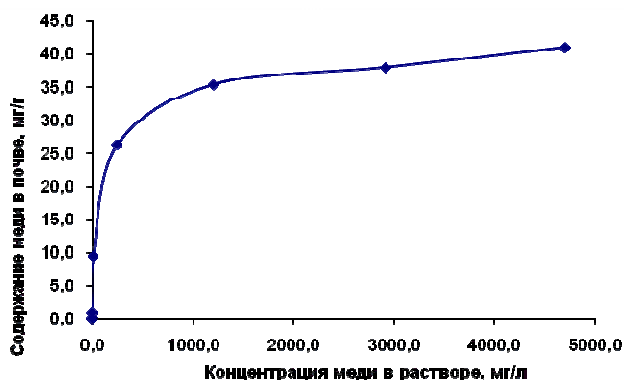


Рис. 1. Кривая сорбции почвой ионов меди Cu^{2+} из водного раствора

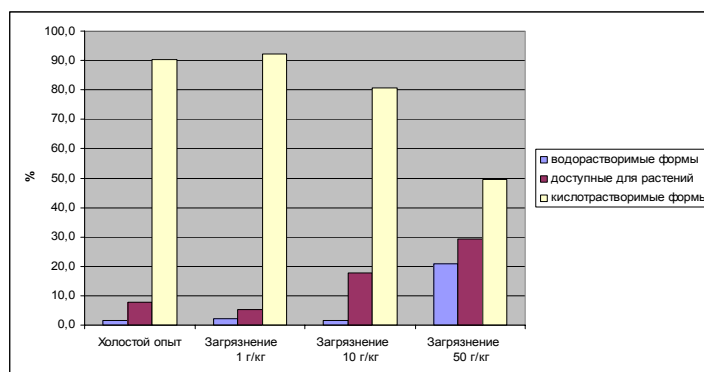


Рис. 2. Соотношение форм нахождения меди в почве при разных уровнях загрязнения

Изменение численности почвенных микроорганизмов, в общем, обратно коррелирует с увеличением содержания меди в почве, что говорит об ингибирующем эффекте металла (Табл.1). При увеличении концентрации меди в почве до 1 и 10 г/кг численность актиномицетов и бактерий, использующих минеральные формы азота, уменьшилась на 25 и 81%, азотфиксирующих бактерий – на 43 и 60%, микроскопических грибов – на 56 и 75% соответственно. При загрязнении почвы 50 г/кг численность микроорганизмов уменьшилась на порядок.

Таблица 1. Численность микроорганизмов в почве, на 1 г почвы.

Вариант образца почвы	Актиномицеты	Азотфикс. бактерии	Микроскоп. грибы
Контроль ($Cu^{2+} < 1$ мг/кг почвы)	$9,8 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^5$	$4,1 \cdot 10^5$
Загрязнение 1 г Cu^{2+} /кг почвы	$7,4 \cdot 10^5$	$2,1 \cdot 10^5$	$1,9 \cdot 10^5$
Загрязнение 10 г Cu^{2+} /кг почвы	$1,9 \cdot 10^5$	$1,2 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^5$
Загрязнение 50 г Cu^{2+} /кг почвы	$5,0 \cdot 10^4$	$8,0 \cdot 10^4$	$3,0 \cdot 10^4$

Таким образом, показано, что увеличение содержания ионов меди (II) в почве положительно коррелирует с концентрацией подвижных форм меди в почвенном растворе. Биотоксичность загрязненных медью почв подтверждается значительным снижением

численности выбранных групп микроорганизмов, что может быть использовано в биомониторинге почв.

ДОБАВКИ К КАТАЛИЗАТОРАМ КРЕКИНГА ДЛЯ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ В БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ

Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

Состав и качество топлив, особенно бензина, являются объектом регулирования со стороны правительств большинства стран мира с целью снижения вредных выбросов с отработавшими газами автотранспорта. По мере достижения требования спецификаций нефтепереработчики внедряют новейшие достижения в технологии снижения уровня серы в бензине, стремясь при этом к минимизации капитальных затрат.

Как известно на НПЗ, производящим значительное количество бензина, на долю ККФ (Каталитического Крекинга Флюида) приходится $\approx 40\%$ всего выпускаемого бензина и более 90% соединений серы в бензине НПЗ, т.е. снижение содержание серы в бензине, в первую очередь требует удаления серы либо из бензина ККФ, либо из сырья для установки ККФ.

Предлагаемый в работе способ удаления сернистых соединений заключается в создании новых типов катализаторов или добавок к ним, участвующих в процессе ККФ селективно активных в отношении сераорганических соединений. При этом сера из бензиновой фракции переводится в газовую (сероводород, низшие алкилмеркаптаны), откуда может удаляться МЭА очисткой. Данный способ требует значительно меньших первичных затрат по сравнению, например, с широко распространённым способом гидроочистки готового продукта (бензина) и при этом не происходит снижения октанового числа готового бензина за счет гидрирования непредельных соединений. При использовании описываемых добавок удастся снизить содержание серы в бензине ККФ на 20 – 50%.

Сырьём каталитического крекинга могут служить нефтепродукты различной природы и фракционного состава: керосиновые и тяжёлые дистилляты прямой перегонки нефти, дистилляты от деасфальтизации мазутов и гудронов, керосино-газойлевые фракции коксования нефтяных остатков, полупродукты масляного производства и, наконец, нефти и мазуты без предварительного удаления из них смолистых веществ.

Содержание сернистых соединений в вакуумных дистиллятах колеблется от 0,1% (масс.) для малосернистых нефтей до 3,7% (масс.) для высокосернистых, типа арланской.

Около 60% серы в бензине ККФ составляют тиофены и их алкилпроизводные, остальные 40% – это меркаптаны, сульфиды (в т.ч. циклические – в основном производные тетрагидротиофена) и бисульфиды; в сырье ККФ – меркаптановые соединения с заместителем с большим числом углеродных атомов, бензотиофены и дибензотиофены.

Очевидно, что в условиях ККФ при наличии большого числа кислотных центров такие классы сераорганических соединений как меркаптаны, нециклические сульфиды, бисульфиды легко превращаются в сероводород и соответствующий олефин, а наиболее трудноудаляемыми классами является тиофены и бензтиофены.

В качестве добавок предлагается использование оксида алюминия активированного соединениями циркония.

В работе показано влияние различных способов нанесения предшественника активного компонента добавки, количества активного компонента в добавке на остаточное содержание серы в бензиновой фракции ККФ.

Предшественники активного компонента добавки (соединения циркония) наносились следующими методами: пропитки по влагеёмкости, смешением, осаждением, сорбцией.

В качестве сырья использовалась керосиногазойлевая фракция с добавкой $\approx 1\%$ серы из различных классов сераорганических соединений. В ходе проведения испытаний применялись следующие соединения ди-*n*-бутилсульфид, 2-метилтиофен, бензтиофен.

Испытания полученных добавок проводились по методике, описанной в ОСТ 38.01161-78. В процессе испытаний синтезированные добавки смешивались с равновесным катализатором марки «ЛЮКС» в количестве 10% от массы катализатора. При этом определялся выход бензиновой фракции, количество кокса и содержание серы в жидких продуктах (катализат, бензин н.к. – 200 °С).

Показано, что наименьшее остаточное содержание серы соответствует образцу, приготовленному методом пропитки носителя по влагеёмкости.

Подтверждены данные о различной устойчивости сераорганических соединений в условиях каталитического крекинга. Так наименьшее содержание серы в бензине наблюдалось при использовании ди-*n*-бутилсульфида в качестве исходного соединения серы, а наибольшее – бензтиофена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕНИТРАЦИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ НА ЦЕОЛИТАХ

Примиска С., Kliche S.¹

Национальный технический университет Украины «КПИ»

E-mail: primiska@rambler.ru

¹*Dresden University of Technology, Germany*

E-mail: stephanie.klicher@chemie.tu-dresden.de

Среди основных загрязнителей атмосферы лидирующее место занимают автотранспорт (73%), объекты энергетики и промышленные предприятия. Спектр выбросов в воздушный бассейн включает в основном оксиды углерода (55%), диоксид серы (11%), оксиды азота (10%), углеводороды (18,5%). Среди них оксиды азота NO_x (NO и NO_2) – одни из наиболее опасных загрязнителей атмосферного воздуха. ПДК (предельная допустимая концентрация) оксидов азота в перерасчете на NO_2 мг/м^3 для приземного шара атмосферы – $0,086 \text{ мг/м}^3$.

В настоящее время в практике очень широко используются технологические методы снижения выхода оксидов азота из топочных устройств. Одним из перспективных направлений в очистке дымовых газов являются сорбционные методы, основанные на поглощении оксидов азота различными сорбентами. Наиболее приемлемыми в данном случае можно рассматривать синтетические цеолиты, которые обладают очень развитой внутренней поверхностью и способны выборочно адсорбировать многие вредные компоненты из газовой смеси [1].

Экспериментальное исследование процесса адсорбции-десорбции оксидов азота производилось на синтетических цеолитах двух типов 13X, LiLSX (Süd Chemie) в изотермических условиях, при концентрации оксидов азота в потоке 5%. В процессе экспериментирования исследовалось влияние на процесс адсорбции-десорбции таких параметров, как масса адсорбента, высота насадки, расход газа, температура. Было выявлено, что наиболее значимо на процесс адсорбции-десорбции влияют температура и расход газа. Следовательно, основную часть экспериментов было проведено для изучения влияния на процесс адсорбции/десорбции изменения температуры (25, 30...50°C) и расхода газа (5, 10, 15 л/час). На основе данных полученных, в результате проведения экспериментов построены характеристические кривые зависимости концентрации оксидов азота на выходе с адсорбера со временем.

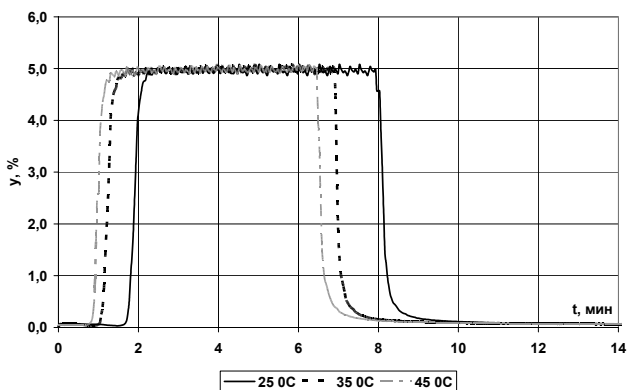


Рис.1. Зависимость изменения концентрации оксидов азота на выходе с адсорбера при изменении температуры на 13X цеолите.

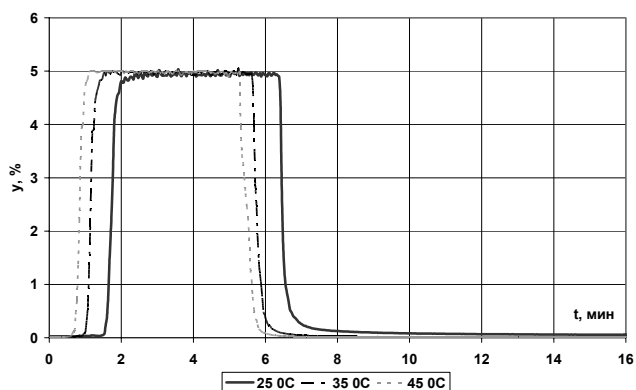


Рис.2. Зависимость изменения концентрации оксидов азота на выходе с адсорбера при изменении температуры на LiLSX цеолите.

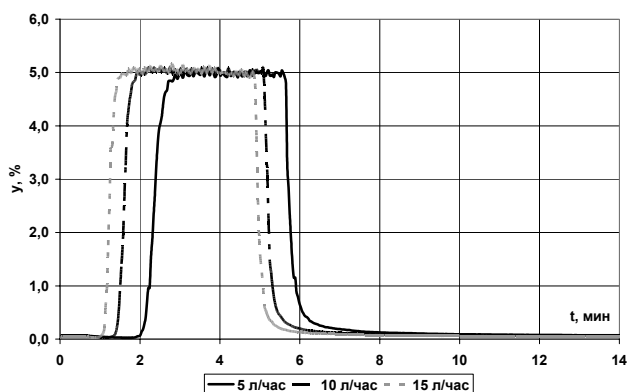


Рис.3. Зависимость изменения концентрации оксидов азота на выходе с адсорбера при изменении расхода газа на 13X цеолите.

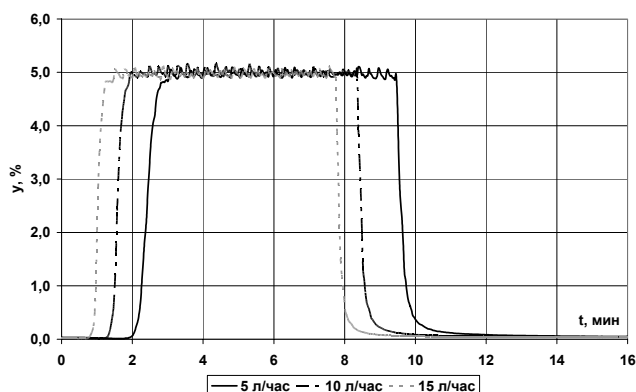


Рис.4. Зависимость изменения концентрации оксидов азота на выходе с адсорбера при изменении расхода газа на LiLSX цеолите.

Как видно с рисунков 1-4 увеличение температуры и расхода газа приводит к ускорению процесса адсорбции-десорбции (уменьшения время насыщения) и росту пика концентрации выше. Полученные данные, в результате экспериментирования подтверждают теоретически сведения о процессе адсорбции-десорбции оксидов азота на цеолитах. Изотерма адсорбции имеет прямоугольную форму, в целлитах адсорбционное поле распространяется на весь свободный внутренний объем. Размеры микропор составляют всего несколько молекулярных диаметров, в результате чего потенциальные поля противоположных стенок перекрываются.

Литература:

1. Примиська С.О., Статюха Г.О., Безносик Ю.О., Решетіловський В.П. Комп'ютерне моделювання адсорбційних процесів очистки газів від оксидів азоту на цеолітах // Наукові Вісті НТУУ "КПІ". – 2007. - №3(53). – С. 144-149.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Приходько С.А., Адонин Н.Ю., Пармон В.Н.

Институт Катализа им. Борескова СО РАН,

630090, г. Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 5

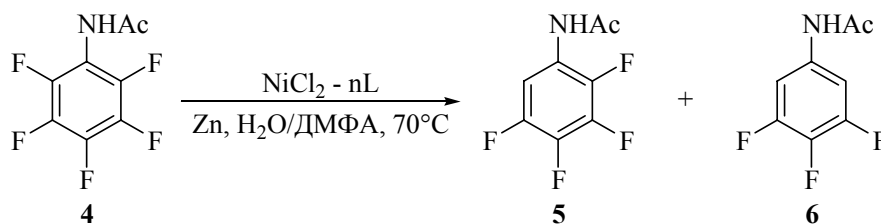
E-mail: seryoga151084@ngs.ru

Частично фторированные ароматические амины, в частности, 2,3,4,5-тетрафторанилин (**1**) и 3,4,5-трифторанилин (**2**), представляют интерес в качестве полупродуктов в синтезе фторированных гетероциклических соединений, проявляющих широкий спектр биологической активности [1]. Высокая стоимость таких аминов, обусловленная сложностью их получения, ограничивает не только прикладные, но и поисковые работы с их использованием. В связи с этим разработка новых методов синтеза таких аминов является актуальной задачей.

Ранее было показано [2], что пентафторбензойная кислота подвергается селективному орто-гидродефторированию под действием восстановительной каталитической системы $\text{NiCl}_2 - 2,2'$ -бипиридил (Bpy) или 1,10-фенантролин (Phen) – Zn в водном ДМФА. Целью настоящей работы было исследование возможности применения данной восстановительной системы для гидродефторирования пентафторанилина (**3**) и его производных с целью селективного получения частично фторированных аминов **1** и **2**.

Предварительные эксперименты показали, что пентафторанилин **3** не реагирует с цинком в водном ДМФА при 70°C, как в отсутствие, так и в присутствии комплексов никеля с Bpy или Phen. Реакционная способность пентафторацетанилида (**4**), легко образующегося при ацилировании анилина **3** уксусным ангидридом, существенно отличается от реакционной способности **3**. Соединение **4** подвергается гидродефторированию под действием цинка в присутствии каталитических количеств (5 мол. % по отношению к субстрату) комплексных соединений никеля, генерируемых *in situ* из хлорида никеля и эквимольных количеств Bpy или Phen, причем гидрогенолизу подвергаются исключительно C–F связи в орто-положениях

к группе NHCOCH_3 , что приводит к образованию смеси 2,3,4,5-тетрафторацетанилида (**5**) и 3,4,5-трифторацетанилида (**6**):



L = Bpy или Phen, n = 1 - 3

Степень конверсии субстрата **4**, а также соотношение образующихся ацетанилидов **5** и **6** зависят от состава каталитического комплекса. Комплексы никеля, полученные из эквивалентных количеств NiCl_2 и лиганда (Bpy или Phen) показали невысокую каталитическую активность в реакциях гидродефторирования. В обоих случаях не удалось достичь полной конверсии субстрата **4** в течение 5 часов. Единственным продуктом реакции при этом является ацетанилид **5**. Активность соответствующего 2,2'-бипиридильного комплекса почти в два раза ниже таковой для $\text{NiCl}_2\text{-Phen}$.

Увеличение количества лигандов ведет к существенному повышению каталитической активности никелевых комплексов. Так, в присутствии $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Bpy}$ через 4 часа было зафиксировано исчезновение исходного соединения **4**. Среди продуктов реакции, помимо ацетанилида **5**, наблюдается образование 3,4,5-трифторацетанилида **6** – продукта орто-гидродефторирования соединения **5**. В аналогичных условиях комплекс $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{Phen}$ демонстрирует более низкую активность: за 4 часа достигается только 97 % конверсия **4**, а основным продуктом реакции является соединение **5**. Увеличение продолжительности реакции до 6 часов практически не влияет как на конверсию **4**, так и на соотношение продуктов гидродефторирования.

Еще большую активность демонстрируют комплексы никеля с тремя лигандами. Как для комплексов с 2,2'-бипиридилем, так и 1,10-фенантролином в течение 4 часов наблюдается полная конверсия субстрата **4**. Среди продуктов реакции в первом случае превалирует соединение **6**. Комплекс $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{Phen}$ в этих условиях демонстрирует более низкую активность по сравнению с аналогичным комплексом $\text{NiCl}_2 \cdot 3\text{Bpy}$: через 4 часа продукт **5** (69%) все еще преобладает над **6** (31%). Увеличение времени реакции в случае комплекса никеля с 1,10-фенантролином до 6 часов заметно не влияет на долю продукта **6** в реакционной смеси.

Полученные вышеописанными способами смеси фторированных ацетанилидов подвергались щелочному гидролизу с последующей отгонкой фторированных анилинов с водяным паром. Учитывая разности температур кипения фторанилинов **3** и **1** (153°C и $78^\circ\text{C}/13$ мм. рт. ст./ $200^\circ\text{C}/760$ мм. рт. ст.), соответственно), можно предположить, что данные

анилины могут быть выделены в виде индивидуальных соединений ректификацией соответствующих реакционных смесей, а 3,4,5-трифторанилин **2** может быть выделен последующей перегонкой кубового остатка с водяным паром.

Литература:

- [1] J.H. Pathon and D.S. Reeves, *Drugs*, 1988, **36**, 193-228.
- [2] N.Y. Adonin and V.F. Starichenko, *J. Fluorine Chem.*, 2000, **101**, 65-67.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ОКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ III – VIII ГРУПП НА ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Протасова О.В., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

Россия, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: protasova@ihcp1.oscsbras.ru

Каталитическая олигомеризация этилена является известным вариантом получения компонентов моторных топлив. В последнее время актуальность этого процесса возрастает в связи с разработкой новых способов получения этилена, в частности из природного газа. В результате олигомеризация этилена становится одной из важных ступеней в концепциях технологий «газ в жидкость». В качестве катализаторов олигомеризации этилена в компоненты бензиновых и дизельных фракций наиболее часто применяются системы на основе цеолитов. Перспективным катализатором этого процесса считается и сульфатированный диоксид циркония (SZ), известный своей очень высокой активностью в различных кислотно-контролируемых превращениях углеводородов. В рамках данной работы предпринята попытка улучшения свойств SZ как катализатора олигомеризации этилена за счет использования добавок в виде оксидов алюминия, железа, марганца, молибдена, вольфрама, платины, рения и никеля (см. табл. 1).

SZ получали путем обработки гидроксида циркония серной кислотой с последующим прокаливанием при 650°C. SZ с добавкой оксида алюминия получали аналогично, используя в качестве исходного материала соосажденные гидроксиды циркония и алюминия.

Таблица 1. Свойства синтезированных катализаторов.

Катализатор	Содержание, %мас									S _{уд.} , м ² /г	Фазовый состав
	SO ₄ ²⁻	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MoO ₃	WO ₃	PtO ₂	Re ₂ O ₃	NiO		
SZ	9,6	0								164,5	T
SZA	10,2	2,2								151,5	T
FeSZA	9,7	2,2	3,7							166,6	C
MnSZA	9,7	2,2		3,3						111,4	C
MoSZA	7,7	1,8			23,2					81,9	T
WSZA	7,8	1,8				21,7				130,9	T
PtSZA	9,8	2,3					0,4			135,0	T
ReSZA	9,8	2,3						0,8		144,8	T
NiSZA	9,8	2,3							2,6	140,5	T
NiReSZA	9,8	2,3						0,8	2,5	161,6	T

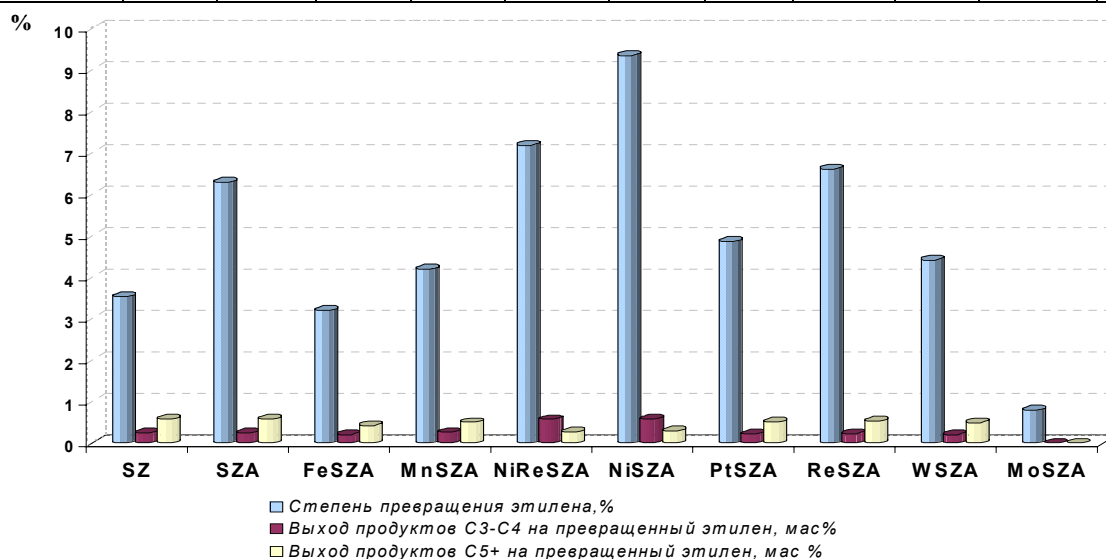


Рис. 1. Результаты испытаний катализаторов в процессе олигомеризации этилена.

Для введения оксидов железа и марганца применяли соответствующие нитратные соли, растворами которых обрабатывали сульфатированные гидроксиды циркония и алюминия. Остальные модификаторы вводились путем пропитки сульфатированного цирконоалюмооксидного носителя растворами-предшественниками с последующей сушкой и повторным прокаливанием. В результате были получены мезопористые системы с удельной поверхностью от 81,9 до 166,6 м²/г в фазовом составе которых доминировали модификации тетрагонального (Т) или кубического (С) диоксида циркония.

Каталитические свойства образцов изучали в проточных условиях с использованием в качестве сырья смеси метан-этилен (мольное отношение 1 : 1) при температуре 200°С, массовой скорости подачи этилена 0,5 ч⁻¹ и давлении близком к атмосферному. Как видно из данных, представленных на рис. 1, модифицирование оксидом алюминия (SZA) приводит к увеличению степени превращения этилена в 1.7 раза, что может быть связано с увеличением

числа и силы кислотных центров данного катализатора. Введение в состав катализатора SZA оксидов марганца, платины, вольфрама приводит к снижению его активности до уровня, близкого к уровню не модифицированного SZ. Присутствие оксидов железа и молибдена еще более негативно сказывается на активности SZA. Улучшение каталитических свойств системы SZA может обеспечиваться дополнительным введением в ее состав оксидов рения и никеля. В последнем случае по сравнению с SZ степень превращения этилена повышается в 2.4 раза. Эффект добавки оксида никеля связывается с дополнительной активацией этилена на катионах никеля за счет образования π -комплекса. Таким образом, показана возможность повышения каталитической активности SZ в процессе олигомеризации этилена за счет его последовательного модифицирования оксидами алюминия и никеля.

ПРОГНОЗ И ЭКСПЕРИМЕНТ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ

$\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$

Разумкова И.А., Кириченко А.А.

Тюменский государственный университет,

г. Тюмень, ул. Семакова, 10

E-mail: razumkova@list.ru

Простые и сложные сульфиды РЗЭ проявляют широкий диапазон свойств. На их основе созданы оптические, термоэлектрические, тензометрические материалы. Сульфид меди Cu_2S обладает полупроводниковыми свойствами, использовался в качестве р-ветви солнечных элементов, перспективен как компонент р – ветви термоэлектрических элементов [1]. Фазовые диаграммы данных систем послужат теоретической базой новых открытий.

Скандий Sc ($3d^14s^2$) является электронным аналогом ряда РЗЭ и располагается в соответствии с ионным радиусом $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0.0730$ нм после лютеция $r_{\text{Lu}^{3+}} = 0.0848$ нм [2]. Можно предположить, что диаграмма состояния системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ будет подобна системам $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Ln}_2\text{S}_3$.

Цель работы состоит в изучение методами физико-химического анализа фазовых превращений в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$.

Математически спрогнозирована и экспериментально изучена фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$. В спрогнозированной фазовой диаграмме выделены следующие группы фазовых равновесий: образование двух соединений CuScS_2 и Cu_3ScS_3 , характеризующиеся полиморфизмом.

Экспериментально построенная фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ представляет новый тип фазовых равновесий в ряду систем РЗЭ. В результате протекания в системе $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$ сложных химических взаимодействий происходит образование двух сложных сульфидов составов CuScS_2 и фазы структуры типа шпинели CuSc_3S_5 . Образование соединения состава Cu_3ScS_3 не зафиксировано во всем исследованном интервале температур (от 300 К).

Соединение CuScS_2 кристаллизуется в гексагональной структуре пространственной группы P3m1 с параметрами элементарной ячейки: $a = 0.3734$, $c = 0.6102$ нм, рентгенографическая плотность составляет $\rho_{\text{рент.}} = 3.8893$ г/см³, плавится без разложения при 1900 К, и не имеет полиморфных модификаций. Усредненное значение микроструктуры принято равным $H = 4300$ МПа.

В результате замещения части атомов меди атомами скандия образуется фаза структуры типа шпинели состава CuSc_3S_5 , которая была обнаружена впервые. Структура соединения определена в рамках программы Inorganic Crystal Structure Database, 2002. Соединение CuSc_3S_5 следует отнести к структуре типа A_4X_5 . Полученная дифрактограмма CuSc_3S_5 по своей природе близка дифрактограмме соединения FeSc_2S_4 . Методом сравнения положения основных рефлексов и их интенсивностей установлено, что соединение CuSc_3S_5 имеет СТ MgAl_2O_4 и идентифицировано в кубической сингонии пр. гр. Fd3m . Рассчитанный параметр э.я. принят равным $a = 1.0481$ нм. Выявленная рентгенографическая плотность составляет $\rho_{\text{рент.}} = 1.5140$ г/см³. Соединение CuSc_3S_5 плавится по перитектической реакции, что следует из микроструктуры образцов, при температуре около 1600 К.

На основе исходных и образующихся сульфидов определены области твердых растворов. По данным МСА установлены составы эвтектических смесей.

Экспериментально построена фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{Sc}_2\text{S}_3$. В системе зафиксировано образование соединений составов CuScS_2 и CuSc_3S_5 , установлен характер плавления фаз, определены граница растворимости, координаты эвтектических смесей.

Литература:

- [1] Астахов О. П. // Неорган. материалы. 1975. 11. С. 1506 - 1507.
- [2] Shannon R.D. // Acta Cryst, 1976. 32. P. 751.

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА НА ОСНОВЕ СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Микенин П.Е., Рожков К.В., Загоруйко А.Н., Паукштис Е.А., Бальжинимаяев Б.С.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,

630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5

E-mail: mikenin@catalysis.ru

В связи с бурно развивающейся индустрией полимерных материалов (полиолефины, синтетические каучуки, полистирол и др.) на мировом и отечественном рынках в настоящее время наблюдается стремительный и стабильный рост спроса на соответствующие мономеры (легкие олефины – этилен и пропилен, бутадиен, изопрен, стирол). В области производства олефинов (этилен и пропилен) и диолефинов (дивинил, изопрен) центральной проблемой является эффективная очистка товарных мономеров от примесей непредельных углеводородов ацетиленового ряда, концентрация которых в товарном продукте является ключевым критерием оценки качества продукции. Существующие в настоящее время промышленные отечественные катализаторы характеризуются либо низкой эффективностью (недостаточная селективность гидрирования ацетиленов, образование парафинов и побочных олигомеров – «зеленого масла», малый межрегенерационный пробег и малый срок службы в целом), либо неприемлемо высокой стоимостью, обусловленной высоким содержанием благородных металлов, в частности, палладия (до 2% масс.). При очистке дивинила для удаления винилацетилена также применяются процессы экстрактивной ректификации, характеризующиеся весьма высокими капитальными и энергетическими затратами, а также потерями дивинила в ходе экстрактивной ректификации.

Качественный технологический прорыв в этой области может быть достигнут за счет применения нового поколения высокоэффективных катализаторов на основе стекловолокнистых материалов (СВК), разработанных в Институте катализа СО РАН [1-4]. Эти катализаторы характеризуются оригинальной геометрической структурой, позволяющей создавать каталитические реактора принципиально новых конструкций, высокой механической прочностью, улучшенными тепло- и массопереносом. Важным достоинством СВК является весьма низкое содержание благородных металлов (0.01-0.02% вес.), что обуславливает их невысокую стоимость. В СВК платина и палладий в катализаторе находится в высокодисперсной форме, целенаправленно структурированной на наноразмерном уровне, что обеспечивает существенное повышение активности и

селективности катализатора (в традиционных катализаторах создание этой формы платины и палладия практически невозможно).

В докладе представлены результаты предварительных лабораторных исследований катализаторов на основе стекловолокнистых материалов, показавшие их уникальные каталитические свойства для химических реакций селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов. Особенно ценным результатом является высокая селективность гидрирования винилацетилена, позволяющая не только предотвратить потери дивинила, но также и получить дополнительный прирост производства дивинила как продукта селективного гидрирования винилацетилена.

Литература:

1. Л.Г. Симонова, В.В. Барелко, А.В. Токтарев, В.И. Зайковский, В.И. Бухтияров, В.В.Каичев, Б.С.Бальжинимаев. Кинетика и катализ, 2001, т.42, N 6, с. 917-927.
2. B.S. Bal'zhinimaev, L.G. Simonova, V.V. Barelko, A.V. Toktarev, V.I. Zaikovskii and V.A. Chumachenko. Chemical Engineering Journal, 2003, v.91, No 2-3, p.181-185.
3. А.Н. Загоруйко, Б.С. Бальжинимаев. Стекловолоконные катализаторы для решения проблем защиты окружающей среды и ресурсосберегающего природопользования. Тезисы докладов Всероссийской конференции с международным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта», Санкт-Петербург, 11-14 декабря 2007 г., с.25.
4. Патент на полезную модель РФ №66976, приоритет 12.04.2007, опубл.10.10.2007.

ПРОИЗВОДСТВО БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА И СТИРОЛА НА Мо- И Zn-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сарсенова Р.О.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского.

ул. Д.Кунаева, 142, Алматы, 050010, Республика Казахстан

E-mail: tungatarova58@mail.ru

В последние годы активно развиваются работы в области окислительного и неокислительного превращения метана природного газа в ароматические углеводороды. Большой интерес вызывают исследования реакции дегидроароматизации, которые

проводятся в Китае, Японии, России и США /1-4/. Настоящее исследование посвящено окислительному и неокислительному превращению метана до бензола, толуола и стирола на катализаторах, модифицированных ионами переходных металлов и гетерополисиодинениями, являющемуся перспективным способом утилизации природного газа в ценные химические продукты.

Исследовано влияние введения Mo, Zn, Mg и соответствующих солей кремнемолибденовой гетерополикислоты в цеолитную матрицу и состава полученного катализатора на выход ароматических углеводородов. Катализаторы готовились пропиткой водными растворами солей или гетерополисиодинений соответствующих металлов ZSM-5 (Si/Al=80), ZSM-5, модифицированного природными глинами различного состава, либо алюмосиликата, подвергались сушке при 250°C в течение 2 ч и прокалке при 500°C 5 ч. Эксперименты проводились в проточной установке в интервале температур 600-750°C, $W=6000-7840 \text{ ч}^{-1}$ и атмосферном давлении. Исходные вещества и продукты реакции анализировались на хроматографе Кристалл-5000.1 с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке длиной 60м и диаметром 0,32 мм, заполненной сорбентом CP-Wax 52CB и с детектором по теплопроводности на колонке с NaX длиной 3м и диаметром 0,25 мм. Методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота были определены удельная поверхность и пористость катализаторов.

Установлено, что выход бензола составляет 7,3% ($S_{C_6H_6} = 60\%$) при $W=7840 \text{ ч}^{-1}$, $CH_4:O_2=2,2:1$, $T=750^\circ C$ на 0,7% $H_4SiMo_{12}O_{40}/AlSi$. Выход C_6H_6 уменьшался при увеличении содержания активной фазы на носителе. Замещение протона на Zn, Mg или Cs оказывало значительное влияние на активность и селективность процесса. На катализаторе $Zn_nSiMo_{12}O_{40}/AlSi$ получен выход 7,8% при 69%-ой селективности. В результате варьирования объемных скоростей и добавок паров воды в реакционную смесь установлено, что в отсутствие водяного пара процесс протекает более эффективно. Исследовано влияние соотношения $CH_4:O_2$ в исходной реакционной смеси на выход C_6H_6 и конверсию CH_4 на $Zn_nSiMo_{12}O_{40}/AlSi$ при $W=7840 \text{ ч}^{-1}$. Самые высокие результаты получены при соотношении $CH_4:O_2=2,2:1$. Увеличение содержания CH_4 в реакционной смеси ухудшало все характеристики процесса. Исследование конверсии CH_4 на Mo-, Mg-, Zn-нанесенных на ZSM-5 катализаторах было проведено в неокислительных условиях. Mo-и Zn катализаторы показали более оптимальные результаты (выход = 8,3-8,5% и селективность = 44,5-53,8%). На катализаторе, нанесенном на ZSM-5, а также на ZSM-5, модифицированном красной и белой глинами, были получены толуол, стирол и бензол. Результаты представлены на рисунке 1.

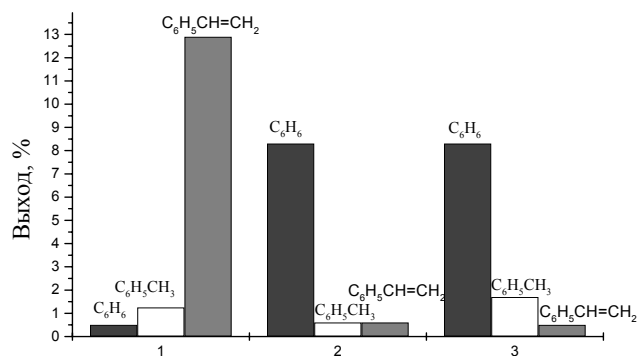


Рис. 1. Влияние состава носителя на выход (%) и соотношение продуктов ароматизации CH_4 при $700^\circ C$. $CH_4:Ar=4:1$, $W=6000ч^{-1}$.

1 - 6%Mo/ZSM-5+красная глина (1:1), 2 - 6%Mo/ZSM-5+белая глина (1:1), 3 - 6%Mo/ZSM-5.

Показано, что состав носителя существенно влияет на свойства катализаторов. Модификация катализатора природными глинами различного состава изменяла соотношение ароматических углеводородов в продуктах. Например, модификация красной глиной, имеющей структуру каолинита с добавками гематита, способствовала синтезу стирола и толуола. Таким образом, в процессе окислительного и неокислительного превращения CH_4 получено 7-8% бензола, до 2% толуола и 13% стирола.

Литература:

1. Н. Liu, W. Shen, X. Вао, and Y. Xu, Chin. J. Catal., 2005, V.26, 832-834.
2. Восмерилов А.В., Ечевский Г.В., Коробицына Л.Л. и др. Кинетика и катализ. 2007. Т.48. №3. с. 432-437.
3. Миначев Х.М., Харламов В.В. Окислительно-восстановительный катализ на цеолитах. М.: Наука, 1990. с. 150.
4. Qiu P., Lunsford J.H., Rosynek M.P. Catalysis Letters. 1997. V.48. P.11-15.

СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛОВ НА УГЛЕРОДНЫХ И ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

Селезнев А.С., Еранкин С.В., Меньшиков С.Ю., Хохлов С.Л., Петров Л.А.

Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН

E-mail: kox@ios.uran.ru

Известно, что абгазы при парофазном окислительном дегидрировании спиртов в производстве карбонильных соединений содержат значительное количество водорода, например, при каталитическом дегидрировании этиленгликоля в глиоксаль [1]. В целях безопасности производства целесообразно осуществить мероприятия по контролируемому каталитическому окислению на металлических или оксидных катализаторах. При этом большое значение на каталитическую активность оказывает, как природа металла, так и носителя, желательно, с высокой удельной поверхностью. Катализатор, содержащий NiO готовили пропиткой древесного окисленного угля (статическая обменная емкость по никелю 6,2 мг/г угля) солью никеля, взятой в избытке, в водном растворе, с последующим удалением избытка раствора. Далее сушили полученный образец до постоянного веса и прокаливали в течение двух часов без доступа воздуха.

Установлено, что данный образец в первом каталитическом цикле при достижении температуры в реакторе 350°C позволил снизить концентрацию водорода на выходе из реактора с 6, 44% (при 20°C) до 0%. При этом концентрация кислорода на выходе из реактора понизилась с 4,77% (при 20°C) до 0% (при 335°C). Более подходящим для окисления технологических горючих газов оказался другой катализатор на угле, содержащий 2% Pd. На данном катализаторе нам удалось снизить концентрацию водорода до 0% уже при 160°C. Образец катализатора был протестирован на приборе BI-SORBchemo2, предназначенном для экспериментальных определений удельной поверхности и размеров частиц металлов, нанесенных в высокодисперсном виде на твердые носители.

В приборе BI-SORBchemo2 определена удельная активная поверхность нанесенного металла.

Результаты анализа образца катализатора следующие:

Дисперсность (D): 8,1%, размер частиц (d_{VA}): 13,746 нм, удельная активная поверхность $S_{уд\text{ акт}}$: 36,31 м²/г

Удельная поверхность носителя определялась с помощью многоточечного метода БЭТ на приборе «СОРБИ N.4.1» и составила 890±15 м²/г. Удельная поверхность катализатора для образца Pd/C составила 784,43 м²/г.

Стабильность катализатора контролировали сравнением ИК - спектров образцов до и после катализа. При длительной работе существенных изменений не обнаружено, за исключением исчезновения небольшого пика в области 1070 см^{-1} . В данных условиях катализатор может эксплуатироваться продолжительное время.

Работы проводятся при поддержке гранта РФФИ № 05-08-33351-а.

Литература:

[1] Хохлов С.Л., Петров Л.А. и др. Положительное решение заявки № 2006114240/04.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Бердникова П.В., Тузиков Ф.В., Селиванова Н.В., Тузикова Н.А., Пай З.П.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского Отделения РАН,
Российская Федерация, 630090, Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 5
Fax: +7(383) 330 80 56, E-mail: polina@catalysis.ru*

Окислительный катализ является одной из областей химии, в которой комплексные соединения переходных металлов имеют широкий круг применения. Использование каталитических свойств металлокомплексных соединений имеет особое значение при проведении жидкофазных реакций в двухфазных системах.

Известно, что для окисления различных органических субстратов – олефинов, спиртов, ароматических углеводородов используют пероксокомплексы вольфрама $PW_xO_y^{z-}$, образующиеся в системах $H_2O_2 - H_3PO_4 - Na_2WO_4$ и $H_3PW_{12}O_{40} - H_2O_2$ [1]. При осуществлении синтеза катализатора в условиях *in situ* происходит образование смеси пероксополиоксометаллатов (ППОМ) – $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$, $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$, $\{HPO_4[WO(O_2)_2]_2\}^{2-}$ [2]. Было показано, что наибольшую каталитическую активность проявляет ППОМ тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфат (3-) – $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$.

В наших исследованиях ряд катализаторов на основе эффективного вышеуказанного аниона в сочетании с катализаторами межфазного переноса – четвертичными аммониевыми катионами [3] был синтезирован и охарактеризован с помощью методов ИК-, КР-спектроскопии и МУРР. Исследования этих металлокомплексов с привлечением метода малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) были проведены впервые. Первичные исследования каталитических систем с помощью метода МУРР показали, что исследуемые

образцы катализаторов $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ и $[\text{MeN}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3]_3\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}$ представляют собой совокупности частиц (неоднородностей электронной плотности) размером от 2 до 9 Å (по радиусу). Как видно из рис. 1, комплекс **А** близок к монодисперсному, а комплекс **Б** представляет собой бинарную смесь двух фракций. Обнаруженные отличия, наиболее вероятно, связаны с различной природой катализаторов межфазного переноса $[(n\text{-Bu})_4\text{N}]^+$ (ТБА) и $[\text{MeN}(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3]^+$ (МТО), используемых в качестве предшественников.

Данные каталитические системы были протестированы в реакциях двухфазного (органическая фаза – водная фаза) окисления пероксидом водорода различных органических субстратов, таких как линейные и циклические олефины (октен-1, циклогексен, циклооктен) и ненасыщенные жирные кислоты (олеиновая и рицинолевая кислоты). Катализаторы проявили активность как в реакциях эпоксирирования этих субстратов, так и в реакциях с разрывом двойной связи. Реакции протекают в мягких условиях и приводят к получению эпоксисоединений или дикарбоновых кислот.

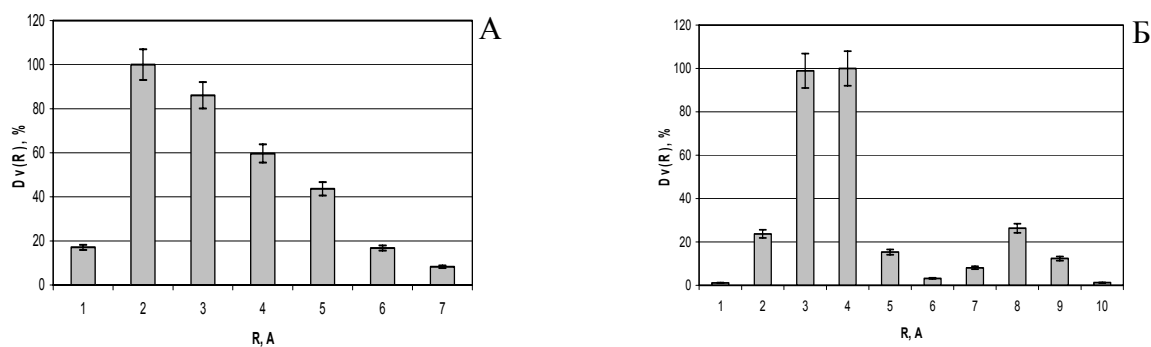


Рис. 1. Гистограммы распределений наночастиц катализаторов по размерам:
А – катализатор с ТБА; **Б** – катализатор с МТО

Показано, что реакция окисления протекает преимущественно в органической фазе. Пероксополиоксометаллатные комплексы, содержащие органический катион, хорошо растворимы в органической фазе и являются активными агентами транспорта кислорода к субстрату. Регенерация комплекса протекает на границе раздела фаз при взаимодействии с пероксидом водорода. Увеличение поверхности раздела фаз достигается за счет интенсивного перемешивания двухфазной системы в реакторе типа «каталитическая утка».

Полученный экспериментальный материал позволяет оптимизировать методики приготовления перспективных каталитических комплексов на основе пероксополиоксовольфрамата в сочетании с катализатором межфазного переноса для окисления в двухфазных системах, а также уточнить условия проведения реакций окисления различных органических субстратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Отделения химии и наук о новых материалах РАН, проект 5.6.3.

Литература:

1. Ishii Y., Yamawaki K., Ura T., Yamada H., Yoshida T., Ogawa M. // *J. Org. Chem.* 1988. Vol. 53, № 15. P. 3587.
2. Venturello C. and Gambaro M. // *J. Org. Chem.*, 1991. Vol. 56, № 20. P. 5924.
3. Пай З.П., Толстикова А.Г., Бердникова П.В., Кустова Г.Н., Хлебникова Т.Б., Селиванова Н.В., Шангина А.Б., Костровский В.Г. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2005. Т. 54, № 8. С. 1794-1801.

**ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА В МУРАВЬИНУЮ
КИСЛОТУ НА ОКСИДНОМ V/Ti КАТАЛИЗАТОРЕ:
АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ И КИНЕТИКА РЕАКЦИИ**

**Семионова Е.В., Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Чесалов Ю.А., Каичев В.В.,
Рогов В.А., Пармон В.Н.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

E-mail: yelenasem@catalysis.ru

Введение

Нанесенные ванадиевые катализаторы находят широкое применение в различных реакциях селективного окисления углеводородов [1]. Так, оксидные ванадий - титановые катализаторы активны в реакции окисления формальдегида в муравьиную кислоту [2]. Одностадийное окисление формальдегида в муравьиную кислоту является привлекательным процессом для промышленности, поскольку формальдегид – дешевое и доступное сырье для процесса, а муравьиная кислота – крупнотоннажный продукт, получаемый в настоящее время сложными многостадийными синтезами.

Данная работа посвящена исследованию природы активного компонента V/Ti-оксидного катализатора и кинетики окисления формальдегида в муравьиную кислоту.

Методика эксперимента

Оксидный ванадий-титановый катализатор состава: 11%V₂O₅/TiO₂ (S_{уд.}=140м²/г) был приготовлен методом пропитки носителя по влагоемкости раствором оксалата ванадила. Катализатор сушили на воздухе при температуре 110°C в течение 24 часов и прокаливали в потоке воздуха (50 мл/мин) при температуре 400°C 4 часа.

Катализатор охарактеризован комплексом физико-химических методов: РФА, ИКС, РФЭС, XANES, ТПВ и дифференцирующего растворения.

Каталитические свойства исследовали в проточно-циркуляционной установке с полным хроматографическим анализом продуктов реакции. Состав исходной смеси (%об): 5%CH₂O, 10%H₂O, остальное - воздух. Формальдегид получали термическим разложением параформа при 100°C.

Результаты и обсуждение

Продуктами превращения формальдегида на V/Ti катализаторе были муравьиная кислота, оксиды углерода и небольшое количество метилформиата. Селективность по муравьиной кислоте составляет 95-90% в интервале конверсий формальдегида 20-85% в области температур 100 – 130°C. Повышение температуры выше 130°C приводит к снижению селективности за счет разложения муравьиной кислоты до оксидов углерода и воды (Рис.). В соответствии с видом этих зависимостей можно заключить, что продуктами, параллельно

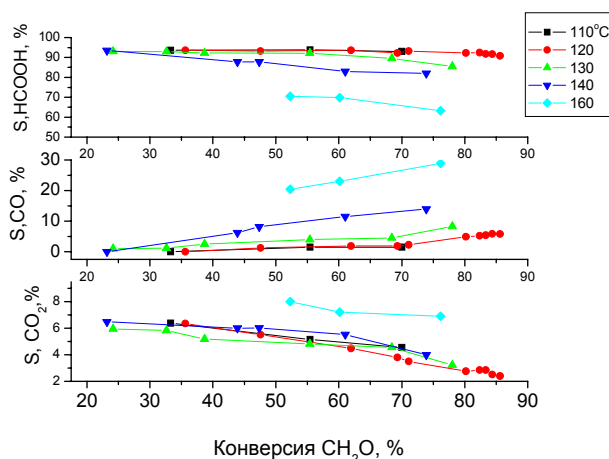


Рис. Зависимость селективностей по HCOOH, CO и CO₂ от конверсии формальдегида

образующимися из формальдегида, являются муравьиная кислота и CO₂, CO образуется по последовательному пути при разложении муравьиной кислоты. Для уточнения схемы протекания реакции было проведено окисление муравьиной кислоты.

Детальные кинетические исследования проведены при температуре 120°C. При окислении формальдегида наблюдается первый порядок по окисляемому веществу в интервале концентраций формальдегида 0 – 7%. Скорость образования муравьиной

кислоты увеличивается с повышением концентрации кислорода (от 0.5 до 5%) и паров воды (от 0 до 10%), и далее изменяется незначительно.

Идентифицированы три вида ванадиевых форм на исследованном катализаторе, это прочносвязанные с поверхностью носителя мономерные и полимерные кислородсодержащие ванадиевые формы, рентгеноаморфный оксид ванадия и массивный V₂O₅.

Исследована роль индивидуальных ванадиевых форм в реакции окисления формальдегида. Установлено, что активными в реакции образования муравьиной кислоты являются прочносвязанные с оксидом титана мономерные и полимерные

кислородсодержащие VO_x формы. Массивный V_2O_5 и фаза рентгеноаморфного оксида ванадия высоко селективны, но мало активны в реакции образования муравьиной кислоты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 06-03-08137-офи.

Литература:

1. В. Gryzbowska-Swierkosz, Appl. Catal. 157 (1997) 402-420.
2. Патент РФ № 2049770.

МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА НА СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

Скрипов Н.И., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К.

Иркутский государственный университет,

664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,

E-mail: belykh@chem.isu.ru

Предложен простой способ получения эффективных наноразмерных палладиевых катализаторов гидрирования, промотированных элементарным фосфором, характеризующихся высокими показателями активности, селективности и производительности в гидрировании двойной и тройной связей, нитро- и карбонильной групп. По величине промотирующего эффекта белый фосфор значительно превосходит изученные ранее органические фосфины.

Совокупностью физико-химических методов исследования изучено формирование и природа активности наноразмерных палладиевых катализаторов гидрирования, модифицированных элементарным фосфором, в инертной атмосфере и в водороде. Показано, что взаимодействие белого фосфора с $Pd(acac)_2$ в инертной атмосфере включает редокс-процесс между исходными компонентами с образованием фосфидов палладия различного состава (PdP_2 , Pd_5P_2 , $Pd_{4,8}P$, $Pd_{12}P_{3,2}$). Установлено, что состав фосфидов палладия зависит от концентрации воды в реакционной системе и ее состояния. Предложен наиболее вероятный механизм образования фосфидов палладия, включающий восстановление $Pd(II)$ элементарным фосфором до $Pd(0)$ и последующее взаимодействие его с P_4 . При оптимальных для катализа соотношениях $P_4/Pd(acac)_2$ при взаимодействии исходных компонентов в инертной атмосфере в реакционной системе остается часть непрореагировавшего $Pd(acac)_2$. Дальнейший гидрогенолиз $Pd(acac)_2$ в водороде в присутствии фосфидов палладия (PdP_2 , Pd_5P_2) приводит к формированию активных в катализе наночастиц, содержащих фосфид Pd_6P

и кластеры Pd(0). Предложена модель эффективного наноразмерного палладиевого катализатора, модифицированного элементарным фосфором, согласно которой фосфиды палладия выступают в роли матрицы для кластеров Pd(0). Промотирующее действие элементарного фосфора при низких отношениях P_4/Pd связано с повышением дисперсности катализатора, ингибирующее действие при $P_4/Pd > 0,6$ – с полным переходом Pd(acac)₂ в фосфиды палладия.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ НА АКТИВНОСТЬ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ В РЕАКЦИЯХ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Смирнова М.Ю., Уржунцев Г.А., Токтарев А.В., Кихтянин О.В., Аюпов А.Б.,
Ечевский Г.В.**

*Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН,
проспект Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия*

E-mail: smirnova@catalysis.ru

Изомеризация легких бензиновых фракций и алкилирование изобутана бутиленами являются важными процессами современной нефтехимии, позволяющими получать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов, не содержащие ароматических углеводородов, что становится особенно актуальным в связи с предполагаемым в России переходом на стандарт Евро-4. В качестве потенциальных катализаторов для данных процессов рассматриваются сульфатированные оксиды металлов, однако природа активности данных катализаторов, как и кислотные свойства, необходимые для высокой активности в совокупности с низкой дезактивацией, до сих пор остаются предметом дискуссии.

Для получения более целостной картины о природе активных центров сульфатированных оксидов в данной работе сравнивались активности сульфатированных оксидов циркония (SZ) и алюминия (SA) в двух кислотно-катализируемых процессах (изомеризации и алкилировании). Каталитические свойства этих систем приведены в таблицах 1 и 2.

Таблица 1. Каталитические свойства* образцов SA и SZ в жидкофазном изобутан/бутен алкилировании. Условия: T=52°C, WHSV бутенов=0,3 г/г_{кт}*ч, i/o в сырье=4,4/1.

Образец	SA-5	SA-8	SA-14	SA-23	SZ
Сумм, нагрузка по C ₄₌ , г/гкт	0,3	0,8	1,4	1,2	1,4
Конверсия C ₄₌ , %	0	87,4	98,0	96,4	97,5
Выход гC ₅₊ /гC ₄₌	0	1,4	1,8	1,9	2,4
Селективность C ₅ -C ₇ , вес.%	0	8	30	34	55
Селективность C ₈ , вес.%	0	72	54	48	32
Селективность ТМП, вес.%	0	60	40	30	21

*все приведенные в таблице 1 каталитические параметры являются усредненными за время пробега

Таблица 2, Активность SA и SZ в изомеризации н-пентана, определенная импульсным методом. Условия: M_{кт}=1г, P=1 атм, газ-носитель – азот, скорость газа-носителя – 20 мл/мин количество импульсов -1.

Образец	SA-8	SA-14	SA-23	SZ
T, °C	220	220	220	170
V _{импульса} , мл	0,2	0,2	0,2	2,0
Конверсия nC ₅ , %	15,7	23,8	25,4	57,5

Для исследования кислотных свойств сульфатированных образцов применялись методы ТПД аммиака и ИК-спектроскопии с использованием в качестве зондов СО и пиридина. Совокупность данных методов позволила получить детальную информацию о природе, силе и концентрации кислотных центров на поверхности SA. На исходном оксиде алюминия методом ИК наблюдались только Льюисовские центры, сила которых увеличивалась после введения сульфата (образец SA-5). Увеличение концентрации сульфата до монослоя (монослойное покрытие сульфатом достигается при содержании сульфата 14,6%) сопровождалось появлением сильных Бренстедовских центров и увеличением их концентрации (образцы SA-8 и SA-14). Увеличение концентрации сульфата выше монослоя не изменяло концентрации Бренстедовских центров, однако увеличивало их плотность, поскольку наблюдалось одновременное падение площади поверхности SA образцов (образец SA-23). На основании этих данных удалось связать сильные Бренстедовские центры с активностью сульфатированных оксидов в реакции алкилирования. Также было сделано предположение о связи между скоростью дезактивации образцов SA и концентрацией сильных Льюисовских центров. Следует отметить, что с помощью использованных методов определения кислотности не удалось получить корреляции между кислотностью и активностью сульфатированных оксидов в изомеризации н-пентана, а также объяснить столь сильное различие между активностями SA и SZ в этой реакции. Отсутствие корреляции между кислотностью, определенной с помощью ИК пиридина, и активностью SZ в изомеризации н-бутана отмечалось также в работе [1]. Очевидно, что традиционные методы

определения кислотности не позволяют детектировать «супер-кислотные центры», которые необходимы для активации таких молекул как н-бутан и н-пентан, поскольку сила кислотных центров, определенная с помощью ИК и ТПД для обоих сульфатированных оксидов, оказалась сопоставима (Рис. 1). Возможно, сравнение окислительных свойств данных систем, если рассматривать активацию алканов как одно-электронное окисление [2], или использование нетрадиционных зондов с очень низкой основностью позволит объяснить столь сильное различие в активностях SA и SZ в изомеризации н-пентана.

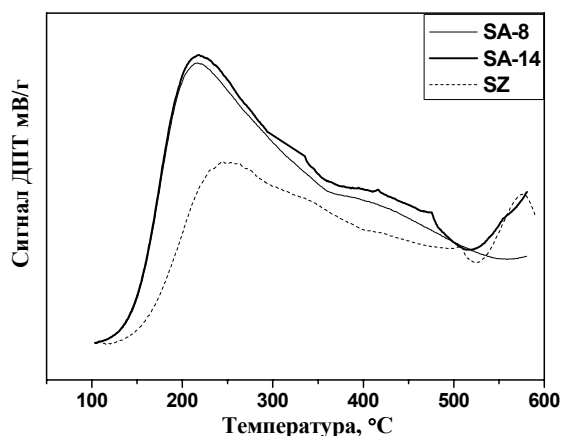


Рисунок 1. Профили ТПД аммиака.

Литература:

1. A. Corma, V. Fornes, M.I. Juan-Rajadell, J.M. Lopez Nieto, Appl.Catal, A, 116 (1994), 151.
2. D. Fărcașiu, A. Ghenciu, J.Mol.Catal., A, 109 (1996), 273.

ГЕНЕРАЦИЯ ИЗОМЕРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ ПИРАМИДАЛЬНОГО ИКОСАЭДРА I_h

Соколов Д.В., Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.

Тверской государственный университет,

17002, Тверь, Садовый пер., 35

E-mail: smolyakov@inbox.ru

Икосаэдрическими точечными группами симметрии описывается симметрия многогранников, сложных органических молекул, комплексов, а также многих биологических объектов (вирусов, некоторых живых организмов). Открытие фуллеренов и квазикристаллов, обладающих подобной симметрией вызвало дополнительный интерес к

использованию точечных групп симметрии с осями 5-го порядка, не совместимыми с симметрией бесконечной кристаллической решетки[1-4].

В работе обсуждаются изомеры замещения по вершинам пирамидального икосаэдра (I_h). Дан вывод изомеров на основе теоремы Пойа. Установлены формулы симметрии Z , производящие функции для определения числа изомеров замещения, распределения изомеров по семействам $\rho(m)$ и в зависимости от числа m мест замещения.

Если на гранях икосаэдра образовать трехскатные крыши, то возникнет частная икосаэдрическая простая форма – пирамидальный икосаэдр I_h . В 12-ти его вершинах сходятся по 10 граней, в остальных 20-ти вершинах – по 3 грани (его грани – равнобедренные треугольники с собственной симметрией C_s).

Операции симметрии группы I_h ($E, 24C_5, 20C_3, 15C_2, i, 24S_{10}, 20S_6, 15\sigma_d$) индуцируют на множестве мест возможного замещения параллелоэдра подстановки, записываемые в виде циклов через символы f_l^α , где α – число циклов, а l – их длина: $E \Rightarrow f_1^{32}, 24C_5 \Rightarrow f_5^6 f_1^2, 20C_3 \Rightarrow f_3^{10} f_1^2, 15C_2 \Rightarrow f_2^{16}, i \Rightarrow f_2^{16}, 24S_{10} \Rightarrow f_{10}^3 f_2^1, 20S_6 \Rightarrow f_6^5 f_2^1, 15\sigma_d \Rightarrow f_2^{12} f_1^8$. Сумма всех f_l^α , деленная на порядок группы, дает цикловой индекс группы

$$Z(T_d) = 1/120(f_1^{32} + 24f_5^6 f_1^2 + 20f_3^{10} f_1^2 + 16f_2^{16} + 24f_{10}^3 f_2^1 + 20f_6^5 f_2^1 + 15f_2^{12} f_1^8). \quad (1)$$

Используя в выражении (1) согласно Пойа замены вида $f_l^\alpha = h^l + x^l + y^l + \dots$, получим производящую функцию числа изомеров.

$$\begin{aligned} \Phi(T_d) = & 1/120(h + x + y + \dots)^{32} + 24(h^5 + x^5 + y^5 + \dots)^6 (h + x + y + \dots)^2 + 20(h^3 + x^3 + y^3 + \dots)^{10} \times \\ & \times (h + x + y + \dots)^2 + 16(h^2 + x^2 + y^2 + \dots)^{16} + 24(h^{10} + x^{10} + y^{10} + \dots)^3 (h^2 + x^2 + y^2 + \dots) + \\ & + 20(h^6 + x^6 + y^6 + \dots)^5 (h^2 + x^2 + y^2 + \dots) + 15(h^2 + x^2 + y^2 + \dots)^{12} (h + x + y + \dots)^8 \end{aligned} \quad (2)$$

Коэффициенты при $h^\beta x^\gamma y^\nu \dots$ (после приведения подобных) в (2) равны числу изомеров замещения пирамидального икосаэдра вида $\text{Э}_{32} \text{H}_\beta \text{X}_\gamma \text{Y}_\nu \dots$ без учета свойств хиральности (таблица). Для определения числа ахиральных изомеров исследуемого параллелоэдра имеем (таблица)

$$Z^{Achi}(T_d) = 1/60(f_2^{16} + 24f_{10}^3 f_2^1 + 20f_6^5 f_2^1 + 15f_2^{12} f_1^8). \quad (3)$$

Замещенные пирамидального икосаэдра (I_h). распадаются на $\rho(m) = 8349$ семейств по количеству разбиений числа $m = 32$ на положительные части.

Таблица. Число изомеров замещения пирамидального икосаэдра I_h в семействах по (2).

Семейство	$Z_2(I_h)$	ХИП*	$Z^{Ахир}$	Семейство	$Z_2(I_h)$	ХИП	$Z^{Ахир}$
h^{32}	1	0	1	$h^{28}x^3y$	1321	1083	238
$h^{31}x$	2	0	2	$h^{28}x^2y^2$	1983	1673	310
$h^{30}x^2$	12	1	11	$h^{28}x^2yz$	3785	3407	378
$h^{29}x^3$	62	24	38	$h^{28}xyzu$	7402	6982	420
$h^{28}x^4$	378	258	120	$h^{27}x^3y^2$	17321	16245	1076
$h^{27}x^5$	1838	1524	314	$h^{27}x^3yz$	34210	32922	1288
$h^{26}x^6$	8004	7259	745	$h^{27}x^2y^2z$	51190	49498	1692
$h^{25}x^7$	28832	27298	1534	$h^{27}x^2yzu$	101612	99764	1848
$h^{24}x^8$	89355	86420	2935	$h^{27}xyzuv$	202216	200536	1680
$h^{23}x^9$	236269	231251	5018	$h^{26}x^5y$	46215	44409	1806
$h^{22}x^{10}$	542217	534165	8052	$h^{26}x^4y^2$	115061	111907	3154
$h^{21}x^{11}$	1081093	1069367	11726	$h^{26}x^4yz$	228375	224721	3654
$h^{20}x^{12}$	1890712	1874580	16132	$h^{26}x^3y^3$	152881	149213	3668
$h^{19}x^{13}$	2905003	2884697	20306	$h^{26}x^3y^2z$	455910	450282	5628
$h^{18}x^{14}$	3942215	3917975	24240	$h^{26}x^3y^2zu$	909132	903252	5880
$h^{17}x^{15}$	4727701	4701103	26598	$h^{26}x^2y^2z^2$	683848	676280	7568
$h^{16}x^{16}$	5024564	4996844	27720	$h^{26}x^2y^2zu$	1363362	1355214	8148
$h^{30}xy$	16	2	14	$h^{26}x^2yzuv$	2722356	2714796	7560
...

*Число хиральных пар вычисляется по разности $Z(T_d) - Z(T)$, где $Z(T)$ – группа вращений параллелоэдра.

Когда все 32 заместителя различны, по (2) получим $219275697444744 \times 10^{19}$ изомеров.

Результаты генерации X-,XY-,... изомеров и распределение их по семействам важны при формировании файлов гомологических рядов химических структур и построении математических моделей прогнозирования их свойств [3].

Литература:

1. Соколов Д.В., Нилов Д.Ю., Смоляков В.М. // Тез. докл. XV межд. конф. по термодинамике в России. М., МГУ. 2005. С. 100.
2. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М.//Тез. докл. IV Всерос. конф. «Современные проблемы теоретич. и эксп. химии». Саратов: СГУ 2003. С. 262.
3. Нилов Д.Ю., Соколов Д.В., Смоляков В.М. // Тез. докл. VI Всерос. конф. молодых ученых. Омск. 2007. СХ-20.
4. Соколов Д.В., Нилов Д.Ю., Смоляков В.М.. // Тез. докл. VI Всерос. конф. молодых ученых. Омск. 2007. СХ-23.

СИНТЕЗ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДА ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ТЕРМООБРАБОТКОЙ КАРБОЦЕПНЫХ ХЛОРОПОЛИМЕРОВ

Солодовниченко В.С.¹, Кряжев Ю.Г.¹, Дроздов В.А.¹, Антонова Т.В.²

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,*

644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: kriaghev@ihcp2.oscsbras.ru

²*Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,*

644040, г. Омск, пр. Мира, 55а

E-mail: antonova_omgu@rambler.ru

На примере композиции поливинилхлорид – поливинилиденхлорид показана возможность получения углеродных материалов с развитой микропористой структурой путем низкотемпературного дегидрогалогенирования карбоцепных галогенполимеров под действием сильного основания и последующих термообработок (карбонизации и активации).

С использованием метода потенциометрического титрования исследовано дегидрохлорирование указанной полимерной композиции в присутствии КОН в органических средах. Обнаружено, что уже на ранних стадиях процесс идет с замедлением, достигая лишь 30-35% от теоретически возможных степеней превращения, и наблюдается дисбаланс в концентрациях OH^- и Cl^- ионов в реакционной среде (расход щелочи значительно превышает количество выделяющегося хлорида). Найденные аномалии объясняются фиксацией щелочного агента образующимися в ходе реакции полиеновыми цепями за счет донорно-акцепторных взаимодействий, характерных для полимеров с системой полисопряжения (ПСС).

Термопревращения полученных ПСС приводят к углеродным материалам, которые легко образуют пористую структуру. Их газификация в среде азота с небольшим (2%) содержанием кислорода уже при 350°C дает систему пор, включающую ультрамикропоры (4,5 Å), микропоры (11,5 Å) и мезопоры со средним размером 135 Å. При этом суммарный объем пор не превышает 0,22 см³/г, что соответствует начальному этапу формирования пористой структуры. Интересно, что характер распределения пор по размерам, в основном, сохраняется в более «жестких» условиях активации (СО₂, 900°C), когда удается достигнуть значений удельной поверхности до 1700 м²/г и суммарного объема пор более 2,0 см³/г.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ГИДРОКСИЛАПАТИТА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Солоненко А.П., Бельская Л.В., Голованова О.А.

Омский Государственный Университет им. Ф.М. Достоевского

г. Омск, 644077, Проспект Мира, 55а

E-mail: anna.petrovna@bk.ru

Гидроксилапатит (ГА) $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$ является основным неорганическим компонентом костей, зубов, а также возникающих при нарушениях функционирования органов патогенных биоминералообразований, к числу которых относятся зубные камни (ЗК). Известно, что ЗК встречаются у 75-80% людей. Однако до настоящего времени механизм формирования абиогенных агрегатов, а также факторы, влияющие на образование их основного компонента – ГА, изучены недостаточно. Отмечается, что в этом процессе важную роль играют присутствующие в ротовой жидкости органические вещества. В связи с этим представляется важным и перспективным изучение роли веществ белковой природы и моносахаридов, обнаруженных в составе слюны. В настоящей работе приводятся результаты моделирования кристаллизации ГА в присутствии белка (казеина) и глюкозы.

Процесс кристаллизации изучали *in vitro* в среде, по электролитному составу приближенной к слюне человека ($\text{pH} = 7.00 \pm 0.05$). В отдельных опытах в модельных растворах концентрация глюкозы была равна ее нормальному содержанию в слюне здорового человека (0.0108 мг/л). В другой серии растворов концентрацию казеина соответствовала равной физиологической концентрации белка в слюне (1 г/л).

При сравнении масс осадков, полученных из растворов с добавкой глюкозы и казеина после одного месяца выдерживания, было отмечено уменьшение количества твердой фазы, кристаллизующейся из водно-белкового раствора (0.37 г; 0.11 г - для модельных растворов с глюкозой и белком соответственно). В дальнейшем в обоих случаях наблюдалось увеличение массы осадков предположительно за счет дальнейшей кристаллизации из раствора, однако масса осадка из раствора с белком всегда оставалась меньше, чем из раствора с глюкозой.

Проведенный рентгенографический анализ полученных из всех растворов осадков показал, что твердая фаза представляет собой преимущественно ГА (его пики на спектрах помечены звездочкой). Установлено, что образцы из растворов с различными добавками различаются по степени кристалличности.

В случае кристаллизации из системы, содержащей казеин, отмечается образование слабо окристаллизованной твердой фазы даже через 3 месяца с момента постановки эксперимента

(рис.1а). Можно предположить, что наличие белка в среде стабилизирует коллоидные частицы за счет сил адсорбционного взаимодействия, тем самым, препятствуя коагуляции и образованию агрегатов. Как следствие наблюдается ухудшение кристаллической структуры осадка, а также замедление образования твердой фазы в присутствии белка в растворе. Все это в целом снижает скорость роста кристаллов ГА.

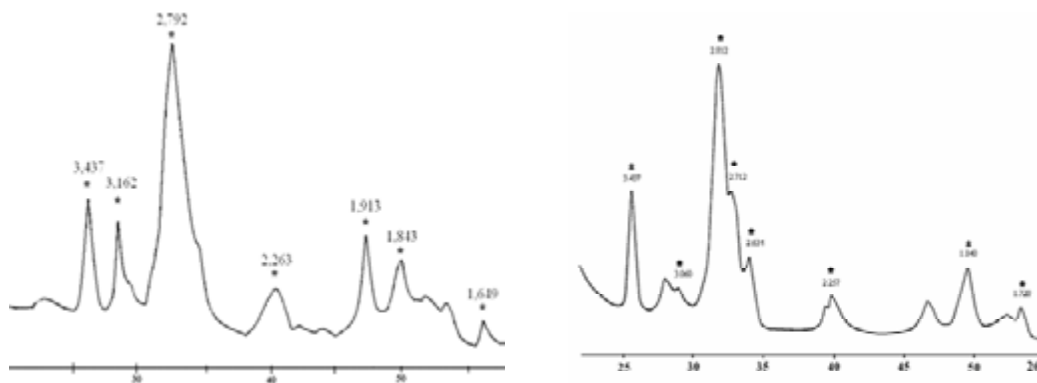


Рис. 1. Дифрактограмма осадка из модельного раствора с казеином (а) и глюкозой (б).

Присутствие в растворе глюкозы способствует формированию хорошо окристаллизованного осадка в достаточно короткие сроки. Пики ГА для осадка из раствора, содержащего глюкозу, после одного месяца выдерживания, четкие, острые, не накладываются на другие сигналы (рис.1б).

Исследование состава осадков методом ИК-спектроскопии показало, что белок и глюкоза входят в состав всех получаемых осадков. Для твердых фаз, кристаллизующихся в присутствии белка, наблюдается уширение полос поглощения молекул воды (3440 см^{-1} , 1650 см^{-1}) и фосфат ионов (1090 см^{-1} , 1042 см^{-1} , 961 см^{-1} , 600 см^{-1} и 567 см^{-1}), а также относительное увеличение поглощения карбонатов (дублет 1460 и 1420 , 876 см^{-1}). Известно, что при таких закономерностях наблюдается уменьшение размеров кристаллов и снижение степени кристалличности осадка. На ИК-спектрах осадков, образование которых проходило из раствора с глюкозой, наблюдается обратная тенденция.

В результате проведенной работы установлено, что на скорость процесса формирования гидроксилapatита, а также его структуру и состав влияют компоненты среды, из которой происходит кристаллизация. Показано, что глюкоза выполняет промотирующую роль, способствуя формированию ГА. Кристаллизация с белком протекает медленнее и окристаллизованность осадка хуже, чем в случае без добавок. Белок ингибирует процесс формирования минерального компонента зубных камней.

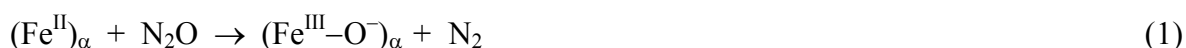
НОВАЯ РЕАКЦИЯ АНИОН-РАДИКАЛОВ O^- С ВОДОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ FeZSM-5

Староконь Е.В., Дубков К.А., Паукштис Е.А., Пирютко Л.В., Панов Г.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5.*

E-mail: starokon@catalysis.ru

Анион-радикальный кислород O^- привлекает значительное внимание как возможный интермедиат в каталитическом окислении. Особый интерес представляют цеолиты FeZSM-5, являющиеся эффективными катализаторами окисления бензола в фенол закисью азота (N_2O). Каталитические свойства этих цеолитов обусловлены наличием специфических комплексов $(Fe^{II})_\alpha$ (α -центров), которые не окисляются O_2 , но окисляются N_2O с образованием радикалов O^- , названных в этой системе α -кислородом (O_α):



Именно анион-радикальный O_α является непосредственным интермедиатом в процессах селективного окисления на данной каталитической системе. Аналогично O^- на оксидах V и Mo α -кислород уже при комнатной температуре окисляет метан и другие углеводороды с образованием, при последующей экстракции, спиртов. Помимо практической важности, FeZSM-5 является удобной системой для изучения анион-радикалов O^- , концентрация которых в данном случае на 2–3 порядка выше, чем на традиционных оксидных катализаторах.

В данной работе было исследовано влияние паров воды на свойства анион-радикального кислорода и обнаружена новая реакция, сопровождающаяся выделением O_2 в газовую фазу. Эксперименты были проведены в статической вакуумной установке с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы на образце FeZSM-5, содержащем 0.53 масс % железа. Адсорбция паров воды (2-6 торр, 5-200°C) была изучена для двух состояний образца: с вакантными α -центрами и с центрами, занятыми α -кислородом, ($O_\alpha/FeZSM-5$).

Адсорбция паров H_2O на $O_\alpha/FeZSM-5$ приводит к выделению в газовую фазу O_2 в количестве $7-8 \cdot 10^{18}$ ат. $O_\alpha / г$, что составляет примерно половину от количества O_α (Табл. 1.). Эта величина практически не зависит от температуры реакции. Последующая ТПД приводит к выделению оставшейся половины O_2 с $T_{max} = 530^\circ C$. Это значение максимума существенно выше, чем для исходного образца $O_\alpha/FeZSM-5$, где $T_{max} = 365^\circ C$. Было сделано заключение, что реакция протекает в соответствии со следующей схемой:

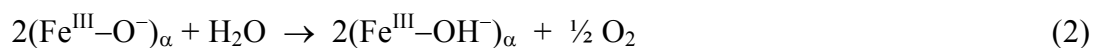
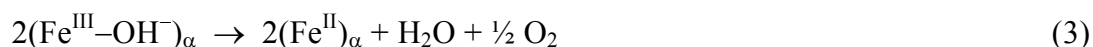


Табл. 1. Адсорбция воды на $\text{O}_{\alpha}/\text{FeZSM-5}$ при различных температурах с последующей ТПД.

№ п/п	Начальное количество O_{α} (10^{19} атом/г)	Температура адсорбции H_2O ($^{\circ}\text{C}$)	Давление паров H_2O (торр)	Количество выделившегося O_2 (10^{19} атом/г)	
				Адсорбция H_2O	ТПД
1	1.7	25	4	0.8	0.85
2	1.8	100	2	0.8	0.9
3	1.7	50	4	0.7	0.7
4	1.7	125	2	0.7	0.9
6	1.8	200	2	0.7	0.9
Среднее:	1.74 (100%)			7.4 (43%)	8.5 (49%)

В ходе реакции O_{α} отрывает водород от воды с образованием OH -групп на α -центрах, что приводит к появлению полосы поглощения (п. п.) 3670 cm^{-1} в IR спектрах (Рис.1-а). Происхождение кислорода из H_2O было подтверждено изотопными экспериментами с $^{18}\text{O}_{\alpha}$, а также спектральной и термической идентичностью гидроксильных групп, образовавшихся по реакции (2), если вместо H_2O использовался H_2 . Выделение второй части O_2 при ТПД происходит вследствие дегидроксилирования α -центров:



Реакция (3) подтверждается количественной корреляцией между увеличением концентрации реактивированных α -центров и уменьшением интенсивности п. п. 3670 cm^{-1} в IR спектрах при вакуумировании образца со ступенчатым повышением температуры (Рис.1).

Открытая реакция O_{α} с водой позволяет объяснить некоторые противоречивые результаты в литературе, относительно свойств FeZSM-5 . Так как O_{α} является типичным представителем анион-радикалов O^- , реакция может иметь отношение к механизмам как каталитического, так и фотокаталитического окисления, включая окисление воды.

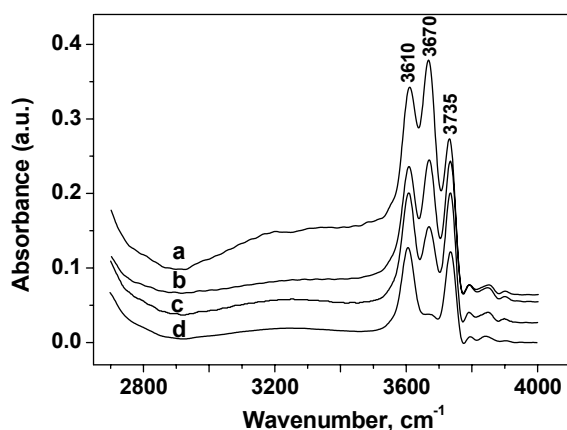


Рис. 1. IR-спектры, полученные после H_2O адсорбции на $\text{O}_{\alpha}/\text{FeZSM-5}$ при 100°C и последующей ступенчатой откачки при различных температурах: 240°C (а), 450°C (б), 500°C (с), 550°C (д)

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (гранты № 06-03-72551 НЦНИЛ_а и № 06-03-33087-а).

ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫЕ АЛКИНИЛЛАПАКОНИТИНЫ

Степанов А.А.

Институт химической кинетики и горения СО РАН

630090, г Новосибирск, ул. Институтская, 3

Дитерпеновый алкалоид с аконитановым скелетом - лаппаконитин является действующим началом лекарственного препарата аллапинина, проявляющего антиаритмические свойства¹. В последнее десятилетие внимание химиков привлекают соединения, содержащие тройные связи, среди которых найдены производные 9,10-антрахинона, перспективные в поисках эффективных препаратов антиракового действия²⁻³

Представляется перспективным синтезировать и исследовать биологическую активность соединений, молекула которых сочетает три эффективных фармакофора - лаппаконитиновую часть, ацетиленовый и антрахиноновый фрагменты.

В то же время, ацетиленовые производные являются высоко реакционно-способными полупродуктами для синтеза различных гетероциклических систем, которые, как известно, являются активными фармакофорами.

Основным методом получения алкинилзамещённых дитерпеновых алкалоидов являлась реакция кросс-сочетания соответствующих производных иодлаппаконитинов с терминальными алкил-, арил- и гетарилацетиленами в условиях гомогенного Pd/Cu катализа.

В работе описан синтез ацетилениллаппаконитинов, содержащих алифатические, ароматические, гетероароматические и антрахиноновые фрагменты. Кроме того, были синтезированы этиниллаппаконитины с вицинальным расположением аминогруппы к тройной связи. Это открывает путь к лаппаконитинам, содержащим конденсированные индолнафтохиноновые остатки - перспективным соединениям в поисках биологической активности.

Строение новых соединений доказано с помощью спектральных и аналитических методов.

Работа поддержана Интеграционными грантами СО РАН № 54 и №32, грантом РФФИ №07-03-00048а, CRDF RUXO 008-NO-06, а также Химическим Сервисным Центром СО РАН.

Научный руководитель - д-р хим. наук, профессор С. Ф. Василевский.

Литература:

1. М.Д. Машковский. Лекарственные средства, в двух томах, изд. «Горсинг», Харьков, 1998, т. 1, с. 380.
2. V.M. Dembitsky, D.O. Levitsky, *Natural Prod. Commun.*, 2006, **1**, № 5, 1.
3. Masataka Konishi, Hiroaki Ohkuma, Takashi Tsuno and Toshikazu Oki, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 3715-3716.

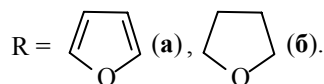
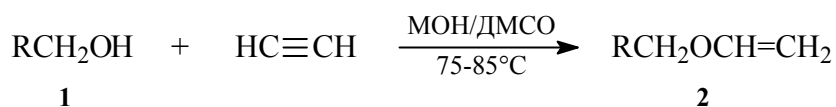
ОТ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ К ПЕРСПЕКТИВНЫМ СТРОИТЕЛЬНЫМ БЛОКАМ ДЛЯ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Степанов А.В., Высоцкая О.В.

*Иркутский институт химии им. А.Е.Фаворского СО РАН,
Российская Федерация, 664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1
Факс: (395 2) 419346, E-mail: oks_vysotskaya@irioch.irk.ru*

В связи с истощением запасов нефти и экологическими проблемами в мире все больше внимания уделяется получению полезных соединений из возобновляемых источников сырья. По мнению экспертов США [1] к 2030 году 20% транспортного топлива и 25% химических продуктов будут получать из биомассы. В последние десятилетия производные фурфурола (продукты гидролиза пентазанового сырья) широко применяются как универсальные растворители и прекурсоры биополимеров. В то же время избирательная модификация фурфуриловых спиртов может существенно расширить их синтетический и практический потенциал. В этом плане перспективной является реакция их винилирования ацетиленом как удобный, атом-экономный, отвечающий требованиям «зеленой» химии метод синтеза виниловых эфиров с фурановым фрагментом.

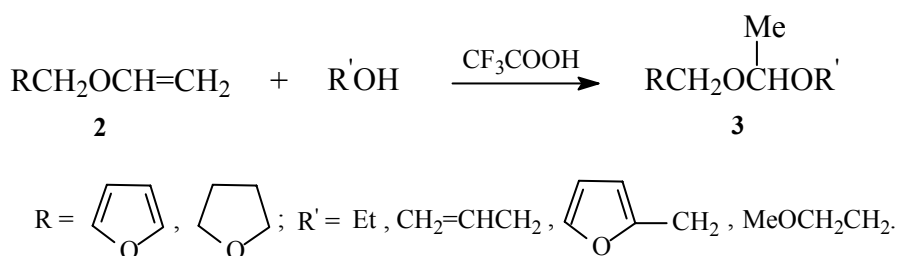
Нами разработан простой и технологически реальный метод винилирования фурфуриловых спиртов **1а,б** ацетиленом в сверхосновых каталитических средах МОН – ДМСО (M = Na, K).



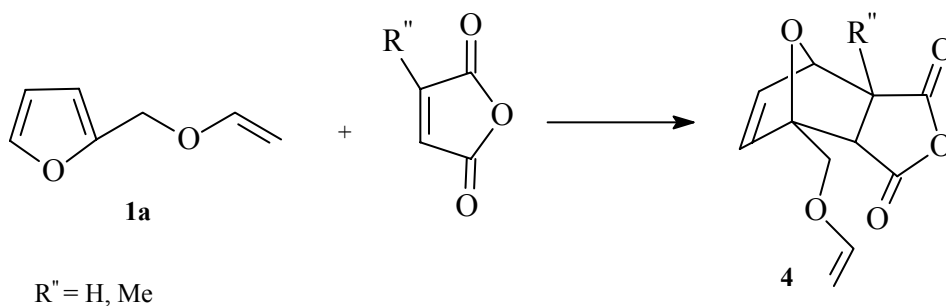
Винилирование обоих спиртов реализуется при необычно низкой для этих реакций температуре (75-85°C) как при повышенном, так и атмосферном давлении и приводит к образованию соответствующих виниловых эфиров с выходом 80-90%.

Синтезированные 2-винилоксиметилфуран **2a** и 2-винилоксиметилтетрагидрофуран **2b** являются перспективными мономерами и базовыми исходными соединениями для синтеза новых производных фурана.

Селективным присоединением различных алканолов к высокореакционной «якорной» винилоксигруппе в присутствии каталитических количеств трифторуксусной кислоты получены соответствующие 1-алкокси-1-оксиметил(тетрагидро)фурилэтаны **3**.



Конденсация электроноакцепторных диенофилов (например, малеинового или цитраконового ангидридов) с виниловым эфиром **2a** приводит к 1-[(винилокси)метил]-4,10-диоксатрицикло[5.2.1.0^{2,6}]дек-8-ен-3,5-дионам **4** с выходом до 75%. Реакция протекает при выдерживании эквимольной смеси реагентов в среде диэтилового эфира при комнатной температуре.



Методом циклической вольтамперометрии установлено [2], что добавка 2-винилоксиметилфурана **2a** и ацеталей **3** на его основе в количестве 1 мас% к электролиту: 2M (CF₃SO₂)₂NLi в смеси 1,3-диоксолана и 1,2-диметоксиэтана (1:1) приводит к повышению емкости литий-серных аккумуляторов и увеличению времени их циклирования.

Работа выполнена под руководством академика Трофимова Б.А. и к.х.н. Опариной Л.А.

Литература:

1. The Roadmap for biomass Technologies in the U.S., Biomass R&D Technical Advisory Committee, US Department of Energy, Accession No. ADA 436527, **2002**.
2. Опарина Л.А., Высоцкая О.В., Степанов А.В., Родионова И.В., Мячина Г.Ф., Гусарова Н.К., Трофимов Б.А. *ЖОрХ*. **2008**, 44. 122.

СИНТЕЗ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ВО ВРАЩАЮЩЕМСЯ РЕАКТОРЕ

Стрельцов И.А.¹, Мишаков И.В.^{1,2}, Ведягин А.А.^{1,2}, Пилипенко В.М.^{1,2}

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5

²*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: strel@catalysis.ru

Тема доклада посвящена проблеме перехода от лабораторных опытов к технологии производства углеродных нановолокон в укрупненных масштабах. При выборе конструкции реактора необходимо учитывать одну важную особенность рассматриваемого процесса, связанную с многократным увеличением объема исходного катализатора, происходящим в процессе роста углеродной фазы. Это делает невозможным реализацию процесса в стационарном слое катализатора с использованием традиционной конструкции проточного реактора. В неподвижном слое катализатора получаемый углеродный продукт быстро превращается в монолит и процесс синтеза прекращается.

Нами было рассмотрено несколько различных вариантов реактора: с кипящим слоем катализатора; с просыпкой катализатора через вертикальный реактор; с движущимся тонким слоем катализатора и разлагаемого углеводородного сырья в режиме противотока и др. Тем не менее, по различным причинам мы остановились на варианте вращающегося горизонтального реактора в виде цилиндра. В результате вращения реактора катализатор в нем постоянно пересыпается, что способствует постоянному перемешиванию зауглероживаемого катализатора и улучшению массообмена с газовой фазой. Нановолокнистый углеродный продукт, образующийся на катализаторе, постепенно занимает свободный объем барабана, что требует дальнейшей остановки и перезагрузки.

В ходе работы были оптимизированы параметры механохимического синтеза катализаторов для достижения максимального выхода углеродных нановолокон. Определены

условия получения нановолокнистого углеродного материала заданной морфологии, подтвержденной методом ПЭМ высокого разрешения.

В результате проведенных исследований были сформулированы рекомендации к получению в укрупненном масштабе углеродных нитей со следующей морфологией:

- коаксиально-коническая (с полым каналом и без);
- стопчатая;
- «перистая».

Наработаны опытные образцы углеродных материалов указанной морфологии и исследованы их физико-химические свойства.

Авторы благодарят Президиум РАН за финансовую поддержку (грант ОХНМ № 5.3.2).

ЭЛЕКТРОННЫЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА МОНОКАРБИДОВ И МОНОНИТРИДОВ ВОЛЬФРАМА

Суетин Д.В., Шейн И.Р., Ивановский А.Л.

Институт химии твердого тела УрО РАН,

г. Екатеринбург, ул. Первомайская, д. 91, 620041

E-mail: suetin@ihim.uran.ru

Монокарбид вольфрама WC и мононитрид вольфрама WN обладают рядом уникальных физико-химических свойств, таких как высокие твердость и температура плавления, химическая инертность, малый коэффициент термического расширения, что обусловило их широкое применение в промышленности [1,2]. Вследствие этого изучение свойств данных соединений в настоящее время представляет значительный интерес для материаловедения. WC и WN существуют в двух полиморфных модификациях: низкотемпературной гексагональной (WC^h , WN^h) с собственным структурным типом WC (пространственная группа № 187 $P-6m2$) и высокотемпературной кубической (WC^c , WN^c) типа $B1$ (пространственная группа № 225 $Fm-3m$).

В данной работе полнопотенциальным методом присоединенных плоских волн (FLAPW, код WIEN2K) с обобщенной градиентной поправкой (GGA) обменно-корреляционного потенциала были исследованы электронные и упругие свойства монокарбидов и мононитридов вольфрама. Структурная оптимизация для всех соединений была проведена по условию минимизации полной зонной энергии ($E < 0,001$ мРб.). Рассчитанные равновесные параметры кристаллических структур и значения теоретических плотностей для WC , WN

находятся в хорошем соответствии с имеющимися экспериментальными и теоретическими данными, расхождение не превышает 3 %.

Были рассчитаны модули всестороннего сжатия (B_{VRH}), модули сдвига (G_{VRH}), сжимаемости (β), модули Юнга (Y_{VRH}) и коэффициенты Пуассона (ν) в аппроксимации Войгта-Реусса-Хилла [3-5] из коэффициентов упругости. Полученные результаты представлены в таблице 1. Значения B_{VRH} и G_{VRH} для исследованных полиморфных модификаций уменьшаются в рядах: $B_{VRH}(WC^h) > B_{VRH}(WN^h) > B_{VRH}(WC^c) > B_{VRH}(WN^c)$; $G_{VRH}(WC^h) > G_{VRH}(WC^c) > G_{VRH}(WN^h)$. Гексагональный WC обладает наибольшими значениями B_{VRH} и G_{VRH} , следовательно, он является наиболее твердым материалом. Модуль сдвига для кубического WN отрицателен, что свидетельствует о неустойчивости данного соединения.

Расчеты зонных структур четырех полиморфных модификаций показали, что в последовательности $WC^h \rightarrow WN^h \rightarrow WC^c \rightarrow WN^c$ происходит ослабление ковалентных W 5d – C (N) 2s связей и увеличение плотности состояний на уровне Ферми $N(E_F)$ (см. таблицу 2), что ведет к дестабилизации соединений. Полученные значения энергий когезии E_{coh} WC и WN относительно изолированных атомов вольфрама, азота и углерода подтвердили данный вывод. Основной вклад в прифермиевскую область вносят W 5d состояния (~ 40-60 %). Также были вычислены коэффициенты низкотемпературной теплоемкости $\gamma = (\pi^2/3)N(E_F)k_B^2$ и парамагнитные восприимчивости Паули $\chi = \mu_B^2 N(E_F)$ в модели свободных электронов.

Таблица 1. Значения упругих параметров для гексагональных и кубических WC , WN в аппроксимации Войгта-Реусса-Хилла: модули всестороннего сжатия (B_{VRH} , в ГПа), модули сдвига (G_{VRH} , в ГПа), сжимаемости (β , в ГПа⁻¹), модули Юнга (Y_{VRH} , в ГПа), коэффициенты Пуассона (ν).

Параметр/соединение	WC^h	WN^h	WC^c	WN^c
B_{VRH}	382,4	364,6	363,1	348,8
G_{VRH}	294,6	158,2	187,7	n^*
β	0,002615	0,002743	0,002754	0,002867
Y_{VRH}	703,2	414,7	480,4	n
ν	0,194	0,310	0,279	0,675

* n – отрицательные значения (для WN^c).

Таблица 2. Полная $N(E_F)$ и парциальные $N^l(E_F)$ плотности состояний на уровне Ферми (в сост./эВ·ячейка⁻¹), коэффициенты низкотемпературной теплоемкости γ (в мДж·К⁻²·моль⁻¹), парамагнитные восприимчивости Паули χ (в 10⁻⁴ э.м.е./моль) и энергии когезии E_{coh} (в эВ/форм. ед.) гексагональных и кубических модификаций WC , WN .

соединение	Плотность состояний на уровне Ферми			γ	χ	E_{coh}
	$N^{X2p}(E_F)$	$N^{W5d}(E_F)$	$N(E_F)$			
WC^h	0,029	0,099	0,228	0,54	0,07	-21,38
WC^c	0,184	0,682	1,398	3,31	0,43	-20,48
WN^h	0,134	0,643	1,191	2,82	0,37	-20,76
WN^c	0,149	0,837	1,478	3,50	0,46	-19,96

Литература:

1. Toth L.E., Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic, New York, 1971.
2. Weimer W.A. (Ed.), Carbide, Nitride and Boride Materials – Synthesis and Processing, Chapman & Hall, London, 1997.
3. Voigt W, Lehrbuch der Kristallphysi, Teubner, Leipzig, 1928.
4. Reuss A., Angew Z., Math. Mech, **9**, 49, 1929.
5. Hill R., Proc. Phys. Soc. London, **A65**, 349, 1952.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В ПРЕВРАЩЕНИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Губайдулина О.В., Быков М.В., Суслов Д.С.

Иркутский государственный университет,

г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1.

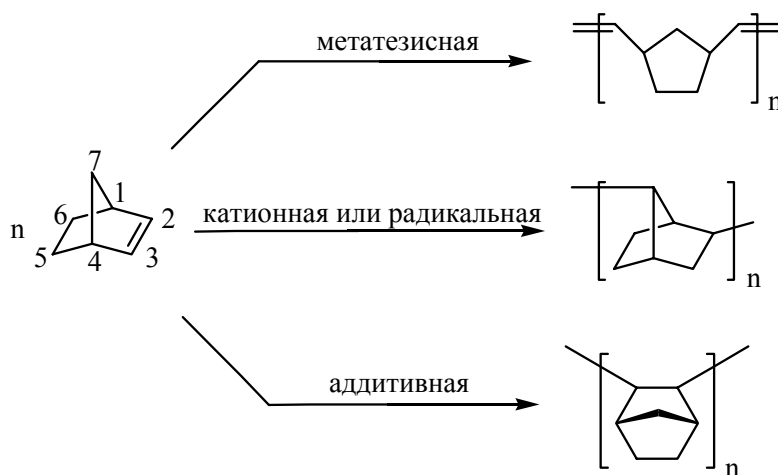
E-mail: suslov@bk.ru

Каталитические системы на основе Pd(Асас)₂, где Асас – ацетилацетонат, и VF₃ОEt₂, в том числе модифицированные PR₃, характеризуются высокой активностью и селективностью в процессах теломеризации бутадиена с первичными и вторичными аминами, димеризации винилароматических углеводородов, ди- и олигомеризации этилена и пропилена. При изучении механизма взаимодействия компонентов подобных систем методами оптической спектроскопии *in situ* был идентифицирован комплекс ионного типа [(Асас)Pd(L)PPh₃][BF₄ (I), где L – молекула растворителя, который затем превращался в комплекс с переносом заряда.

Для подтверждения информации о составе и структуре интермедиата (I) был выделен его аддукт с трифенилфосфином состава $[(Acac)Pd(PPh_3)_2]BF_4$. На основе полученной информации был синтезирован ряд катионных комплексов палладия типа $[(Acac)Pd(PR_3)_2]BF_4$ (II), где $R=Ph, o-CH_3C_6H_5, p-CH_3C_6H_5$. Состав и структура комплексов была подтверждена методами рентгеноструктурного анализа, ЯМР, ИК спектроскопии, а также элементным анализом. Таким образом, был разработан новый эффективный подход к синтезу катионных комплексов палладия типа (II), главной особенностью которого является простота, доступность, получение продуктов в одну стадию.

Синтезированные катионные комплексы палладия в сочетании с BF_3OEt_2 в тестовых экспериментах проявили высокую активность и селективность в димеризации стирола. Было изучено влияние различных факторов: температуры, отношения В/Pd, природы фосфинов - на активность и селективность каталитической системы в реакции димеризации стирола. При оптимизации условий эксперимента достигнута рекордная для этой реакции значение ТОН - 153000 моль стирола/г-атом палладия за 7 часов при селективности по димерам в 89%, состоящий до 100% из 1,3-дифенилбутена-1(цис+транс).

Также была изучена реакция полимеризации норборнена в присутствии катионных комплексов палладия состава $[(Acac)PdP_2]A$ (где $P = PPh_3, p-CH_3C_6H_4, o-CH_3C_6H_4, A = BF_4, CF_3SO_3$) в сочетании с BF_3OEt_2 . Полимеризация норборнена может протекать по трем различным механизмам представленным на схеме:



Аддитивная полимеризация протекает с раскрытием двойной связи и приводит к полимерам, содержащим неизмененные циклические структуры в основной цепи. Такие полимеры характеризуются хорошей термической и химической стабильностью, аморфностью, высокой прозрачностью в ИК, видимой и УФ областях, низким показателем преломления, узкой температурой разложения, низким диэлектрическим коэффициентом. Это делает их перспективными для производства покрытий в электронике и оптике.

Максимально достигнутая активность катализатора достигает 356400 кг норборнена/моль палладия в час. Данные ИК– и ЯМР– спектроскопии указывают на аддитивный характер полимерного звена. По данным термогравиметрического анализа температура разложения полимера составляет 410°C, температура стеклования определенная методом дифференциально-термического анализа – 290°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместного гранта РФФИ и Министерства науки, образования и культуры Монголии (грант № 07-03-90104).

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННО - ДЕСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОБРАЗЦОВ НА ОСНОВЕ ZSM-5 И β -ЦЕОЛИТА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Ag, ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ «ХОЛОДНОМ СТАРТЕ»

Темерев В.Л.¹, Афонасенко Т.Н.¹, Балтахинов В.П.², Иост К.Н.¹, Цырульников П.Г.¹

¹*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,*

Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5

E-mail: tv1@ihcp1.oscsbras.ru

В настоящее время актуальна проблема обезвреживания автомобильных выхлопов, загрязняющих окружающую среду, в частности выхлопов так называемого «холодного старта». Для дожигания автовыхлопа разработано много катализаторов, однако для их эффективной работы требуется соблюдение температурного режима, а, именно, нагрев выше температуры зажигания. При старте двигателя разогрев катализатора до T зажигания происходит в течение нескольких минут, что приводит к выбросу вредных веществ в атмосферу.

В решении этой проблемы для бензиновых двигателей намечено несколько путей. Один из них предполагает использование перед блоком с трёхмаршрутным катализатором, дожигающего, при достаточном разогреве, практически всю органику дополнительного адсорбера, который бы улавливал и удерживал вредные компоненты выхлопа вплоть до температуры зажигания на 3-маршрутном катализаторе (~ 200°C). В настоящее время ведётся поиск компонентов и состава адсорбента. Найдено, что высокой адсорбционной

способностью по отношению к ароматическим углеводородам обладают цеолиты, особенно при их модифицировании некоторыми металлами, например Ag.

Целью представленной работы было выявить влияние содержания серебра в цеолитах β и ZSM-5 на адсорбцию толуола при температурах $\geq 100^\circ\text{C}$. Поскольку пары воды (присутствующие в автовыхлопе) существенно влияют на величину адсорбции толуола на модифицированном цеолите, нами было также выполнено экспериментальное исследование влияния паров H_2O на адсорбцию и проведён квантово-химический расчёт теплоты адсорбции толуола и воды на различных формах серебра, стабилизированного в структуре цеолита (Ag^+ , Ag_2 -кластер).

Метод испытания предполагал термостатирование образца при 100°C в токе газовой смеси имитирующей автовыхлоп, адсорбцию паров толуола ($C=150$ ppm), с последующей отдувкой толуола и его термодесорбцией в две стадии – от 100 до 200°C (слабосвязанного) и от 200 до 400°C (прочносвязанного).

Найдено, что для образцов на основе ZSM-5 количество прочно связанного толуола с ростом содержания серебра в образце постепенно увеличивается, проходя через максимум, что сопровождается уменьшением ёмкости по более слабосвязанному толуолу, а для образцов на основе β -цеолита увеличение суммарной ёмкости по толуолу с ростом содержания серебра достигает максимума при 6-7% Ag. При этом максимальную адсорбцию прочносвязанного толуола наблюдали для образцов $\sim 10\% \text{Ag}$ масс./ZSM-5 и 6-7% Ag масс./ β -цеолита.

С другой стороны, нами обнаружено (см. ниже), что адсорбция толуола на образцах Ag/ZSM-5 ингибируется парами воды, но только до концентраций серебра в ZSM-5 5,6% масс. Это означает, что наряду с ионами Ag^+ , с увеличением содержания серебра и после прокаливании при 600°C , появляются другие формы серебра, способные более прочно адсорбировать толуол, чем воду.

Для оценки энергии адсорбции молекулы воды и толуола на катионных центрах Ag^+ выбрана модель цеолитного фрагмента T5 - Ag^+ . Другой активной модельной частицей, стабилизированной на T5, был выбран двухатомный кластер серебра. Использовали метод DFT (Density Functional Theory) для расчётов теплоты сорбции воды и толуола на этих моделях. Расчёты проводили с использованием программы Gaussian-98 в стандартных базисах 6-31G(d) и LANL2DZ с использованием гибридного функционала B3LYP. Этот выбор обеспечил компромисс между вычислительной эффективностью и достаточной точностью.

Показано, что теплоты адсорбции модельного вещества толуола на ионных центрах цеолита T5- Ag^+ меньше, чем теплоты адсорбции воды, что объясняет ингибирующее

влияние воды на адсорбцию толуола на низкоконцентрированных по серебру образцах цеолитов. Показано, что для концентрированных по серебру образцах, содержащих кластеры типа Ag_n , ингибирующее действие воды на адсорбцию толуола отсутствует. Квантово-химические расчёты, проведённые для кластеров серебра (Ag_2), показали, что теплоты адсорбции толуола в этом случае гораздо выше, чем для воды, что объясняет отсутствие ингибирования.

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ БИС-АЦЕТИЛАЦЕТОНАТА ПАЛЛАДИЯ И КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ

Титова Ю.Ю., Белых Л.Б., Шмидт Ф.К.

Иркутский государственный университет,

664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1,

E-mail: fkshmidt@chem.isu.ru

В докладе представлены результаты исследования наноразмерных палладиевых катализаторов гидрирования, полученных под действием неорганических комплексных гидридов, и предложены подходы к целенаправленному синтезу высокоэффективных каталитических систем.

В частности, на примере каталитической системы $Pd(acac)_2 - LiAlH_4$ показано, что взаимодействие исходных компонентов протекает через ряд стадий, включающих восстановление $Pd(acac)_2$ тетрагидроалюминатом лития; каталитическое разложение образующегося алана на элементы; редокс-процесс между алюминием и $Pd(acac)_2$ и образование твердого раствора замещения. Присутствие алюминия в наночастицах палладия является причиной низкой каталитической активности образующихся наноразмерных палладиевых катализаторов и ингибирующего действия тетрагидроалюмината лития. Обнаружено резкое повышение активности каталитической системы $Pd(acac)_2 - LiAlH_4$ в гидрировании при хранении раствора восстановителя в инертной атмосфере (рис. 1).

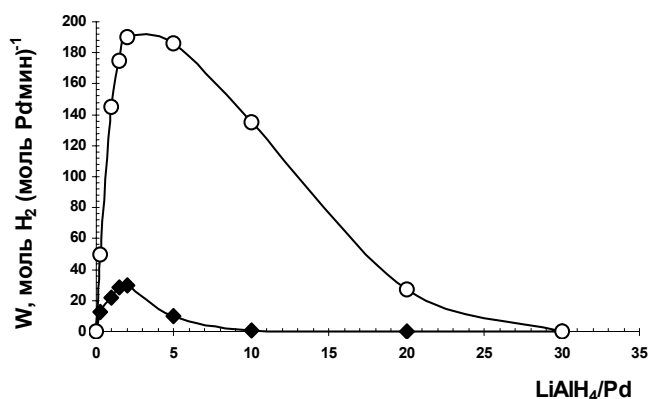


Рис. 1. Гидрирование стирола в присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\text{асас})_2 - \text{LiAlH}_4$: (◆)-свежеприготовленный раствор LiAlH_4 ; (○)-хранившийся в инертной атмосфере 24 ч. $C_{\text{Pd}} = 5$ ммоль/л, $[\text{субстрат}]/\text{Pd}(\text{асас})_2 = 870$, растворитель – бензол, $T = 30$ °C, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм.

Методом ЯМР ^{27}Al и РФА установлено, что эффект активации обусловлен частичным гидролизом LiAlH_4 с образованием алюмоксанов и уменьшением доли ингибитора - алюминия. Показано, что для синтеза высокоэффективных палладиевых катализаторов гидрирования целесообразно использовать не LiAlH_4 , а его алкоксипроизводные. На примере *n*- и *t*-бутанола установлено, что при алкоголизе LiAlH_4 образуется смесь моно-, ди-, триалкоксиалюмогидридов лития, причем в случае *t*-BuOH при эквимольных соотношениях реагентов часть LiAlH_4 остается непрореагировавшей. Соотношение между продуктами алкоголиза тетрагидроалюмината лития $\text{LiAlH}_x(\text{OR})_{4-x}$ ($x = 1-3$) зависит как от природы спирта, так от отношения $\text{ROH}/\text{LiAlH}_4$. Различия в модифицирующем действии *n*- и *t*-бутанола на свойства палладиевых катализаторов гидрирования связаны с восстановительной способностью образующихся $\text{LiAlH}_x(\text{OR})_{4-x}$ по отношению к $\text{Pd}(\text{асас})_2$.

При использовании в качестве восстановителя NaBH_4 впервые была получена бимодальная зависимость удельной активности палладиевых катализаторов в модельной реакции гидрирования стирола от соотношения В/Pd. Столь необычный характер зависимости связан с рядом факторов: изменением доли и размера частиц восстановленного палладия; а также вкладом процессов каталитического разложения образующегося борана, гидролиза NaBH_4 и продуктов его превращения с образованием борных кислот, выступающих в качестве стабилизаторов наночастиц палладия.

Рассмотрена роль металлогидридных соединений непереходных металлов в формировании катализаторов. Наряду с известной функцией восстановителя, эти соединения определяют природу лигандной оболочки, стабилизацию наночастиц, их размер и распределение частиц по размерам, а также концентрацию координационно-ненасыщенных поверхностных атомов Pd – выполняющих основную функцию в гидрогенизационном

катализе. Сформулирована концепция синтеза новых катализаторов гидрирования, заключающаяся в подборе оптимального соединения непереходного элемента, как восстановителя переходного металла, при взаимодействии которого с ацетилацетонатом переходного металла образуются лиганды, вместе с другими специально вводимыми лигандами (амины, фосфины), определяющие размер и распределение наночастиц.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОПУТНОЙ НЕФТИ В ГАЗОКОНДЕНСАТЕ В БЛИЖНЕЙ ИК-ОБЛАСТИ

Томская Л.А., Василенко П.А., Рябов В.Д.

Российский Государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина,

119991, г. Москва, Ленинский проспект, д.65

E-mail: pla23@mail.ru

В настоящее время на предприятиях газовой отрасли отсутствует удобная и достаточно надежная экспрессная методика определения концентрации попутной нефти в газовом конденсате (ГК). Это означает, что на добывающих предприятиях практически не существует оперативного метода контроля состава продукции нефтегазоконденсатных скважин в процессе эксплуатации.

Известно, что знание закономерностей изменения состава и свойств углеводородных систем в процессе разработки нефтегазоконденсатных месторождений облегчает выбор режимов эксплуатации скважин и контроль продвижения контура нефтеносности к забою эксплуатационных скважин. Кроме того, определение содержания попутной нефти в продукции газоконденсатных скважин необходимо для учета массовой доли нефти в отправляемых потребителям газоконденсатов.

Предлагаемый способ ИК-спектрометрического определения содержания нефти в стабильном газовом конденсате, позволяет оперативно контролировать массовое содержание попутной нефти в продукции нефтегазоконденсатных скважин с помощью инфракрасного анализатора растворов ИКАР-3. Анализатор ИКАР-3 сертифицирован и внесен в Госреестр средств измерений РФ.

Основные достоинства способа: пробоподготовка не требуется; объём пробы – не более 5мл; процесс измерения занимает 5 - 10минут.

Принцип действия анализатора основан на измерении интенсивности прошедшего через определяемое в растворе вещество света по отношению к интенсивности излучения светового источника, прошедшего через опорную пробу на определенной длине волны.

Объектами изучения являлись газоконденсаты и нефти различных скважин Уренгойского газоконденсатного месторождения (УГКМ).

Для того чтобы определить какие углеводороды вносят наибольший вклад в способность поглощать излучение, нефть и газоконденсаты были разделены на узкие фракции от начала кипения до 200°C перегонкой при атмосферном давлении и на 50-градусные фракции вакуумной перегонкой в пределах 200-350°C. Было получено, что чем тяжелее фракция, тем выше оптическая плотность. Групповой состав фракций был определен методами ГЖХ на капиллярной колонке и ИК-спектроскопии в интервале волновых чисел 4000-400 см⁻¹

Сравнив групповой состав фракций, можно сделать вывод о том, что, в большинстве случаев, чем выше пределы выкипания фракции нефти, и соответственно, ее молекулярная масса и плотность, и чем больше содержание ароматических углеводородов, тем больше оптическая плотность.

Основной проблемой разрабатываемой методики ИК-спектрометрического определения содержания попутной нефти в газоконденсате является выбор индивидуального вещества, обладающего спектральными характеристиками близкими к спектральным характеристикам газоконденсатов, для использования в качестве опорной пробы.

С целью выбора подходящего вещества для приготовления калибровочных растворов, проводились исследования спектров некоторых индивидуальных углеводородов: алканов, нафтенов и ароматических углеводородов. По величине оптической плотности к газоконденсатам близкими оказались алканы. Оптическая плотность декана близка к средней оптической плотности газоконденсатов.

Исследования оптических свойств газоконденсатов и нормальных алканов в ближней ИК-области позволило подобрать в качестве опорной пробы и получить калибровочные зависимости с использованием декана.

Исходя из имеющихся спектральных характеристик изученных газоконденсатов, получены калибровочные зависимости содержания нефти в декане и нефти в ГК. В кювете в качестве опорной пробы находился декан или газоконденсат ГК соответственно.

Концентрации нефтей при построении усредненной калибровки для определения концентрации нефти в ГК концентрации брали от 0,1 до 100%.

Из полученных калибровочных зависимостей вычисляли коэффициент поглощения. Этот коэффициент поглощения в дальнейшем используется в приборе ИКАР-3 для измерения концентрации нефти в исследуемом газоконденсате.

В соответствии с полученными калибровочными зависимостями были проведены измерения содержания нефти в конденсатах. Результаты сравнили с фотоколориметрическим методом на КФК-3 в УФ-области и рефрактометрическим методом.

ИК-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДЫ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ В ПРИСУТСТВИИ СИЛЬНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Трошин В.В., Шелудякова Л.А., Миронов И.В.

Институт неорганической химии,

630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 3

E-mail: l311@che.nsk.su

В связи с широким применением неводных растворителей в анализе и химической технологии актуален вопрос определения в них содержания воды. Стандартный метод Фишера имеет ряд известных ограничений — анализу этим методом могут мешать значительные количества сильных кислот и окислителей. Известное распространение получил метод количественного ИК-спектрометрического определения воды. Его используют для нахождения общего содержания воды и для анализа состояния воды в растворителях. Однако метод чувствителен к виду растворителя и добавкам других веществ. Выяснение влияния сильных кислот на ИК-спектрометрию воды важно для экстракции, где часто используются концентрированные кислоты, которые переходят и в органическую фазу, оказывая влияние на свойства системы. Цель работы состояла в рассмотрении возможности ИК-спектрометрического определения воды в присутствии ряда часто применяемых при экстракции кислот.

В качестве растворителей нами были выбраны хлороформ, ацетонитрил и 1,2-дихлорэтан. Во всех растворителях наблюдаются две полосы поглощения, связанные с валентными колебаниями О—Н групп воды. В хлороформе и дихлорэтане практический интерес представляют наиболее интенсивные полосы с волновыми числами 3684 и 3574 см⁻¹, соответственно; в ацетонитриле — обе полосы. Ниже в таблице представлены значения молярных коэффициентов поглощения воды для трёх растворителей с указанием максимальных измеренных нами концентраций воды. Градуировочные зависимости линейны в исследованном диапазоне концентраций.

Растворитель	$C_{H_2O(max)}$, М	ν , cm^{-1}	ϵ , $M^{-1}cm^{-1}$
Ацетонитрил	0,20	3543	91±2
		3618	115±4
Ацетонитрил с $HClO_4$	0,20	3543	61±2
		3618	58±1
1,2-дихлорэтан	0,11	3574	88±4
Хлороформ	0,030	3684	43±1

Основные эксперименты по влиянию добавок кислот были выполнены с ацетонитрилом. Для установления влияния кислот на ИК-спектры воды делали добавки концентрированных и разбавленных HNO_3 , HCl и $HClO_4$ таким образом, чтобы концентрация воды составляла 0.1 М. Хлорная кислота оказывает заметное влияние на интенсивность поглощения: добавка кислоты ведёт к уменьшению интенсивности, причем, чем больше концентрация кислоты, тем интенсивность снижается больше: для добавки 9.3 М $HClO_4$ — на 40%. Тем не менее, измерения в присутствии $HClO_4$ постоянной концентрации показали, что зависимость интенсивности полос воды от концентрации H_2O в растворе имеет линейный характер, что делает возможным определение воды и в присутствии хлорной кислоты при внесении соответствующих поправок.

В случае с HNO_3 спектры 0.1 М растворов воды в ацетонитриле в присутствии кислот разной концентрации мало отличались от спектров 0.1 М воды без добавления кислоты. Добавки соляной кислоты при её концентрации меньше 6 М не оказывали влияния на спектр воды. При добавках больших количеств кислоты интенсивность поглощения воды снижалась примерно на 10%.

С целью выяснения форм, в которых находятся кислоты в исследованных условиях, были проведены кондуктометрические исследования. Для измерения делали добавки кислот 9.30 М $HClO_4$, 11.7 М HCl и 16.06 М HNO_3 в ацетонитрил таким образом, чтобы концентрация воды в ацетонитриле составляла 0.1 М. Выяснилось, что в условиях эксперимента соляная и азотная кислоты находятся в недиссоциированном состоянии, в то время как хлорная кислота диссоциирована практически полностью. Возможно, именно с этим связаны различия в спектрах воды в присутствии кислот. В случае хлорной кислоты в растворе появляется ион водорода, который, как известно, образует с молекулами воды гидраты $H_3O^+ \cdot nH_2O$. При этом количество свободной воды уменьшается и, соответственно, падает интенсивность ее полосы. Ниже представлены результаты определения воды в ацетонитриле в присутствии хлорной кислоты.

Введено, М	Найдено, М	S _r
0,05	0,048±0,005	0,11
0,1	0,097±0,009	0,09
0,15	0,141±0,015	0,11

Из таблицы видно, что случайная погрешность определения не превышает 10%. Таким образом, данный метод позволяет определять содержание воды и в присутствии сильных кислот.

ПРИРОДНЫЙ И ПОПУТНЫЙ НЕФТЯНОЙ ГАЗ КАК ОСНОВНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Турлыгожаева Ж.Д.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского.

ул. Д.Кунаева, 142, Алматы, 050010, Республика Казахстан

E-mail: tungatarova58@mail.ru

Известно, что природных запасов нефти для обеспечения транспортных средств жидким топливом хватит на небольшой отрезок времени. Поэтому пристальное внимание, начиная с 90-х годов прошлого века, уделяется синтезу водорода и водородсодержащих смесей для производства водородных топлив. Ведущие страны мира принимают различные программы, результатом деятельности которых должны быть к 2020 г экологически чистые автомобили массового потребления на водородном топливе. Также установлена высокая эффективность введения водорода в качестве добавки к автомобильным топливам. Показано, что добавка 5-15 мас.% водорода от расхода бензина позволяет снизить концентрацию CO, NO и углеводородов в отработанных газах автотранспорта, уменьшить расход бензина на 20-30%. К таким же результатам приводит и введение 4-5% водорода к дизельному топливу.

Нами проводились разработки по окислительному превращению метана природного газа в водородсодержащие композиции на Ni-, W-, K-содержащих катализаторах, бинарных и тройных системах, нанесенных на ZSM-5+Al₂O₃ (ИК СО РАН, поверхность – 370 м²/г, 20% Al₂O₃, 80% HZSM-5, Si/Al=40) и SIRAL-40 (Sasol Germany GmbH, поверхность – 520 м²/г, 40% SiO₂, 60% Al₂O₃) по влагоемкости с последующей сушкой (120°C) и прокалкой (500°C) в течение 3 часов на воздухе. Исследования проведены на установке проточного типа при

атмосферном давлении в трубчатом кварцевом реакторе с фиксированным слоем катализатора. Для окисления использовалась газовая смесь, содержащая метан и воздух в соотношении 1:2,4 (об.) при $W=7080 \text{ ч}^{-1}$ и температурах 800-950°C. Состав исходной и отходящей газовой смеси анализировался хроматографическим методом на хроматографе ЛХМ-72 с детектором по теплопроводности. Расчет хроматографических пиков проводился по калибровочным кривым, построенным для соответствующих продуктов. Катализаторы охарактеризованы методами РФА, осуществлено определение поверхности, пористости и элементного состава образцов.

В процессе окислительного превращения метана при 800-950°C установлено образование водорода, оксида и диоксида углерода. С повышением температуры на всех образцах наблюдалось увеличение выхода H_2 и CO при значительном избытке H_2 . Соотношение H_2/CO повышалось от 0,1 (5%Ni-5%W-5%K/ZSM-5+ Al_2O_3) до 7,6 (5%Ni/Siral-40). На рисунке 1 показана зависимость выхода H_2 от температуры реакции и состава активной фазы.

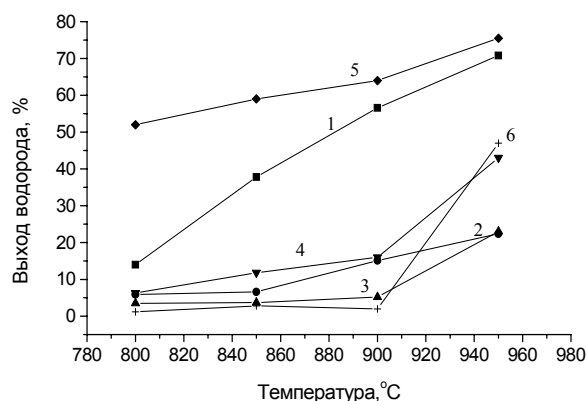


Рис.1. Влияние температуры реакции и состава активной фазы катализатора на выход водорода. $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2=29,7:14,8:55,5$ (об.%), $W=7080\text{ч}^{-1}$.

Носитель - $\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, Активная фаза: 1 - 5%Ni, 2 - 5%K, 3 - 5%W, 4 - 5%Ni-5%W, 5 - 5%Ni-5%K, 6 - 5%Ni-5%W-5%K.

По активности катализаторы, нанесенные на $\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$, можно расположить в следующий ряд в порядке убывания выхода водорода: Ni-K (75,5%) > Ni (70,8%) > Ni-W-K (47,0%) > Ni-W (43,0%) > W (23,0%) > K (22,4%). Сравнение показателей процесса на оптимальных образцах (5% Ni-5% K и 5% Ni) (рисунок 2), нанесенных на $\text{ZSM-5}+\text{Al}_2\text{O}_3$ и Siral-40 показало, что природа носителя играет важную роль в повышении выхода H_2 .

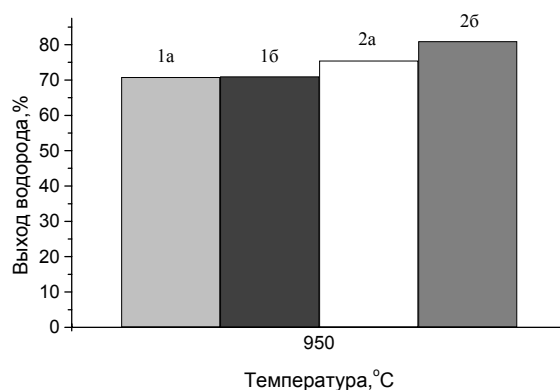


Рис.2. Влияние природы носителя на выход водорода при 950°С.

$CH_4:O_2:N_2=29,7:14,8:55,5$ (об.%), $W=7080ч^{-1}$. 1a - 5%Ni/ZSM-5+Al₂O₃, 1б – 5%Ni//Siral-40, 2a - 5%Ni-5%K/ZSM-5+Al₂O₃, 2б - 5%Ni-5%K//Siral-40.

В результате проведенных исследований установлено, что Ni-содержащие моно- и биметаллические (Ni-K) образцы обладают наилучшими характеристиками в процессе селективного получения водорода из метана.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА МОНООЛЕФИНАМИ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Фетисова В.А., Малахов Э.В., Ивашкина Е.Н.

Томский политехнический университет,

Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: v1205f@list.ru

Линейные алкилбензосульфаты (ЛАБС) являются ценным сырьем при производстве синтетических моющих средств (СМС). Алкилирование бензола длинноцепочечными моноолефинами - одна из завершающих стадий в производстве ЛАБС. Биологическая разлагаемость и моющая способность конечного продукта сильно зависят от условий получения ЛАБ и состава используемого сырья.

Т.к. проведение активного эксперимента на действующей установке с целью исследования влияния на процесс различных факторов нецелесообразно из соображений

безопасности и с экономической точки зрения, компьютерное моделирование процесса алкилирования является хорошим инструментом повышения эффективности существующего производства.

Нами предложена математическая модель реакторного процесса алкилирования, которая построена на основе разработанной формализованной схемы превращений. Кроме целевой реакции образования ЛАБ, в данную схему превращений входят также побочные реакции: образование дифенилалканов (ДФА), диалкилбензолов (ДАБ) и полиалкилбензолов (ПАБ).

Оценка кинетических параметров данных реакций произведена на основе данных лабораторных анализов, полученных с действующей установки по производству линейных алкилбензолов (ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез»).

Т.к. результаты расчета выхода целевого продукта хорошо согласуются с аналогичными данными, полученными с производства, данная модель может быть использована для оценки эффективности протекания процесса алкилирования при различных технологических условиях и прогнозирования поведения основных показателей при изменении состава сырья или условий в реакторе.

В частности, с использованием предложенной модели было проведено исследование влияния температуры процесса на его селективность (рис. 1), мольного соотношения бензол/олефины и соотношения HF/углеводороды на выход целевого продукта (рис. 2 и 3).

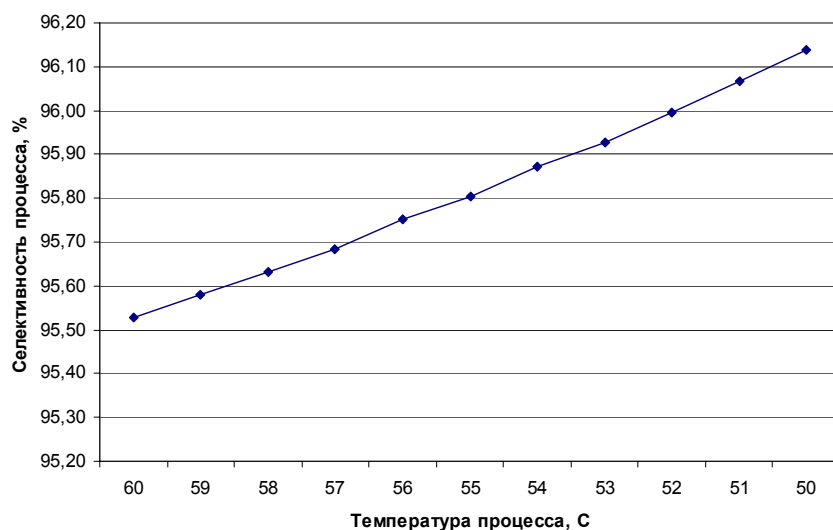


Рисунок 1 - Селективность процесса алкилирования в зависимости от температуры.

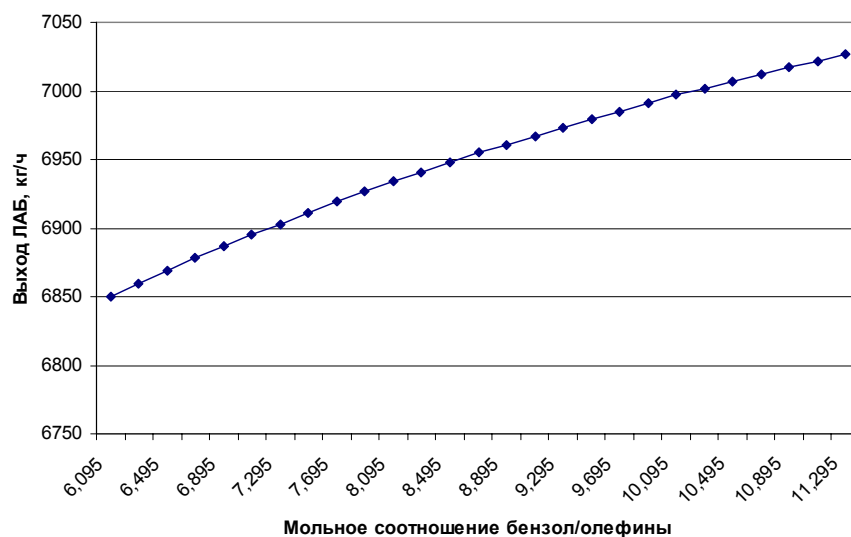


Рисунок 2 - Зависимость выхода ЛАБ от мольного соотношения бензол/олефины.

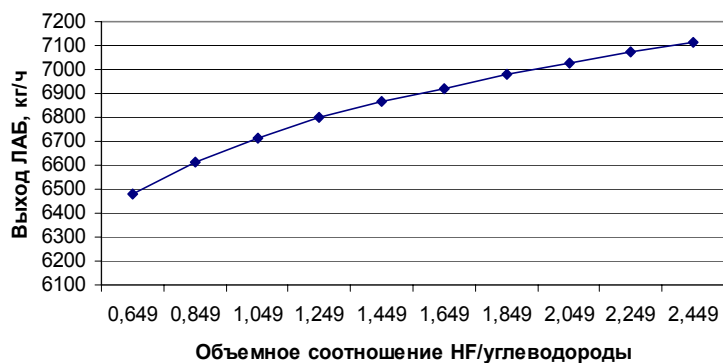


Рисунок 3- Зависимость выхода ЛАБ от соотношения HF/углеводороды.

Следует отметить, что включение данной модели в единую моделирующую систему производства ЛАБ-ЛАБС (дегидрирование парафинов – гидрирование диолефинов – алкилирование бензола олефинами) даст новые возможности для комплексного исследования влияния различных производственных факторов на выход и качество конечного продукта.

МОДЕЛЬ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛ ЭТИЛЕНОВОГО РЯДА НА ГОМОГЕННЫЕ ПОВЕРХНОСТИ С ВОЗМОЖНОСТЬЮ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Горбунов В.А., Фефелов В.Ф.

Омский государственный технический университет,

г. Омск, пр. Мира, 11

E-mail: Fefelov_Vasily@mail.ru

Адсорбция газов на твердые поверхности представляет собой огромный интерес, как с практической, так и с теоретической точки зрения. Экспериментальные данные показывают, что многие реальные молекулы при адсорбции занимают более одного активного центра (ац). Даже такие простые газы как азот, кислород и монооксид углерода – полиатомны, а такие большие молекулы как линейные углеводороды, вообще говоря, должны рассматриваться в свете многоцентровой адсорбции [1]. Однако, большинство работ посвящены одноцентровой адсорбции. Более того, последние исследования показали, что ненасыщенные углеводороды этиленового ряда образуют различные поверхностные комплексы в зависимости от температуры субстрата [2, 3].

Целью данной работы является построение и исследование имитационной модели адсорбции димеров на однородные поверхности с возможностью образования адсорбтомом различных поверхностных комплексов.

Для описания процесса адсорбции, мы использовали модель решеточного газа. Так как в этиленовых углеводородах активным фрагментом является $C=C$, то наиболее целесообразным было рассмотрение адсорбции гомоядерных димеров. Такие димеры при адсорбции могли занимать либо два, либо один ац, с образованием ди- σ связи и π -комплекса, соответственно. Нами была изучена адсорбция димеров на гексагональную, квадратную и треугольную решетки. В модель были введены бесконечно сильные отталкивательные взаимодействия между ближайшими соседними частицами, которые в первом приближении учитывают собственный размер молекулы. Модель была исследована в большом каноническом ансамбле с помощью метода Монте-Карло. Параметрами модели являлись химический потенциал, температура и разность между теплотами образования поверхностных комплексов (Δ).

Нами были построены изотермы адсорбции для различных величин Δ на всех трех решетках. С увеличением Δ на изотермах появляются две ярко выраженные ступеньки соответствующие упорядоченным фазам со степенями покрытия поверхности $\theta_1=0,55(5)$ и $\theta_2=0,5$ – для гексагональной решетки; $\theta_1=0,5$ и $\theta_2=0,5$ – для квадратной решетки; $\theta_1=0,4$ и

$\theta_2=0,33(3)$ – для треугольной. Причём в случае треугольной и гексагональной решётки функция степени покрытия поверхности от химического потенциала носит немонотонный характер (то есть с ростом давления в газовой фазе степень покрытия поверхности уменьшается). Однако, при адсорбции димеров на квадратную решетку, как изотерма, так и функция степени покрытия носят монотонно возрастающий характер. Этот факт объясняется спецификой упорядоченных структур на каждой из решёток.

Научный руководитель – д-р хим. наук, проф. А.В. Мышлявцев.

Литература:

1. Rudzinski W. et al. A new molecular probe method to study surface topography of carbonaceous solid surfaces // Langmuir – 1996 – V.12 – P. 170.
2. Nagao M., Mukai K., Akagi K., Tsuneyuki S, et al. Precursor mediated cycloaddition reaction of ethylene to the Si(100)c(4×2) surface // J. Am. Chem. Soc. – 2004 – V.126 – P. 9922 - 9923.
3. Hiroyuki S. Kato, Masayuki Wakatsuchi, Maki Kawai, Jun Yoshinobu. Different adsorbed states of 1,4-cyclohexadien on Si(001) controlled by substrate temperature // J. Phys. Chem. C – 2007. – V.111. - P. 2557-2564.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЕГО КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ

Филиппева А.А., Раздьяконова Г.И.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,

Омск, 5-я Кордная, 29

E-mail: Lacsum@ihcp2.oscsbras.ru

Высококонцентрированные суспензии дисперсного углерода находят применение как пигменты и наполнители в производстве искусственных волокон, тонкопленочных покрытий, при получении воднодисперсионных красок, в строительных растворах и других областях техники [1]. Для суспензий технического углерода немаловажным свойством является их вязкость. Это свойство обеспечивает возможность использования высокоскоростного смесительного оборудования точное дозирование суспензий в раствор полимера, эффективность её выгрузки из транспортной тары (полноту выгрузки и время,

затрачиваемое на эту операцию). Вязкость суспензии зависит от температуры, наполнения по формуле Эйнштейна [2] и от формы частиц наполнителя [3]. Как правило, реологические свойства суспензии устанавливают экспериментально при действии простейших деформирующих усилий, например простого сдвига. Это позволяет выявить аналитическую форму закона деформации, которому подчиняется суспензия при действии на неё простейшего деформирующего усилия, определить величины её вязкости и их связь с составом суспензии. В работе использовали образцы технического углерода П 161, П 267-Э и Т 900, полученные на промышленном реакторе. Образцы дисперсного углерода марок П 161 и П 267 Э являются структурными гомологами, отличающиеся только порядком ветвления агрегатов, а частицы дисперсного углерода марки Т 900 имеют сферическую форму. Водные суспензии дисперсного углерода получали на лабораторном бисерном измельчителе с применением бисера диаметром $2 \pm 0,2$ мм в течение 180 минут. Измерения зависимости напряжения сдвига от скорости деформации проводили на приборе REOTEST-2 (Prüfgeräte-Werk Metingen, Германия) с использованием цилиндрической измерительной системы при отношении диаметров цилиндров 0,98. Скорость деформации изменяли в пределах от 145,8 до 1312 с^{-1} .

Суспензия технического углерода является реологически сложной средой. Для определения реологических свойств суспензии исследовали напряжения сдвига (τ) образцов суспензий с разной объемной долей (γ) наполнителя при фиксированных значениях скорости сдвига ($\dot{\gamma}$). Зависимости напряжения от скорости деформации всех суспензий имели линейный вид. Установлено, что напряжение в суспензии пропорционально скорости деформации, то есть реологическое поведение образцов суспензии при данном режиме деформирования, описывается законом Гука $\tau = G \cdot \dot{\gamma}$, где G - модуль сдвиговой упругости суспензии, и подчиняется закону Ньютона для течения жидкостей $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$, где η - динамическая вязкость жидкости в ламинарном режиме течения [3]. Постоянный коэффициент η уравнения $\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$, зависит от объёмной доли дисперсного углерода в суспензии и составляет при γ до 0,127 величины от 0,07 до 0,17.

Для технологий получения и переработки наиболее выгодны суспензии с низкими реологическими свойствами. Чем более текучи суспензии, тем меньше время их выгрузки, ожидаются меньшие затраты энергии на процесс и получения, и их переработки (выгрузки, дозирования). Однако, текучесть суспензий (численные значения коэффициентов в уравнениях зависимости скорости сдвига от напряжения суспензии) уменьшается при возрастании концентрации дисперсной фазы. Получены полные реологические кривые суспензий технического углерода с разными объёмными долями дисперсной фазы. Уменьшение текучести суспензии при возрастании концентрации дисперсной фазы можно

объяснить появлением структурной жесткости пространственной сетки твердой фазы в суспензии, обусловленной увеличением числа коагуляционных контактов при сближении дисперсных частиц в суспензии. Выявлено, что с увеличением концентрации технического углерода в суспензии её текучесть снижается, возрастают вязкость и энергия, затрачиваемая на течение суспензии. Резкие изменения удельной энергии, затрачиваемой на деформацию сетки суспензии указывают на изменение режима течения суспензии при достижении некоторого критического значения в ней концентрации дисперсной фазы. Для концентрированных суспензий П 161 и П 267-Э характерна дилатансия вязкопластичность, то есть отклонение вязкости от её постоянного значения при увеличении скорости деформации суспензии в сторону уменьшения, что связано с изменением строения (ломкой структур структурированностью) твёрдой фазы в суспензии (рис.7). Для концентрированных суспензий Т 900 дилатансия вязкопластичность не характерна. Для определения критической объёмной доли технического углерода в концентрированной суспензии, при достижении которой меняется ламинарный режим течения суспензии, сравнили логарифмы вязкости соответствующей суспензии от объёмной доли наполнителей.

Критической объёмной долей П 267-Э в суспензии является 0,135. Если объёмная доля П 267-Э в суспензии превысит 0,135, то такая суспензия будет очень вязкой, трудно течь из транспортной тары, иметь большие потери при выгрузке, т.е. неудобной в переработке.

Диспергирование дисперсного углерода осуществляется послойно.

По скорости диспергирования в водной среде дисперсные углероды располагаются в ряд П 145 < П 121 < П 245 < П 267 Э < П 324 < П 514 < П 702, что связано с морфологией агрегатов каждой марки дисперсного углерода. Аналогично изменяется и фактор формы агрегатов.

Литература:

1. Способ определения кажущейся плотности тонкодисперсных материалов / Г.И. Раздьяконова, С.В. Орехов .-А.С. 1260739, БИ №36, 1986.
2. Поверхностно-активные вещества. Справочник/ под ред. Абрамзона А.А. и Гаевого Г.М. .- Л.: Химия, 1979.- 376 с.
3. Бибик, Е.Е. Реология дисперсных систем. - Л.: Изд-во Ленингр.ун-та.-1981.-С. 9-10.-172 с.

ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ Н-ПАРАФИНОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Францина Е.В., Ивашкина Е.Н.

Томский политехнический университет

E-mail: evf86@sibmail.com

Сырьевой базой для производства синтетических моющих средств (СМС) являются алкилбензолы (АБ) и алкилбензосульффонаты (АБС). В настоящее время в мире действует около 40 заводов по производству АБ и АБС. Эти заводы обеспечивают около 70% всего рынка моющих средств. Темп роста потребления алкилбензолов в России составляет 6% в год.

Лимитирующей стадией процесса получения АБ является дегидрирование высших парафинов C_9-C_{14} на Pt-катализаторах с получением соответствующих моноолефинов, которые в дальнейшем используются при алкилировании ими бензола. Эффективность производства АБ в основном определяется эффективностью протекания именно этой стадии.

Катализаторы дегидрирования весьма многочисленны и разнообразны по своему химическому составу. Вместе с тем имеется сравнительно немного опубликованных работ, в которых в достаточно широком интервале одинаковых условий приготовления и испытания сопоставляются катализаторы различного состава [1]. Поэтому целью данной работы явилось сравнительная характеристика трех Pt-содержащих катализаторов дегидрирования н-парафинов марок КД-1, КД-2, КД-3 (КД, условное обозначение), используемых в промышленности.

Разработанная на основе механизма процесса дегидрирования на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета компьютерная моделирующая система позволяет проводить расчет показателей процесса и прогнозировать срок службы различных катализаторов дегидрирования [2].

С применением разработанной системы были проведены прогнозные расчеты показателей процесса дегидрирования высших парафинов $C_{10}-C_{13}$, таких как температура входа в реактор дегидрирования, выход олефинов, содержание кокса для различных катализаторов.

Расчеты на модели показали, что при работе катализаторов КД-1 и КД-2 (при прочих равных технологических параметрах) степень закоксовывания их будет различна. Температура входа в реактор дегидрирования, загруженного КД-2, ниже, чем в реактор с загрузкой КД-1 при одинаковом заданном выходе продукта 9,89% (масс.). Поэтому при более

мягком температурном режиме на поверхности Pt-контакта отлагается меньшее количество кокса, за счет чего увеличивается длительность срока службы контакта (рис.1).

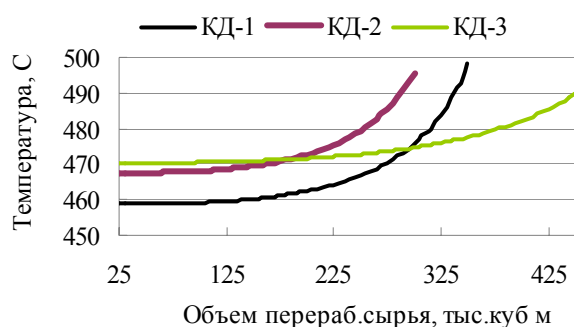


Рисунок 1.– Темп подъема температуры входа в реактор при работе различных катализаторов

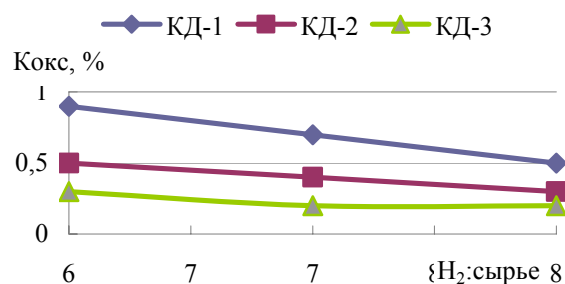


Рисунок 2.– Содержание кокса в зависимости от соотношения H₂:сырье при эксплуатации разных катализаторов

При эксплуатации любого катализатора возникает ряд проблем, связанных с его дезактивацией. В данном процессе замедление скорости дезактивации катализатора достигается повышением давления водорода в системе, благодаря гидрированию промежуточных продуктов уплотнения, но одновременно снижается и равновесная концентрация целевого продукта дегидрирования.

Катализатор дегидрирования КД-3 отличается максимальной стабильностью по сравнению с КД-1 и КД-2 и может эксплуатироваться ок. 300 суток, при сохранении высокой активности и селективности, тогда как КД-1 и КД-2 прослужат ок. 200 и 150 суток, соответственно.

Таким образом, проведенный с применением технологической моделирующей системы анализ катализаторов дегидрирования n-парафинов показал, что экономически целесообразным является использование в процессе КД-3, так как этот катализатор обладает высокой активностью, по селективности он не уступает КД-1 и КД-2, а также имеет наибольший срок службы, вследствие более плавного подъема температуры входа в реактор и меньшей скорости дезактивации коксом.

Литература:

1. Буянов Р.А., Пахомов Н.А. Катализаторы и процессы дегидрирования парафинов и олефинов // Кинетика и катализ. – 2001. – т. 42. – № 1. – С. 72-85.
2. Кравцов А.В., Хадарцев А.Ч., Шатовкин А.А., Милишников А.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д., Юрьев Е.М. Компьютерное моделирование процесса дегидрирования высших n-парафинов на Pt-катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.– 2007. — № 5. — с. 35-40.

ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ МОДЕЛЬНОГО СОЕДИНЕНИЯ БИОНЕФТИ – АНИЗОЛА НА НЕСУЛЬФИДИРОВАННЫХ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Хромова С.А., Булавченко О.А., Ермаков Д.Ю., Лебедев М.Ю., Яковлев В.А.,
Черепанова С.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090*

E-mail: khromova@catalysis.ru

В настоящий момент проявляется повышенный интерес к использованию растительной биомассы в качестве альтернативного топлива и исходного сырья для получения компонентов моторных топлив. Одной из главных задач в этой области является улучшение свойств жидкого топлива, получаемого в результате быстрого пиролиза и сжижения биомассы под давлением. Содержание кислорода, который входит в состав компонентов бионефти, может достигать 45 % (масс.), что обуславливает ее низкие эксплуатационные характеристики: высокую вязкость, нелетучесть, агрессивность, несмешиваемость с ископаемым топливом, термическую нестабильность и склонность к полимеризации при хранении и транспортировке. Таким образом, необходимо улучшение свойств продуктов пиролиза растительной биомассы путем снижения содержания кислорода. Обычно для гидрооблагораживания бионефти используются предварительно сульфидированные катализаторы гидроочистки, такие как $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, но они достаточно быстро дезактивируются из-за удаления серы, которая загрязняет продукты целевого процесса. Целью данной работы являлась разработка и тестирование нессульфидированных катализаторов для данного процесса, а также изучение их свойств. В качестве модельного соединения для тестирования был выбран анизол, поскольку он имеет структуру подобную продуктам деполимеризации одного из компонентов растительной биомассы – лигнина. Была приготовлена и протестирована серия катализаторов, некоторые из которых показали активность в процессе гидродеоксигенации (степень гидродеоксигенации соответствует селективности образования продуктов, не содержащих кислорода) выше промышленных сульфидированных. Одна из таких систем, а именно Ni-Cu на оксиде алюминия, была исследована детально с целью возможной оптимизации состава. Для этого была приготовлена серия Ni-Cu катализаторов с разным содержанием металлов. Реакция проводилась при температуре 300 °С и давлении водорода 5 атм в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Было показано, что введение меди в никелевый катализатор увеличивает селективность образования алифатических продуктов (циклогексан,

метилциклогексан) по отношению к ароматическим (бензол, толуол). Исследование катализаторов методом РФА показало образование твердого раствора $Ni_{1-x}Cu_x$ при восстановлении катализатора, а из данных по зависимости параметра решетки носителя ($\delta-Al_2O_3$) от содержания Ni был сделан вывод об образовании на поверхности шпинели состава $NiAl_2O_4$. Результаты исследования катализаторов методом термoprogramмируемого восстановления (ТПВ) показали, что при данных условиях реакции (300 °С в атмосфере водорода) большая часть никеля находится в восстановленном состоянии благодаря влиянию меди, которая способствует восстановлению никеля при более низких температурах.

Работа поддержана проектом ВІОСUОР 518312 (FP6).

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ «МЯГКОГО» МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НА СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СМЕСИ ГИДРОКСОКАРБОНАТА НИКЕЛЯ, ПАРАМОЛИБДАТА НИКЕЛЯ И МЕТАВОЛЬФРАМАТА АММОНИЯ

**Чиркова О.А., Бакланова О.Н., Войтенко Н.Н., Муромцев И.В., Дуплякин В.К.,
Лихолобов В.А.**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: baklanova@ihcp1.oscsbras.ru

В настоящее время наблюдается большое разнообразие методов и приемов приготовления твердых катализаторов. В технологиях производства катализаторов основными приемами повышения реакционной способности являются перевод исходных веществ в растворы или их смешение с последующей высокотемпературной прокалкой. Принципиальные недостатки таких способов: это большие трудности в утилизации отходов, многостадийность и др. Особый интерес представляют новые способы активации и повышения реакционной способности твердых веществ, не имеющие упомянутых недостатков. Предлагаем новый подход – механохимическая активация (МХА).

В ходе МХА не столько увеличивается поверхность, сколько накапливаются дефекты во всем объеме кристалла. Это изменяет многие физико-химические свойства твердых веществ, в том числе и реакционную способность. Поскольку химические реакции с участием твердых веществ по-разному чувствительны к различным дефектам, которые содержатся в кристалле, задача МХА состоит не только в том, чтобы произвести накопление дефектов вообще, но и

получить именно тот вид дефектов, который необходим для данной реакции. Эта цель может быть достигнута подбором условий механического воздействия на кристалл (длительность воздействия, соотношение массы шаровой загрузки к массе навески).

В последнее время предложено использовать для синтеза высокорреакционные соединения – вещества, с участием которых протекают реакции с выделением воды. Это придает особую специфику, поскольку вода принимает участие во взаимодействии. Как правило, твердость таких соединений в 3-4 раза ниже, чем у безводных, что позволяет снизить уровень механических нагрузок и перейти к более мягким условиям активации, при этом сильно повышается эффективность процессов. Для такого типа реакций ввели название «мягкая механохимия».

Целью данной работы было изучение влияния параметров «мягкого» механохимического синтеза (ММС) на химический состав, строение и структуру активной каталитической композиции катализатора гидрообессеривания, и выбор оптимальных условий процесса, обеспечивающих получение вещества по фазовому составу близкого к составу активного компонента массивного катализатора гидроочистки описанный в патенте [1].

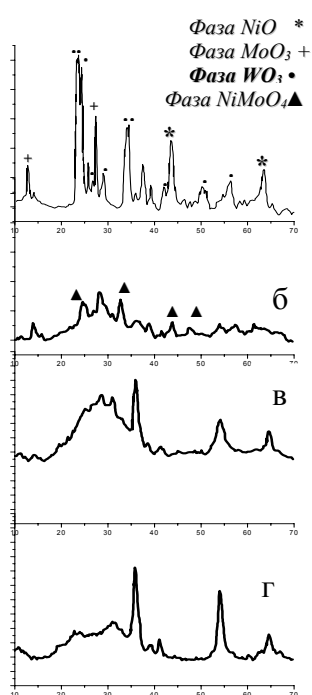


Рис 1- РФА:
а- исходная смесь;
б – смесь после МХА;
в – МХА смеси в оптимальных режимах;
г- активный компонент, описанный в патенте [1]

Совместную МХА смеси солей: гидроксокарбоната никеля, парамолибдата аммония и метавольфрамата аммония в соотношении (в пересчете на металлы) Ni:Mo:W = 3:1:1 проводили в мельнице АГО-2С при изменении времени МХА от 5 до 30 минут. В качестве мелющих тел использовали стальные шары диаметром от 3 до 8 мм. Все образцы после МХА прокаливали при 400°C, после чего проводился анализ образцов методами рентгенофазового анализа (РФА) на приборе D8 ADVANCE, Bruker и лазерной дифракции на приборе SALD - 2101, Shimadzu.

Для сравнения был проведен анализ РФА смеси солей после прокалки без проведения МХА.

Результаты представлены на рис. 1. Как видно из рисунка, после МХА на дифрактограмме исчезают рефлексы соответствующих оксидов солей, и появляются рефлексы фазы NiMoO₄ (рис 1а, б) и при последующей МХА появляются пики при $2\theta=38,7^\circ$, $2\theta=40,8^\circ$, $2\theta=53,6^\circ$ (рис 1в), что свидетельствует о появлении нового сложного соединения, содержащего, по-видимому, в своем составе, три металла.

Было изучено влияние толщины футерованного слоя на состав продуктов механохимической реакции и показано, что при толщине слоя материала на мелющих поверхностях 0,67 мк, на дифрактограммах отсутствуют пики, соответствующие оксидам металлов и фиксируются пики (рис. 1в), характерные для новых соединений. Сопоставление полученных результатов с результатами патента [1], где приводится дифрактограмма активного компонента массивного катализатора гидрообессеривания, показало, что фазовый состав образца, полученного при оптимальных параметрах МХА близок к фазовому составу активного компонента массивного катализатора гидроочистки, описанного в патенте [1], но полученного «мокрым» методом, через взаимодействие компонентов в водной среде.

Литература:

1. Патент US 6,534,437 B2 (2003г).

ПРИМЕНЕНИЕ БИОСОРБЕНТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ХРОМА (VI)

Чопабаева Н.Н.

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова

050010, Алматы, ул. Ш. Уалиханова, 106, Республика Казахстан

E-mail: nazch@mail.ru

Антропогенное загрязнение водного бассейна происходит по причине недостаточно эффективной очистки сточных вод. Особую опасность представляют соли тяжелых металлов, в том числе высокотоксичные соединения хрома (VI), присутствующие, в основном, в жидких отходах гальванических, кожевенно-обувной производств. Они обладают канцерогенными, мутагенными свойствами и оказывают негативное воздействие на экосистемы водоемов.

Существующие реагентные технологии очистки, включающие восстановление шестивалентного хрома в трехвалентную форму и осаждение последнего в виде гидроксидов, многостадийны, сложны и не соответствуют современным требованиям, поскольку не обеспечивают достижения высокого качества очищенной воды, приводят к образованию объемистых осадков, частичной или полной потере основных компонентов и требуют регулирования солесодержания воды после добавления химических реагентов.

Кроме того, обезвреживание разбавленных стоков этим способом сопряжено с рядом трудностей и экономически нецелесообразно.

Среди известных «безреагентных» способов детоксикации сточных вод одним из перспективных является сорбционный, предусматривающий использование селективных и высокочемких сорбентов.

Цель данной работы заключается в оценке эффективности использования новых высокопроницаемых фитосорбентов на основе привитых сополимеров древесины и 2,3-эпоксипропилметакрилата (2,3-ЭПМА) для сорбции ионов Cr(VI) из модельных растворов бихромата калия.

Исследовано влияние кислотности среды, концентрации ионов металла в растворе и продолжительности извлечения на параметры поглощения. Установлено, что сорбционные емкости (СЕ) ионитов на основе древесины, модифицированной 2,3-ЭПМА и полиэтиленимином (ПЭИ), полиэтиленполиамином (ПЭПА), 2-винилпиридином (2ВП) возрастают с уменьшением pH и увеличением концентрации Cr(VI) во внешнем растворе (таблица). Область минимума поглощения (2.2–7.4) совпадает с изоэлектрической точкой полиамфолитов. Наибольшая сорбционная активность, проявляющаяся в узком интервале pH 1–2 и 7.6–7.8, указывает на возможность селективного извлечения металла из реальных поликомпонентных растворов.

Найдено, что в кислых средах ионы хрома сорбируются в виде полимеризованных бихроматов, в нейтральной и щелочных – в форме простых двузарядных хромат-анионов. Процесс извлечения Cr(VI) на разработанных фитосорбентах в отличие от промышленных анионитов стирол-дивинилбензольного типа (АВ-28, АВ-16Г, АН-22, АН-23 и т.д.) протекает без окисления матрицы и функциональных групп амфолитов.

Изучение кинетики сорбции показало, что процесс при комнатной температуре протекает с высокими скоростями и завершается за 15 минут для всех исследованных сорбентов вне зависимости от природы аминирующего агента.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что альтернативные сорбенты на основе возобновляемого биосырья по сорбционно-кинетическим показателям не только не уступают, но и превосходят известные синтетические аналоги, что открывает широкие перспективы их использования в процессах избирательного концентрирования ионов хрома (VI) из сточных вод и технологических растворов. Доступность и низкая стоимость исходного сырья создает дополнительные преимущества в реализации крупнотоннажных производств предложенных сорбентов и создании на их основе малосточных, замкнутых систем водопользования.

Таблица. Сорбция ионов хрома (VI) из раствора $K_2Cr_2O_7$ амфотерными ионитами на основе древесины.

pH	$C_{Cr(VI)}$, г/л	СЕ азотсодержащих фитосорбентов на основе древесины, мг/г		
		ПЭИ	ПЭПА	2ВП
1.0	4.81	343	426	260
1.0	2.00	260	280	160
1.4	2.00	270	295	180
2.0	2.00	172	255	70
2.4	2.00	120	75	54
3.8	2.00	92	43,25	27
7.8	2.00	148	127	148
8.4	2.00	53	41	20

КОМПЬЮТЕННЫЙ АНАЛИЗ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ

Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА

Шарова Е.С., Николайчук С.Н., Кравцов А.В.

Томский политехнический университет,

634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: sharova@sibmail.com

В настоящее время экономически развитые страны большое внимание уделяют совершенствованию технологий риформинга и разработке более эффективных катализаторов. Внедрение полиметаллических катализаторов третьего поколения обеспечило возможность производства высокооктановых бензинов и позволило более чем в два раза продлить межрегенерационный цикл. Однако до настоящего времени сопоставимая оценка активности, селективности и стабильности Pt-контактов осуществляется с применением лабораторных кинетических методов с последующим их тестированием на опытно-промышленных и даже промышленных установках.

Одним из современных и динамично развивающихся подходов основанных на применении кинетических методов изучения сложных химических реакций, протекающих на катализаторах с, учетом многокомпонентности сырья является математическое моделирование. Данный подход, основанный на механизме и кинетике протекания реакций,

реализованного в виде компьютерной системы, позволяет сокращать сроки подбора и внедрения новых катализаторов путем их тестирования по основным технологическим показателям, а также осуществлять прогнозирование длительности эксплуатации и срока регенерации испытуемого катализатора.

Поскольку для протекания каталитической реакции необходимо наличие структурного и энергетического соответствия между молекулами реагирующих веществ и активным центром катализатора, то и константа скорости складывается из двух составляющих: энергетической и структурной, уравнение (1).

$$k = A \cdot \underbrace{e^{\frac{\Delta S}{R}}}_{\substack{\text{Энтропийная} \\ \text{составляющая}}} \cdot \underbrace{e^{-\frac{E}{RT}}}_{\substack{\text{Энтальпийная} \\ \text{составляющая}}} \quad (1)$$

где A – предэкспоненциальный множитель; ΔS – изменение энтропии в ходе реакции, Дж/моль·К; E – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, 8.314 Дж/моль·К.

Поскольку энергетический и энтропийный факторы действуют, по существу, в противоположных направлениях, то именно их комплексное рассмотрение и исследование взаимовлияния позволяет оптимизировать состав и процесс приготовления с целью получения эффективного и стабильного контакта.

Разработка способа исследования катализаторов риформинга, позволяющего проводить изучение закономерностей превращения углеводородов на поверхности, особенностей их эксплуатации в различных условиях, проводится в три этапа.

1. Выделяются параметры катализатора, которые определяющим образом влияют на его работу.
2. Устанавливаются функциональные зависимости выходных параметров от входных.
3. Проводится исследование катализаторов – расчет показателей, определение свойств (особенностей), изучение эволюции (развития, изменения).

Таким образом, создается база данных по катализаторам процесса риформинга, которая на основе разработанного способа по тестированию каталитических контактов позволяет производить сравнение технических и экономических показателей эксплуатации катализаторов при абсолютно идентичных исходных данных. Это позволяет увеличить достоверность прогноза замены катализатора и выбрать оптимальный каталитический контакт с учетом специфики состава перерабатываемого сырья и технологических особенностей проведения процесса. Программный комплекс по тестированию контактов процесса риформинга и база данных по катализаторам, разработанный на кафедре ХТТ ТПУ, совместно с уже созданными

математическими моделями по расчету текущей активности, оптимальной активности, оптимизации режимов регенерации катализаторов, позволяют отслеживать и рассчитывать эксплуатацию катализаторов на стадиях от выбора до поддержания и восстановления их активности.

Выполненные исследования сравнительной оценки эффективности эксплуатации различных марок катализаторов на установке ЛЧ-35-11/600 показали низкую эффективность использования комплексного контакта РБ-33У+РБ-44У на данной установке. Наибольший эффект по основным показателям, таким, как октановое число, выход водорода на сырье обеспечивают катализаторы ПР-71 и RG-682 применительно к технологическим условиям и сырью данной установки. По результатам же пилотных испытаний, предоставленных ИППУ города Омска, оценка кинетических параметров протекающих реакций для катализаторов RG-582, РБ-44У, R-86 и RU-125, показала, что эффективность работы этих катализаторов зависит от возможности эксплуатации их в «жестких условиях». Расчет оптимальной активности показал, что потенциал катализаторов RU-125 и R-86 выше, чем у катализаторов RG-582 и РБ-44У.

Таким образом, наибольшей надежностью в эксплуатации обладают сбалансированные по Pt и Re катализаторы. Вместе с тем, следует отметить, что для повышения надежности расчетов необходимы результаты промышленных работ катализаторов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТЕРИЕВ ПОДОБИЯ ПРИ МАТЕМАТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ, ПРОХОДЯЩИХ ПРИ ХРАНЕНИИ ТОПЛИВ

ШВЫКОВ Р.В.¹, Пименов Ю.М.¹, Островская В.М.²

¹*Федеральное государственное унитарное предприятие*

"25 Государственный научно-исследовательский институт

Минобороны России", Москва, Россия

²*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,*

Москва, Россия

E-mail: ostr@igic.ras.ru

При разработке модельной системы процесса хранения (ПХ) топлива (Т) в средстве хранения (СХ) с учетом их характеристик необходимо определить критерии подобия химмотологических процессов (ХП), протекающих в Ф-модели и при хранении Т в СХ,

которые могут быть описаны уравнениями, связывающими параметры процесса и параметры химмотологической системы (ХС) «Т – СХ – ПХ», записанными в выбранной системе координат. Таковой являются параметры исследуемого процесса

$$Y_i = \varphi(V, S_i, T, P, \rho, \lambda), \quad (1)$$

где V – объем СХ, S_i – площадь контакта T с конструкционными материалами СХ, T – температура окружающей среды, P – давление в СХ, ρ – плотность T , λ – коэффициент теплопроводности T .

В описании явлений ПХ участвуют шесть вышеуказанных величин, характеризующих ХС «Т – СХ – ПХ» ($m=6$): $P_1 = V$; $P_2 = S_i$; $P_3 = T$; $P_4 = P$; $P_5 = \rho$; $P_6 = \lambda$.

Функциональная зависимость, имеет вид

$$f(V, S_i, T, P, \rho, \lambda) = 0. \quad (2)$$

С помощью метода анализа размерностей получены основные критерии подобия ХП, протекающих в Φ -модели и при хранении T в СХ.

Критерии подобия получены в виде отношения каждого из определяющих параметров процессов к группе независимых величин в соответствующих степенях размерностей:

$$\pi_1 = \frac{V}{[S_i]^{\varphi V} [\rho]^{\beta V} [T]^{\gamma V} [P]^{\delta V}} = \frac{[M]^0 [L]^3 [T]^0 [\Theta]^0}{[L]^{2\varphi V} [M]^{\beta V} [L]^{-3\beta V} [\Theta]^{\gamma V} [M]^{\delta V} [L]^{-\delta V} [T]^{-2\delta V}} = \frac{V}{\sqrt{S_i^3}}, \quad (3)$$

Аналогично для π_2

$$\pi_2 = \frac{\lambda}{[S_i]^{\varphi \lambda} [\rho]^{\beta \lambda} [T]^{\gamma \lambda} [P]^{\delta \lambda}} = \frac{[M]^1 [L]^1 [T]^{-3} [\Theta]^{-1}}{[L]^{2\varphi \lambda} [M]^{\beta \lambda} [L]^{-3\beta \lambda} [\Theta]^{\gamma \lambda} [M]^{\delta \lambda} [L]^{-\delta \lambda} [T]^{-2\delta \lambda}} = \frac{\lambda T \sqrt{\rho}}{\sqrt{S_i} \sqrt{P^3}}. \quad (4)$$

Полученные критерии подобия соответствуют:

$$\pi_1 = \frac{V}{\sqrt{S_i^3}} - \text{критерию, характеризующему геометрическое подобие конструкционных}$$

особенностей СХ;

$$\pi_2 = \frac{\lambda T \sqrt{\rho}}{\sqrt{S_i} \sqrt{P^3}} - \text{критерию, характеризующему влияние термодинамических факторов при}$$

хранении T в СХ;

Таким образом, исследуемый ХП характеризуется 2-мя безразмерными критериями $f(\pi_1, \pi_2) = 0$.

Условием однозначности, выделяющим из всего возможного многообразия явлений рассматриваемого вида исследуемый ХП, принято равенство энергетических параметров T (B), характеризующих способность T изменять качество по наиболее склонному к изменению показателю под влиянием температуры, K ;

$$\frac{B}{B_m} = 1, B = B_m = idem \quad (5)$$

где B – энергетический параметр T в СХ, B_m – энергетический параметр T в Ф-модели.

Таким образом, для обеспечения подобия ХП хранения топлива в СХ и в модельной системе, необходимо равенство критериев, характеризующих геометрическое и термодинамическое подобие, а также соблюдение условия однозначности, выраженное в виде равенства энергетических параметров исследуемого образца T .

ПРИМЕНЕНИЕ РЕГРЕССИОННЫХ МЕТОДОВ В СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Шелпакова А.С., Корягина А.Ю. Масякова Е.Н.

Омский государственный университет им. Ф.М.Достоевского.

644077, Омск, пр. Мира, 55а

E-mail: vlasova@univer.omsk.su

Основной недостаток спектрофотометрических методов – низкая селективность, связанная с наложением спектров поглощения и как следствие – увеличение погрешности с увеличением числа компонентов. Для повышения точности анализа используют различные регрессионные методы. В работе сделан сравнительный анализ различных подходов к решению задачи одновременного спектрофотометрического определения компонентов в смесях, содержащих от 3 до 5-6 искомым компонентов с перекрывающимися спектрами.

Спектры смесей снимали на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах толщиной 1 см с шагом 0,2 нм в диапазоне 220-300 нм. В качестве модельных 2-3-компонентных смесей использованы смеси лекарственных веществ, а 4-6-компонентных - смеси водорастворимых витаминов группы В. Качественный состав смесей и их соотношения идентичны некоторым лекарственным препаратам и витаминным добавкам к кормам птиц – премиксам. Анализ смесей вели методом множественной регрессии (МР) и методом многомерной калибровки – проекции на латентные структуры (ПЛС).

Для нахождения концентраций компонентов методом множественной регрессии предварительно были вычислены коэффициенты поглощения индивидуальных соединений. Для построения многомерной градуировки были сняты спектры каждой смеси с изменением номинального состава компонентов на $\pm 20\%$.

Как показали полученные результаты, метод МР позволяет определять все компоненты в трехкомпонентной смеси, содержащей кофеин, парацетамол и ацетилсалициловую кислоту в соотношении 1:5:5 с погрешностью не более 8% отн. В качестве аналитического выбран спектральный диапазон 263-300 нм. Этот диапазон можно использовать и для определения данных веществ в таблетированных лекарственных препаратах «Аскофен».

При увеличении числа компонентов в смеси метод МР с использованием одного спектрального диапазона дает неудовлетворительные результаты – погрешности возрастают до нескольких десятков процентов. Поэтому при анализе 4-6-компонентных смесей витаминов для каждого компонента был подобран свой, оптимальный спектральный диапазон, который, как правило, соответствовал максимумам поглощения компонентов. Это позволило снизить погрешности определения компонентов до 2-5% отн. в случае 4-х и 5-компонентных смесей. Что касается 6-компонентной смеси, то даже после оптимизации не удалось точно определить витамины В1 и В3.

Наиболее перспективным для анализа смесей сложного состава оказался метод ПЛС. Метод ПЛС можно применять и в том случае, если отмечена мультиколлинеарность, т.е. наличие внутренних, скрытых связей между переменными, приводящих к множественным корреляциям, а также, если присутствуют погрешности при измерении оптической плотности и при приготовлении растворов.

Вначале были приготовлены и сняты спектры смесей с переменным содержанием компонентов. Например, для 6-компонентной смеси витаминов сняты спектры 20 смесей. Затем из полученного массива данных формировали два набора. Первый набор, называемый обучающим, используется для построения модели многомерной градуировки. Второй набор, называемый проверочным, служит только для её проверки. После этого построенная градуировка используется для анализа модельных смесей. Таким образом, были построены градуировки для 3, 4, 5 и 6-компонентных смесей. В качестве примера в таблице 1 приведены результаты, полученные методами МР и ПЛС для трех- и шестикомпонентных модельных смесей. Затем построенные многомерные градуировки были применены к анализу реальных препаратов – таблеток «Аскофен» и премиксов. Полученные результаты свидетельствуют об адекватности построенных градуировок и пригодности их для использования в анализе реальных объектов.

Таблица 1. Результаты анализа модельных смесей и реальных препаратов методами МР и ПЛС (n= 3, P= 0,95)

Модельные смеси						«Аскофен-П»		
компонент	С, мкг/мл	МР		ПЛС		МР	ПЛС	Номинал. масса, г/г
		δС, %	W %	δС, %	W %			
Аск	11,2	1,4	2,4	-0,8	0,8	0,214 ± 0,004	0,200 ± 0,002	0,200
К	2,0	-4,7	0,8	-1,4	0,3	0,038 ± 0,002	0,040 ± 0,002	0,040
П	10,0	2,1	1,5	1,2	1,4	0,229 ± 0,003	0,200 ± 0,003	0,200
Модельные смеси						Премикс		
компонент	С, мкг/мл	МР		ПЛС		ПЛС	Номинал. масса, г/г	
		δС, %	W %	δС, %	W %			
В2	2,6	-4,9	1,0	1,1	0,7	2206,2 ± 394,6	2400,0	
В5	14,0	2,7	1,2	0,2	0,1	14710,6 ± 2632,2	16000,0	
В6	1,8	-5,0	4,7	-0,8	0,6	1103,1 ± 198,4	1200,0	
К3	0,9	5,4	2,1	-1,0	1,3	735,6 ± 131,8	800,0	
В1	1,1	-33,5	3,0	-1,2	0,6	735,6 ± 131,8	800,0	
В3	4,4	-40,5	9,8	-0,6	0,3	3678,1 ± 657,6	4000,0	

КАТАЛИЗАТОРЫ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА ОСНОВЕ МИКРОВОЛОКНИСТЫХ НОСИТЕЛЕЙ

Шинкарев В.В.¹, Загоруйко А.Н.¹, Цырульников П.Г.², Афонасенко Т.Н.²,

Симонова Л.Г.¹, Кувшинов Г.Г.³

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

Россия, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5

E-mail: shinkarevv@mail.ru

²*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,*

Россия, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

E-mail: tsyr@ihcpl.oscsbras.ru

³*Новосибирский государственный технический университет,*

Россия, 630092, Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20

E-mail: kuvshinov_g@mail.ru

Актуальность разработки эффективных катализаторов прямого селективного окисления сероводорода в серу и воду связана как с использованием процесса селективного окисления в новых технологиях очистки газов от сероводорода, так и с совершенствованием существующих установок доочистки отходящих газов процесса Клауса [1, 2]. Эффективность таких процессов определяется в основном эффективностью (активность,

селективность, механическая и термическая прочность и др.) применяемых катализаторов. В настоящее время эти процессы проводятся на нанесенных железоксидных катализаторах, в частности, в отечественной практике, на ИКТ-27-42 [2] и АОК-75-44. Однако эти катализаторы обладают недостаточной селективностью при осуществлении реакции в условиях существенных избытков кислорода в реакционной смеси, особенно, во влажных смесях. В связи с этим можно констатировать, что разработка новых высокоселективных катализаторов окисления H_2S по-прежнему является весьма актуальной задачей.

Нановолокнистый углерод (НВУ), получаемый при разложении углеводов на катализаторах, содержащих металлы 8-ой группы, является материалом нового класса и может быть применен в различных сферах, в том числе в качестве катализатора реакции прямого селективного окисления сероводорода [3]. НВУ получается в виде мезопористых гранул диаметром около 3-х мм, состоящих из плотно переплетенных графитоподобных волокон диаметром 5-150 нм. Внутренняя поверхность гранул образована торцами графитовых базальных плоскостей, ориентированных под углом к поверхности, в зависимости от исходного катализатора синтеза НВУ [4].

Выявлено, что при отсутствии паров воды, НВУ со структурой волокон «рыбья кость» показывает нестабильную, низкую селективность, за исключением НВУ, который предварительно был обработан кислотой и прокален. Добавление в реакционную смесь избытков паров воды кардинальным образом улучшает селективность, также несколько увеличивается и конверсия сероводорода. Образцы НВУ со структурой «колода карт» и многостенные нанотрубки демонстрируют хорошую работу как в сухой смеси в широком диапазоне избытков кислорода (до 30-ти кратных), так и несколько улучшают свои каталитические характеристики при работе в смеси с большим количеством паров воды.

Кроме того, проведен ряд исследований, посвященных развитию новых катализаторов для окисления H_2S , приготовленных на основе микроволокнистых стекловолоконных носителей [5] с использованием пятиоксида ванадия, которая является наиболее активным катализатором прямого окисления сероводорода [6].

Были синтезированы и испытаны образцы катализаторов на основе стеклянных микроволокон с количеством ванадия 0,34 и 0,77 % масс. Лабораторные эксперименты проводились при температурах от 200 до 250 °С в смеси 1% H_2S + 0.9% O_2 , остальное - гелий. Катализаторы продемонстрировали хорошую работу – наблюдалась конверсия на уровне 90 – 95 %, селективность по сере не опускалась ниже 95 %.

Также был синтезирован и протестирован катализатор с активным компонентом 20% масс. V_2O_5/TiO_2 , нанесенный на термообработанную проволоку (фехраль). Он

продемонстрировал селективность на уровне 95% при конверсии 85% при температуре 250°C.

Можно заключить, что показатели эффективности этих катализаторов не уступают показателям существующих промышленных катализаторов, но и не превосходят их. Тем не менее, они выглядят привлекательными с практической точки зрения из-за своих необычных геометрических и физических свойств (механическая прочность и гибкость, позволяющая создавать новые компактные реакторы, малое гидравлическое сопротивление и пониженные диффузионные ограничения).

Литература:

1. J.A. Lagas and J. Barnsboom, *Pet. Inf.*, 1647 (1988) 105.
2. A.N. Zagoruiko, V.V. Mokrinskii, N.A. Chumakova, G.A. Bukhtiarova, S.V. Vanag, T.V. Borisova, G.G. Isaeva, P.G. Tsyrunikov, M.D. Smolikov, B.G. Kozorog. *Proc. of Int.Conference "Chemreactor-17"*, Athens, Greece, May 2006, pp.600-603.
3. Kuvshinov G.G., Mogilnykh J.I., Lebedev M.J., Kuvshinov D.G. & Zavarukhin S.G. *Russian Pat.* 2111164 (1997).
4. G.G. Kuvshinov, V.V. Shinkarev, A.M. Glushenkov, M.N. Boyko and D.G. Kuvshinov. *China Particuology* vol. 4, No. 2, 70-72, 2006.
5. L.G. Simonova, V.V. Barelko, A.V. Toktarev, V.I. Zaikovskii, V.I. Bukhtiarov, V.V. Kaichev, B.S. Balzhinimaev. *Kinet&Catal*, 2001, v.42, No.6, p.917.
6. A.A. Davydov, V.I. Marshneva, M.L. Shepotko. *Applied Catalysis A: General*, 244(1), 2003, pp.93-100.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ПЕРИСТОЙ МОРФОЛОГИИ ИЗ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ

Ширяева А.А.^{1,2}, Мишаков И.В.^{1,2}, Ведягин А.А.^{1,2}, Стрельцов И.А.¹

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5

²*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: mishakov@catalysis.ru

Целью работы являлось получение и исследование морфологии углеродного продукта, получаемого в результате каталитического разложения 1,2-дихлорэтана. Углеродный

продукт был синтезирован в специально сконструированной демонстрационной установке. Разложение 1,2-дихлорэтана проводилось в двух режимах:

- Без добавления водорода при $T \geq 550^{\circ}\text{C}$;
- С добавлением водорода при $T \geq 400^{\circ}\text{C}$.

Было установлено, что при разложении $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ в отсутствие водорода при температурах ниже 550°C происходит дезактивация катализатора вследствие хлорирования никеля образующимся хлороводородом. При $T = 550^{\circ}\text{C}$ работа катализатора стабилизируется за счет процесса самоочистки хлора с поверхности активных частиц никеля под действием избыточного водорода, образующегося по стехиометрии реакции.

Для того чтобы снизить температуру процесса, сохранив при этом стабильность работы катализатора, необходимо добавлять в реакционную смесь избыточный водород. Однако следует учитывать, что при пониженных температурах, а также многократном избытке H_2 процесс образования углеродных волокон практически полностью подавляется, а катализатор работает по механизму гидродехлорирования $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ с получением этана и этилена в качестве основных продуктов реакции. По этой причине разложение 1,2-дихлорэтана с добавлением водорода проводилось при $450\text{-}550^{\circ}\text{C}$.

Морфология углеродного продукта, образующегося на катализаторе в процессе переработки 1,2-дихлорэтана в демонстрационной установке, была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии. Обнаруженная разновидность углеродного продукта, названная «перистой», характеризуется крайне рыхлой, разупорядоченной структурой, состоящей из отдельных фрагментов графитоподобной фазы. Предполагается, что причина разупорядочения структуры заключается в изменении условий разложения хлоруглеводорода на лобовой стороне металлической частицы. Это приводит к изменению характера диффузии атомов углерода от лобовой к тыльной стороне никелевых частиц, что в конечном итоге определяет возникновение перистой морфологии углеродной фазы. При этом температура почти не оказывает влияния на устройство перистых нановолокон.

В тоже время, добавление водорода в реакционную смесь приводит к значительному изменению структуры углеродной фазы. Вследствие беспорядочного и постоянно изменяющегося диффузионного притока углерода на тыльную сторону металлической частицы в процессе формирования углеродной фазы в ней возникают механические напряжения, приводящие к ее разрушению. Это приводит к тому, что в отличие от обычных углеродных волокон и нанотрубок, получаемых из углеводородов, не содержащих хлор, перистый углеродный материал, синтезированный с добавлением водорода, обладает в 3-4 раза большей удельной поверхностью, что делает его перспективным для целого ряда практических приложений. Удельная поверхность материала составляет $300\text{-}400 \text{ м}^2/\text{г}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 5.3.2. ОХНМ РАН и гранта администрации Новосибирской области.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ПЕРЕВОДА МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕФТЕПРОДУКТОВ В ВОДНУЮ ФАЗУ

Шишкина О.О., Вальдт Е.И.

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,

644077, г. Омск, пр. Мира, 55А

E-mail: georg_s_t@mail.ru

В большинстве физико-химических методик определения металлов в нефтепродуктах и нефтях требуется предварительный перевод металлов в водную фазу, которые заключается, как правило, в высокотемпературном сжигании пробы, что приводит к существенным потерям металла, а также к значительному увеличению длительности анализа. Поэтому важное значение приобретают методы интенсификации процессов пробоподготовки, среди которых наиболее универсальным, позволяющим интенсифицировать все стадии пробоподготовки, является воздействие ультразвука (УЗ).

В данной работе в качестве объектов использовали мазут, сырую нефть и смесевое сырьё. УЗ обработку проводили на установке УЗДН-1 (22 кГц) и УЗ- ванне (40 кГц). После УЗ обработки пробы и отделения нефтепродукта в водной фазе фотометрически определяли содержание ванадия и никеля.

Использование только УЗ обработки нефтепродуктов позволяет извлечь незначительные количества ванадия ($\approx 30\%$) и практически не приводит к извлечению никеля.

Известно, что для повышения степени перевода металлов в водную фазу из органической при воздействии ультразвука используют сильные окислители - пероксид водорода, минеральные кислоты и их смеси.

Использование УЗ обработки в присутствии пероксида водорода (1 моль/л) и раствора азотной кислоты (1:2) позволило полностью перевести ванадий из нефтепродуктов в водную фазу. Количественное извлечение никеля возможно только при воздействии УЗ в присутствии азотной кислоты (1:2). Подобраны оптимальные условия (концентрация окислителя, время УЗ обработки, масса навески) перевода ванадия и никеля из нефтепродуктов в водную фазу.

Предложенный способ пробоподготовки по сравнению с методикой ГОСТ 10364-90, предусматривающей озоление нефтепродуктов, позволяет значительно сократить время анализа (с 16 -18 до 2 -3 часов), улучшить воспроизводимость ($W < 0,3\%$) и не связан с риском потери металлов при озолении.

СИНТЕЗ КАРБИДА КРЕМНИЯ ИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Ведягин А.А.^{1,2}, Мишаков И.В.^{1,2}, Шкурин А.В.²

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

630090, Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 5

²*Новосибирский государственный технический университет*

E-mail: vedyagin@catalysis.ru

Одним из путей повышения экономической эффективности утилизации твёрдых минеральных отходов является комплексный подход к решению этой задачи, позволяющий создать ассортимент достаточно дорогостоящих наукоемких материалов на основе твёрдых отходов. Промышленные минеральные отходы состоят в основном из оксидов различных элементов и их производных, каждый из которых в отдельности достаточно широко используется для практического применения.

Выбор растворителя для выщелачивания компонентов сырья определяет в конечном итоге эффективность процесса и его экономические показатели. Среди щелочных реагентов наиболее часто применяют гидроксид натрия, который используется для выщелачивания алюминия из бокситов, вскрытия монацитовых песков и т.д.

Наличие в золошлаковых отходах значительного количества аморфной составляющей позволяет использовать щелочные растворы для ее эффективного удаления. В данной работе для извлечения оксида кремния использовали раствор гидроксида натрия с концентрацией 200 г/л. После осаждения соляной кислотой полученный гель отмывали от хлорида натрия, сушили и прокаливали.

Для синтеза карбида кремния использовали способ механохимической активации реагентов в планетарной мельнице. Использование данного метода позволило существенно понизить температуру твердофазного синтеза за счет изменения формы и накопления дефектов, происходящих в результате пластической деформации твердых тел в условиях активации. В качестве реагентов использовали оксид кремния, синтезированный на первом этапе, и антрацитовую пыль. Твердофазные продукты реакции анализировали методом РФА. Было установлено, что продолжительность механохимической активации существенно

влияет на состав конечных продуктов. Фаза карбида кремния была зафиксирована только после шестичасовой активации образца в планетарной мельнице АГО-2. После 12 часов обработки интенсивность пиков, соответствующих фазе карбида кремния, увеличилась, однако также появился интенсивный пик в области 46° (2Θ), относящийся к фазе Fe_3Si .

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ КОНТРОЛЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ УЧЕТА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ

Юрьев Е.М., Ивашкина Е.Н., Колупаев А.В.

Томский политехнический университет,

E-mail: IvashkinaEN@rambler.ru

Российская нефтехимия отличается не только относительно небольшими размерами, но и низким техническим уровнем. Поэтому актуальной является проблема разработки и внедрения новых экологически безопасных технологий переработки углеводородного сырья, а также повышение эффективности работы уже действующих промышленных установок.

Подобные важные производственные задачи могут быть решены с применением методов математического моделирования. С их помощью можно проводить определение оптимального технологического режима эксплуатации установок, тестирование каталитических систем переработки углеводородов, расчет вариантов реконструкции устаревшего оборудования, определение наиболее эффективного варианта технологической схемы установки и многие другие.

На кафедре химической технологии топлива Томского политехнического университета была разработана технологическая моделирующая система (ТМС) процессов дегидрирования *n*-парафинов $\text{C}_{10}\text{-C}_{13}$ с учетом закоксовывания Pt-катализатора; гидрирования диолефинов и алкилирования бензола *n*-моноолефинами, которая позволяет оперативно выполнять мониторинг работы промышленных установок по получению линейных алкилбензолов – полуфабрикатов синтетических моющих средств.

В основе моделирующей системы лежат математические модели упомянутых процессов, которые построены на основе физико-химических закономерностей протекания соответствующих процессов с учетом термодинамических и кинетических особенностей реакций и гидродинамических характеристик режимов работы аппаратов.

Одним из важных процессов технологической линии является гидрирование диолефинов, которое призвано увеличить выход целевых продуктов, моноолефинов, и снизить содержание побочных продуктов, основными из которых являются диолефины. Этот процесс проводится при искусственном осернении катализатора, призванном повысить селективность в отношении между конкурирующими реакциями гидрирования диолефинов и олефинов. Нестабильное ведение процесса, в частности, необоснованно заниженный или завышенный расход серосодержащих соединений в реактор, а также его постоянное колебание, приводят к ухудшению свойств катализатора; увеличению выхода побочных продуктов; ухудшению качества товарных продуктов (как целевого, так и побочного). При анализе экспериментальных данных стало очевидно, что при этом теряется до 6,2 % олефинов от потенциального выхода, к концу цикла побочные продукты полиалкилбензолы становятся некондиционными, а селективность катализатора может падать до отрицательных значений. Поэтому одним из дальнейших этапов совершенствования технологической моделирующей системы является создание системы расчета оптимального расхода серы в реактор в зависимости от технологических параметров, состава сырья и текущего состояния катализатора.

Исследования показали, что содержание серы на поверхности катализатора, в первую очередь, определяется равновесием реакции $Ni + H_2S \rightarrow NiS + H_2$.

Также в ходе работы было установлено, что при расходе сераорганических соединений на катализатор гидрирования одновременная подача воды в реактор крайне нежелательна, т.к. приводит к дезактивации никельсодержащего контакта за счет образования оксида никеля. По выданным нами рекомендациям на заводе, в настоящее время, введен анализ по определению влажности в технологическом потоке сырья реактора гидрирования.

Сравнение показателей работы установки за период с 14.09.2007 по 30.10.2007 с расчетами, проведенными на моделирующей программе, показало (см. рис. 1), что оптимальный расход серы составляет 2,5 ppm (расход серы на установке составлял 0–1,55 ppm), и, при этом, выход ЛАБ может быть увеличен на 2,0–6,5%, что в пересчете составляет ок. 45–145 млн руб. / год дополнительного дохода, практически, без увеличения затрат на других этапах данного производства.

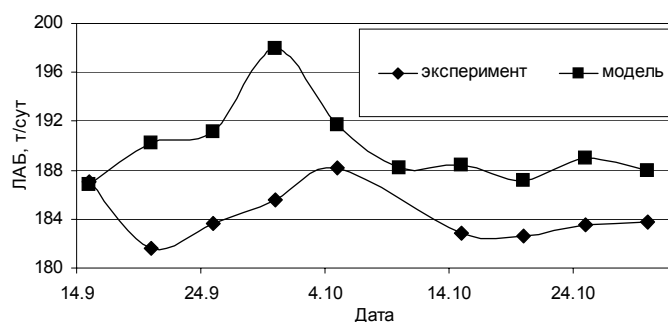


Рисунок 1 — Сравнение экспериментальных показателей и моделирующих расчетов (14.09–30.10.2007)

При этом работа на оптимальном режиме не приводит к преждевременному отравлению катализатора, т.к. режим селективного осернения подбирается таким образом, чтобы обеспечить максимальную производительность катализатора с учетом требований технологического регламента в течение долгого времени.

УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ С РАЗЛИЧНЫМ ПРОФИЛЕМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В ПРОЦЕССЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

Варенцов В.К.^{1,2}, Юсин С.И.², Варенцова В.И.²

¹Новосибирский Государственный Технический Университет,

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

E-mail: usin-prizrak@ya.ru

Основными областями применения углеродных волокнистых материалов (УВМ) в процессах электроосаждения металлов являются: 1) электроизвлечение металлов из растворов добычи металлов из минерального и вторичного сырья; 2) электроизвлечение металлов из растворов различных производств с целью обезвреживания растворов от токсичных соединений металлов; 3) металлизация волокон УВМ при создании каталитически активных и композиционных материалов. В перечисленных процессах углеродные волокнистые электроды (УВЭ) в исходном состоянии имеют постоянную электропроводность по толщине электрода – изоэлектропроводные электроды.

Результаты исследований, полученные на таких электродах, свидетельствуют о том, что основными факторами, влияющими на показатели процесса электролиза, являются:

плотность тока, соотношение электропроводностей раствора и УВЭ, скорость и направление подачи раствора в электрод. Имеющиеся в литературе незначительные сведения теоретического и прикладного характера свидетельствуют о возможности влияния на эффективность электроосаждения металлов на УВЭ, имеющих определённый профиль электропроводности по его толщине. Результатов систематизированных исследований по данному вопросу не обнаружено, литературные данные относятся, как правило, к процессам не связанным с электроосаждением металлов. Поэтому представляется актуальным исследование закономерностей электроосаждения металлов на УВЭ с различным профилем электропроводности по толщине электрода. При этом важным вопросом является исследование динамики электроосаждения металла, позволяющее изучить характер осаждения металла по толщине электрода в процессе электролиза, а также изменение показателей, характеризующих процесс, таких как выход металла по току, скорость его осаждения, массу металла, выделяющегося на различных участках электрода. Влияние профиля электропроводности УВЭ на динамику осаждения металла и показатели процесса в ходе электролиза изучено на примере электроосаждения меди из сернокислого раствора, состава (г/л): Cu 0,16, H₂SO₄ 25, (NH₄)₂SO₄ 80. Исследования выполнены на электродах, составленных из УВМ, и имеющих следующие профили электропроводности по толщине электрода: 1) электропроводность постоянная; 2) электропроводность линейно возрастает или убывает от тыльной к фронтальной стороне электрода; 3) профиль электропроводности – парабола ветвями вверх или ветвями вниз. Использовали УВМ, удельная электропроводность которых изменялась от 0,0052 до 0,5 См/см, реакционная поверхность (для процесса, лимитируемого диффузией) от 200 до 750 см²/см³. Габаритная катодная плотность тока изменялась от 500 до 2500 А/м², линейная скорость протока раствора сквозь объём электрода - от 0,1 до 1,0 см/с, тыльная подача раствора с тыльным токоподводом.

Независимо от профиля электропроводности электрода и условий электролиза в ходе электролиза происходит изменение картины распределения осадка по толщине электрода. Для электродов с постоянной исходной электропроводностью (меньшей или сравнимой с раствором) увеличение плотности тока в указанном интервале приводит к перераспределению осадка к тыльной стороне электрода. На электродах с электропроводностью выше электропроводности раствора осадок смещается к фронтальной стороне электрода. Существенно влияет на распределение меди по толщине электрода скорость протока раствора: при низкой (0,1 см/с) – осадок смещён к тыльной, при высокой (1,0 см/с) – к фронтальной стороне электрода, независимо от плотности тока и электропроводности электрода. Фронтальная подача раствора в электрод приводит к осаждению осадка на фронтальную сторону электрода. На низкоэлектропроводном материале равномерное распределение осадка

металла по электроду можно получить при определённых условиях электролиза, что важно при металлизации нитей УВМ.

Для электродов с линейно возрастающим или убывающим профилем электропроводности, а также с параболическими профилями в процессе электролиза происходит перераспределение осадка металла по толщине электрода. Как картина изменения распределения осадка в ходе электролиза, так и профиль осадка в конце электролиза для этих электродов также зависят от перечисленных условий электролиза.

Показатели процесса электролиза: выход металла по току, скорость его осаждения, масса металла на единицу массы УВМ и характер их изменения в течении электролиза зависят от исходного профиля электропроводности электрода, условий электролиза.

Таким образом, показано, что исходный профиль электропроводности электрода из УВМ совместно с плотностью тока, направлением и скоростью протока раствора сквозь объём электрода существенно влияет на динамику осаждения металла (его распределение по толщине электрода в ходе электролиза) и показатели процесса электролиза.

Литература:

1. Варенцов В.К. Химия в интересах устойчивого развития. - 1997. №5. - С. 147.

ПОРИСТЫЕ КАМФОРАТЫ ЦИНКА С МОДУЛИРУЕМЫМИ РАЗМЕРАМИ ПОР

Юткин М.П.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН,

Новосибирск, 630090, пр. Ак. Лаврентьева, 3

E-mail: sam@che.nsk.su

Развитие современной мировой технологии постоянно требует получения новых функциональных материалов. Гомохиральные пористые координационные полимеры (ГХПКП), обладая геометрически идентичными, регулярно расположенными оптическими центрами, активными люисовскими центрами и большой удельной поверхностью, являются наиболее перспективными кандидатами для задач по разделению рацемических смесей на оптические антиподы и как гетерогенные катализаторы в асимметрических синтезах.

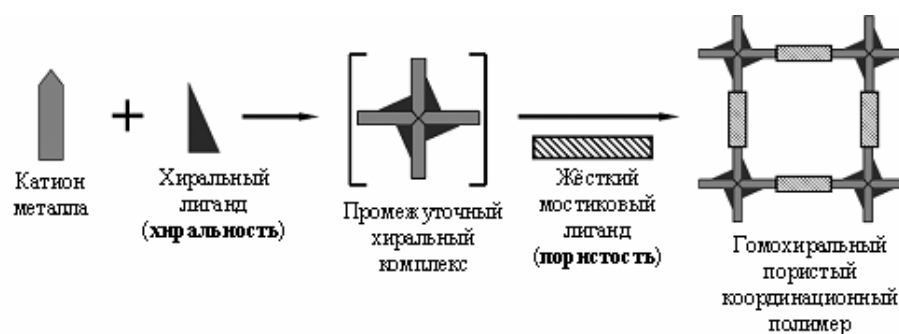


Рисунок 1. Схема нового подхода для получения ГХПКП.

В нашей работе мы использовали новый подход для получения ГХПКП, суть которого заключается в комбинации трех компонентов: катиона металла, небольшого хирального органического лиганда, который будет образовывать с металлом хиральные строительные блоки и мостикового органического лиганда (линкера), который обладая достаточной длиной, будет соединять хиральные комплексы в пористый каркас (Рисунок 1). Существенным плюсом этого подхода является то, что он дает возможность использовать простые и доступные хиральные реагенты. Более того, настоящий подход открывает богатые возможности для дизайна гомохиральных каркасов. Используя нитрат цинка, (+)-камфорную кислоту (H_2camph) и мостиковые лиганды различной длины: диазобицикло[2.2.2]октан (*dabco*), 4,4'-бипиридил (*bipy*), *транс*-1,2-бис(4-пиридил)этилен (*bpeu*), 1,2-бис(4-пиридил)этан (*bpea*), 1,3-бис(4-пиридил)пропан (*bpp*), нам удалось получить ряд изоретикулярных пористых гомохиральных каркасов. В основе всех структур лежит один и тот же фрагмент — слоистый камфората цинка. Эти слои образованы биядерными карбоксилатными фрагментами $[Zn_2(RCOO)_4]$, которые соединены в двух направлениях остатками камфорной кислоты. Подобная организация придает слою искаженно-квадратную геометрию. Слои камфората цинка связаны в пористый каркас при помощи линейных N-донорных лигандов. Изменяя длину мостикового лиганда, нам удалось сохранить общий мотив структуры $[Zn_2(camph)_2]$ и изменить геометрические размеры пор, а следовательно доступный объем и площадь удельной поверхности (Рисунок 2).



Рисунок 2. Изменение размера полости в гомохиральном каркасе, при изменении длины мостикового лиганда.

Так, размеры пор равны $4 \times 3.5 \text{ \AA}$, $5 \times 7 \text{ \AA}$, $5 \times 10 \text{ \AA}$ для ряда соединений $[Zn_2(camph)_2dabco]$, $[Zn_2(camph)_2bipy]$, $[Zn_2(camph)_2bpeu]$ соответственно. Стабильность полученных каркасов,

зависит от длины и природы мостикового лиганда. Этот результат на сегодняшний день является первым примером дизайна гомохирального каркаса с модулируемым размером пор.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 07-03-91208).

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОНОСИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

Гордиенко П.С., Колзунов В.А., Буланова С.Б., Галкин К.Н.¹,

Ярусова С.Б., Супонина А.П.

Институт химии ДВО РАН,

Россия, 690022, г. Владивосток, Проспект 100-летия Владивостока, 159

E-mail: yarusova_10@mail.ru

¹*Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,*

Россия, 690022, г. Владивосток, ул. Радио, 5

При создании композиционных материалов на основе нерудных минералов особый интерес представляют моносиликаты кальция – ксонотлит ($\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$) и волластонит (CaSiO_3). Композиционные материалы на основе ксонотлита и волластонита применяются в разных отраслях промышленности, в частности, в производстве керамики, пластиков, эмалей, заменителей асбеста, наполнителей в краски и покрытия, сорбентов для очистки вод.

Ксонотлит применяют при производстве бумаги, керамики, тонкого фарфора, теплоизоляционных материалов, наполненных термопластов, синтетической резины. В ряде случаев ксонотлит может заменять тальк, каолин, диоксид титана. Применение волластонита в качестве минерального наполнителя в композиционные материалы дает возможность удешевлять, а также придавать качественно новые полезные свойства различным материалам [1]. Волластонит широко используется в качестве наполнителя в красках, пластмассах, лаках, резине, изоляционных материалах, бумаге и т.д. [2].

Нами проведен синтез силикатов кальция из силиката натрия и хлорида кальция. Полученные силикаты кальция после сушки представляют собой мелкодисперсный материал, и, по данным сканирующей электронной, туннельной и силовой микроскопии, размер их частиц составляет от 100 нм до 1 мк.

По данным рентгенофазового анализа, выполненного на приборе D8 ADVANCE, синтезированные силикаты кальция рентгеноаморфны, но в их составе обнаружены кристаллические фазы кальцита и арагонита. Из термограмм, полученных дериватографе

системы Паулик, при отжиге образцов до 1000°C, следует, что силикат кальция содержит до 31% воды, выделяющейся в интервале температур от 20 до 760°C. Причем, судя по скорости выделения воды, весь температурный участок можно разделить на три температурных области, где наблюдаются эндоэффекты, связанные с потерей воды (100°C, 260°C, 760°C). При температуре 810°C на термограмме зарегистрирован экзоэффект, связанный с переходом аморфного силиката кальция в кристаллическую фазу волластонита моноклинной модификации. Размеры частиц волластонита после отжига от 0,5 мк до нескольких микрон.

Из спектров отражения образцов (как до отжига, так и после отжига до 1000°C), полученных с помощью спектрофотометра Hitachi U-3010 в диапазоне 190-900 нм, рассчитана белизна силикатов кальция [3].

По ИК-спектрам полученных образцов (как до отжига, так и после отжига от 300 до 900°C), определен состав как аморфной, так и кристаллической фаз силикатов кальция.

Установлено, что после отжига при температуре 900°C в ИК-спектрах прослеживаются линии, в основном относящиеся к волластониту, а также к CaO и Ca(OH)₂.

На основании полученных данных сделан вывод о возможности использования силикатов кальция не только в качестве наполнителя бумаги, пластмасс, но и для кремов, красок, покрытий и т.д., защищающих от ультрафиолетового воздействия, с отражательной способностью 92 – 98% в диапазоне от 190 до 900 нм.

Показано, что замена диоксида титана моносиликатами кальция в композиционных на основе ПВХ расширяет диапазон спектра отражения солнечного излучения с 400 нм до 190, что будет способствовать уменьшению скорости деструкции материала под действием ультрафиолетового облучения. Подобный материал рекомендуется к использованию в качестве компонента светоотражающих покрытий, аппаратов, работающих в космических условиях.

Литература:

1. Гладун В.Д., Акатьева Л.В., Андреева Н.Н., Холькин А.И. Получение и применение синтетического волластонита из природного и техногенного сырья // Химическая технология. 2004. №9. С. 2 – 9.
2. Козырев В.В. Перспективные области применения волластонитовых материалов// В кн.: Волластонит – М.: Наука, 1982 – С. 18.
3. Беленький Е.Ф., Рискин И.В. Химия и технология пигментов – Л.: Химия, 1974 – С. 60.