

СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ  
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Совет научной молодежи ИК СО РАН

МОЛОДЕЖНЫЙ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ФОРУМ

# СибХИТ-2009



«Сибирь – Химия, Инновации, Технологии»

14–18 сентября 2009 года

---

**МАТЕРИАЛЫ**

---

Новосибирск – 2009

## УДК 54

Материалы Регионального научно-технического форума «СибХИТ-2009», Конкурс «У.М.Н.И.К.», Новосибирск, 14 - 18 сентября 2009 г. – с. 120.

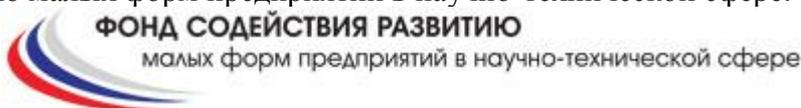
### Организаторы Форума:

- ✓ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН;
- ✓ Совет научной молодежи ИК СО РАН.



### При поддержке:

- ✓ Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.



### Программный комитет

Академик В.Н. Пармон, ИК СО РАН, Новосибирск (председатель)  
Член-корр. В.И. Бухтияров, ИК СО РАН, Новосибирск (зам. председателя)  
Академик Р.З. Сагдеев, МТЦ СО РАН, Новосибирск  
Академик В.В. Власов, ИХБФМ СО РАН, Новосибирск  
Член-корр. РАН В.А. Лихолобов, ИППУ СО РАН, Омск  
Член-корр. РАН Н.З. Ляхов, ИХТТИМ СО РАН, Новосибирск  
Академик Б.А. Трофимов, ИрИХ СО РАН, Иркутск  
Член-корр. РАН Г.Л. Пашков, ИХХТ СО РАН, Красноярск  
Член-корр. РАН А.Ф. Сафронов, ИПНГ СО РАН, Якутск  
Д.х.н. В. П. Федин, ИНХ СО РАН, Новосибирск  
Д.х.н. И.А. Григорьев, НИОХ СО РАН, Новосибирск  
Д.ф.-м.н. С.А. Дзюба, ИХКиГ СО РАН, Новосибирск  
Д.х.н. В.А. Собянин, НГУ, Новосибирск  
Д.т.н. В.П. Потапов, ИУУ СО РАН, Кемерово  
Д.б.н. А.А. Онучин, ИЛ СО РАН, Красноярск  
Д.т.н. Л.К. Алтунина, ИХН СО РАН, Томск  
Д.х.н. С.В. Сысолятин, ИПХЭТ СО РАН, Бийск  
К.х.н. А.А. Ведягин, ИК СО РАН, Новосибирск

### Организационный комитет

К.х.н. А.В. Матвеев, ИК СО РАН, Новосибирск (председатель)  
К.х.н. Е.В. Староконь, ИК СО РАН, Новосибирск  
К.х.н. А.И. Стадниченко, ИК СО РАН, Новосибирск  
К.т.н. А.П. Коскин, ИК СО РАН, Новосибирск  
К.ф.-м.н. Д.Ф. Хабибулин, ИК СО РАН, Новосибирск  
Н.В. Мезенцева, ИК СО РАН, Новосибирск  
Ю.И. Бауман, ИК СО РАН, Новосибирск  
Р.В. Гуляев, ИК СО РАН, Новосибирск  
Д.В. Демидов, ИК СО РАН, Новосибирск

### Секретариат

О.П. Стояновская, ИК СО РАН, Новосибирск  
Е.В. Данилевич, ИК СО РАН, Новосибирск  
К.х.н. А.В. Пашигрева, ИК СО РАН, Новосибирск  
К.х.н. Е.А. Козлова, ИК СО РАН, Новосибирск

	14 сентября	15 сентября	16 сентября	17 сентября	18 сентября
9:00	Заезд участников	Регистрация участников			
10:00		Открытие Форума	УД-1 Сорокина К.Н.	УД-16 Симонова И.А.	Круглый стол «Актуальные проблемы научной молодежи»
10:20		ПЛ-1 Носков А.С.	УД-2 Ардашов О.В.	УД-17 Чичкань А.С.	
10:40			УД-3 Кузнецов Н.А.	УД-18 Гаврилов Н.Н.	
11:00			УД-4 Седых С.Е.	УД-19 Ефремов С.А., Воробьев А.Г.	
11:20		<i>Кофе-перерыв</i>	<i>Кофе-перерыв</i>	<i>Кофе-перерыв</i>	<i>Кофе-перерыв</i>
11:40		ИД-1 Уваров М.Н.	УД-5 Антимонов А.Н.	УД-20 Шнидорова И.О.	Круглый стол «Финансирование и поддержка исследовательских проектов молодых ученых»
12:00		ИД-2 Исаев Н.П.	УД-6 Липеева А.В.	УД-21 Смышляева Ю.А.	
12:20		ИД-3 Коробщикова Т.С.	УД-7 Миронов М.Е.	УД-22 Долганов И.М.	
12:40		ИД-4 Сочагин А.А.	УД-8 Мостович Е.А.	УД-23 Казаков М.О.	Закрытие Форума
13:00		<i>Обед</i>	<i>Обед</i>	<i>Обед</i>	<i>Обед</i>
15:00		ИД-5 Мищенко Г.А.	УД-9 Иост К.Н.	УД-24 Корабельников Д.В.	Подведение итогов конкурса «У.М.Н.И.К.»
15:20		ИД-6 Качер Е.Б.	УД-10 Ильина Е.В.	УД-25 Корнева О.В.	
15:40		ИД-7 Шелепова Е.В.	УД-11 Веселовская Ж.В.		
16:00		Регистрация участников	ИД-8 Наймушин А.Б.	УД-12 Елькина Е.И.	Стендовая сессия «ВДНХМ»
16:20			Тренинг-семинар Секция «Интеграция»	УД-13 Бухтиярова М.В.	
16:40				УД-14 Симонов А.Н., Пыряев П.А.	
17:00	УД-15 Крейкер А.А.				

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>«Интеграция»</b>	<b>9</b>
<u>Исаев Н.П.</u> , Дзюба С.А., Белослюдцева В.Н. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕМБРАННЫХ АНТИБИОТИКОВ МЕТОДАМИ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ</b>	10
<u>Качер Е.Б.</u> , Стрельников К.Б., Сибирцев В.С., Слободов А.А. <b>ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ – ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ</b>	11
<u>Коробщикова Т. С.</u> , Орлова Н. А. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ</b>	13
<u>Мищенко Г.А.</u> , Воронина Т.В., Гаврилов А.В., Слободов А.А. <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ФАЗОВО- ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЛЕГКОВОДНЫХ РЕАКТОРАХ АЭС</b>	15
<u>Наймушин А.Б.</u> , Мищенко А.В., Зацепин И.Ю., Слободов А.А. <b>ПРОГРАММНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ КОМПЛЕКС ASTCALC ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ</b>	17
<u>Сочагин А.А.</u> , Радин М.А., Кремнев Д.В., Слободов А.А. <b>ВОЗМОЖНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМО- ДИНАМИЧЕСКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ</b>	19
<u>Уваров М. Н.</u> , Пичугина Т. И., Кулик Л. В. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ</b>	21
<u>Шелепова Е.В.</u> , Ведягин А.А., Носков А.С. <b>ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА</b>	22
<b>Выставка достижений научной молодежи</b>	<b>23</b>
<u>Гордиенко А. Б.</u> , Журавлев Ю. Н. <b>ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НИТРИДОВ СЕРЕБРА</b>	24
<u>Десятых И.В.</u> , Ведягин А.А., Бармасова Л.В., Володин А.М. <b>КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛЬНЫХ РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ</b>	25

Гордиенко А. Б., <u>Кравченко Н. Г.</u> , Седельников А. Н. <b>ПЕРВОПРИНЦИПНАЯ ДИНАМИКА РЕШЕТКИ AgHal (Hal=Cl, Br, J)</b>	27
Монина Л.Н. <b>СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ФАЗ В СИСТЕМАХ MnS – Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (Ln = La – Lu)</b>	28
Найденко Е. С. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ЦИТРАТОВ ВИСМУТА ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ И ПО РЕАКЦИИ ТВЕРДОЕ – РАСТВОР</b>	29
Кулик Л.В., <u>Пивцов А.В.</u> , Богачев А.В. <b>ИЗУЧЕНИЕ ФЛАВИНМОНОНУКЛЕОТИДОВ В Na<sup>+</sup>-ТРАНСЛОЦИРУЮЩЕЙ NADH:ХИНОН ОКСИДОРЕДУКТАЗЕ МЕТОДАМИ ИМПУЛЬСНОГО ЭПР</b>	31
<u>Свиницкий Д. А.</u> , Стадниченко А. И., Боронин А. И. <b>СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС МОДЕЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА МЕДИ(II) ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО</b>	32
Седых С. Е. <b>ПОЛИРЕАКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ИММУНОГЛОБУЛИНОВ</b>	34
<u>Темерев В.Л.</u> , Иост К.Н., Цырульников П.Г. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТОЛУОЛА УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СИБУНИТА</b>	35
Тимакова Е. В. <b>ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ САЛИЦИЛАТОВ И БЕНЗОАТОВ ВИСМУТА</b>	37
Афонасенко Т.Н., <u>Шляпин Д.А.</u> , Цырульников П.Г., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И. <b>СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО В ПРИСУТСТВИИ H<sub>2</sub> НА КАТАЛИЗАТОРАХ CuO-CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ТЕРМОСИНТЕЗА</b>	39
<b>«У.М.Н.И.К.»</b>	<b>41</b>
Антимонова А. Н. <b>РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ ЛУПАНОВОГО РЯДА</b>	42
Ардашов О. В. <b>ПОИСК НОВЫХ ПРОТИВОСУДОРОЖНЫХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ</b>	45

<u>Бауман Ю. И., Дмитриев С. В., Серкова А. Н.</u> <b>УТИЛИЗАЦИЯ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МАССИВНОМ НИКЕЛЬ-ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ</b>	48
Будуква С. В. <b>РЕГЕНЕРАЦИЯ СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ</b>	51
Бухтиярова М. В. <b>СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА АММИАКОМ НА Mn(Fe)-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСААЛЮМИНАТАХ И ГЕКСАФЕРРИТАХ</b>	55
Бушуева Е. Г. <b>КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА</b>	57
Веселовская Ж. В. <b>РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ АММИАКА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВОЗДУХА</b>	59
Гаврилов Н. Н. <b>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ, НА ОСНОВЕ МНОГОКРАТНОГО ВАЛЬЦЕВАНИЯ</b>	61
Долганов И. М. <b>РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ С УЧЕТОМ РЕЦИРКУЛЯЦИИ ПАРАФИНОВ</b>	64
Елькина Е. И. <b>РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С МОРФОЛОГИЕЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»</b>	66
Ефремов С.А., Воробьев А.Г. <b>КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОУГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ</b>	69
Зырянов А. С. <b>РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА СИНТЕЗ-ГАЗА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ КОНВЕРСИИ ГЛИЦЕРИНА, ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА</b>	71
Ильина Е. В. <b>ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ ОКСИДОВ VO<sub>x</sub>/MgO ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАННЫХ ПОКРЫТИЙ</b>	74

Иост К. Н. <b>РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ</b>	76
Казаков М. О. <b>РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ</b>	78
Корабельников Д. В. <b>РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТЬЮ И ПРОГНОЗИРУЕМЫМ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ</b>	81
Корнева О. В. <b>РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ</b>	83
Крейкер А. А. <b>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЛИОКСАЛЯ</b>	86
Кузнецов Н. А. <b>РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДИАГНОСТИКИ АКТИВНОСТИ РЕПАРАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО КОМПЛЕКСА ЧЕЛОВЕКА</b>	88
Липеева А. В. <b>МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ ФУРАНОКУМАРИНОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ КРОСС- СОЧЕТАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО АМИНИРОВАНИЯ</b>	90
Миронов М. Е. <b>РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ <i>СТЕРЕО-</i> И <i>ЭНАНТИО-</i>СЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЛОМИЗОИКОВОЙ КИСЛОТЫ</b>	93
Мостович Е. А. <b>ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ ДИОДЫ (OLED) И ФОТОЭЛЕМЕНТЫ (OPV)</b>	96
Симонов А. Н., Пырряев П. А. <b>РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ PdAu/C ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ</b>	98
Седых С. Е. <b>ТЕРАПИЯ НЕВОСПРИИМЧИВОСТИ К ЛАКТОЗЕ ФЕРМЕНТОМ ЛАКТАЗОЙ</b>	101
Симонова И. А. <b>РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК</b>	103

Смышляева Ю. А. <b>РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ</b>	105
Сорокина К. Н., Розанов А. С., Пилигаев А. В., Кукушкин Р. Г. <b>СОЗДАНИЕ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-ПРОПАНДИОЛА ИЗ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ</b>	108
Уржумова Е. В. <b>РАЗРАБОТКА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОМ НИКЕЛЯ, ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ В ВЫСОКООКТАНОВЫЙ БЕНЗИН</b>	110
Чичкань А. С. <b>РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И «ЧИСТОГО» ВОДОРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА</b>	112
Шнидорова И. О. <b>МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ПРОЦЕССА ФТОРИСТОВОДОРОДНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ВЫСШИМИ МОНООЛЕФИНАМИ</b>	114
Шуваева М. А. <b>РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕРООЧИСТКИ, ОСНОВАННЫХ НА РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА КИСЛОРОДОМ</b>	116

Тезисы устных докладов  
секции «Интеграция»



## ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ МЕМБРАННЫХ АНТИБИОТИКОВ МЕТОДАМИ ЭПР СПЕКТРОСКОПИИ

Исаев Н.П., Дзюба С.А., Белослюдцева В.Н.  
Институт Химической Кинетики и Горения СО РАН,  
630060, г. Новосибирск, Институтская 3

В настоящий момент идет поиск антибиотиков, обладающих специфическими функциональными свойствами, а так же не имеющих противопоказаний для человека. Для этого необходимо постоянно расширять круг исследуемых антибиотиков. Перспективным классом антибиотиков являются мембранные антибиотики грибкового происхождения. Эти антибиотики, ввиду их практической значимости, уже давно являются объектом интенсивных исследований, и существует много экспериментальных подходов для исследования их механизма воздействия на мембрану, однако ни один из них не может дать полную информацию о том, как они функционируют.

Программа проекта включает в себя развитие методов исследования мембранных антибиотиков в виде пептидов, внедренных в липидный бислой, методом импульсной и стационарной ЭПР спектроскопии их спин-меченых аналогов. Данные пептиды грибкового происхождения разрушают клетку, повышая проницаемость их мембран. Механизм функционирования мембранных антибиотиков пока не известен, что мешает их более широкому применению в фармакологии и прогнозированию их свойств. Поэтому в настоящее время существует потребность в новых подходах, позволяющих более детально исследовать действие мембранных антибиотиков.

В предлагаемом для исследования методе импульсного двойного электрон-электронного резонанса (ДЭЭР) наблюдается модуляция сигнала спинового эха из-за близко расположенных электронных спинов соседних молекул. Если провести несколько ДЭЭР экспериментов для различных ориентаций нормали бислоя относительно внешнего магнитного поля, то, моделируя полученные спектры частот, можно получить двумерное распределение по расстояниям между белками в поре.

Стационарная ЭПР спектроскопия является чувствительной к ориентации молекул. Полученные спектры для различных ориентаций нормали бислоя относительно внешнего магнитного поля будут программно моделироваться, варьированием пространственного распределения исследуемой молекулы.

Так же для исследования пространственного расположения пептидов в мембране ранее была использована методика исследования модуляции электронного спинового эха, которая позволяет видеть ядра недалекого окружения. Так как концентрация воды уменьшается с глубиной погружения в мембрану, то, исследуя концентрацию дейтерированной воды около пептида, можно сказать, насколько глубоко в мембрану погружена та или иная его часть. Данный метод имеет один недостаток – резкий профиль концентрации от глубины погружения в мембрану. Намного более пологий профиль имеет динамическая неоднородность. В глубине мембраны динамика намного более интенсивная, чем у полярной головки [1]. Использование этого эффекта поможет более детально изучить воздействие антибиотиков на мембрану.

Результатом данной работы может быть продвижение в понимании механизма функционирования мембранных антибиотиков. Это в дальнейшем позволит более детально рассмотреть механизмы действия ряда других мембранных белков, а также исследовать возможные способы воздействия на их функциональность.

На данный момент нашей лаборатории приходится заказывать спин-меченные пептиды из Европы, что ограничивает возможности их исследования. Таким образом, нам крайне актуально наладить интеграционное сотрудничество с лабораториями, которые могли бы синтезировать спин-меченные пептиды, липиды или другие биологические объекты, которые мы можем исследовать методом ЭПР.

Так же сотрудничество с лабораториями, применяющими другие методы исследования, может позволить расширить понимание действия мембранных антибиотиков.

## Литература

[1]. Nikolay P. Isaev and Sergei A. Dzuba; *J. Phys. Chem. B* **112**, (2008) 13285–13291



## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ – ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ

Качер Е.Б., Стрельников К.Б., Сибирцев В.С., Слободов А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Предлагаемая методология термодинамического описания, моделирования и расчета физико-химических процессов, протекающих в условиях синтеза сложных по природе и компонентности конденсированных системах (как природных, так и технологических), позволяет учитывать различный характер возможных взаимодействий составляющих многокомпонентной системы – с образованием как индивидуальных соединений (чисто фазовые процессы), так и растворов (твердых, жидких, переохлажденный) всех компонентов, его составляющих (фазово-химические процессы). Тем самым осуществлен количественный учет всех возможных фазово-химических превращений, способных произойти в системе. Развитие подхода включает корректный учет гетерогенного равновесия системы с газовой средой (атмосферой синтеза) заданного состава и объема (давления).

Показана физико-химическая адекватность подхода реальным технологическим процессам в многокомпонентных системах различной природы. Получено, в частности, что для ряда реальных химико-технологических процессов синтеза функциональных материалов (огнеупорных, керамических, каталитических и др., - в том числе, наноструктурированных и нанокпозиционных) необходимо исследование системы и как раствора, в первую очередь (что близко для заключительных, высокотемпературных условий синтеза), но также и как равновесной фазовой ассоциации индивидуальных веществ (соответствует нередко начальным температурам синтеза, а также условиям старения и эксплуатации готового материала).

В основе метода лежит термодинамическое моделирование равновесного фазово-химического состава  $\{y_i^{(k)}\}$  исследуемой системы, основанное на критерии минимизации ее соответствующей характеристической функции. В итоге задача сведена к системе уравнений и неравенств вида:

$$m_i^{(k)} = \sum_{j=1}^m a_{ij} m_j, \quad (i,k) \in I^0 : y_i^{(k)} > 0 \quad (1)$$

$$m_i^{(k)} \geq \sum_{j=1}^m a_{ij} m_j, \quad (i,k) \notin I^0 : y_i^{(k)} = 0 \quad (2)$$

$$\sum_{k=1}^r \sum_{i=1}^n a_{ij} y_i^{(k)} = y_j^0 \quad j = 1..m \quad (3)$$

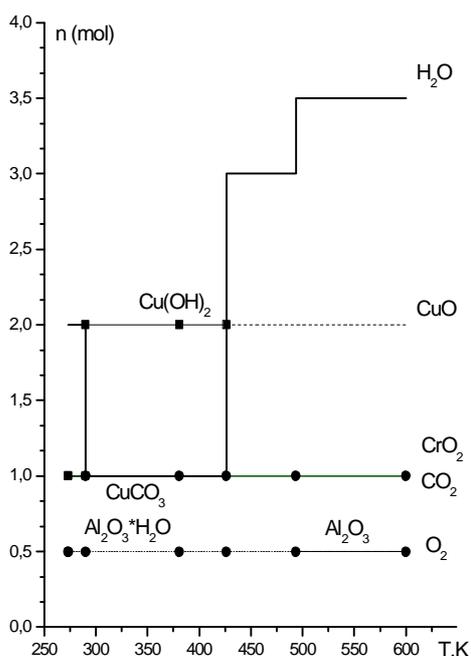
где  $r$  – число возможных фаз;  $n$  – число различных химических форм системы, определяемых по исходным  $m$  компонентам посредством стехиометрической матрицы  $\{a_{ij}\}$ ;  $I^0$  – искомое множество равновесных фазово-химических форм системы.

Разработанный метод итерационного решения преобразованной задачи (1)-(3) и реализующие его процедуры не имеют ограничений ни на компонентность, ни на природу исследуемых систем. Необходимые для моделирования и расчетов стандартные и высокотемпературные термодинамические характеристики веществ получены из разработанной базы термодинамических данных, основанной на экспертизе и согласовании наиболее достоверных из имеющихся литературных данных, а также расчете недостающих.

На этой основе осуществлено термодинамическое моделирование, расчет и оптимизация ряда химико-технологических процессов синтеза ряда сложных по составу функциональных материалов различных классов – стеклообразных, люминофорных, огнеупорных, каталитических и др. Подход позволяет изучать влияние ряда факторов, трудно поддающихся экспериментальному исследованию – в случаях экстремальности значений температуры и давления, наличия примесных компонентов, высокой компонентности реальной системы, сложности взаимосвязанных одновременно протекающих физико-химических процессов и др. наого процесса газофазного синтеза хлорида аммония (на основе аммиака и хлороводорода). Как результат, методология позволяет не только исследовать и выявлять механизмы протекающих процессов, но и выявлять оптимальные условия исследуемого процесса (синтеза и др.).

Некоторые из полученных результатов иллюстрируются данными рисунка и таблицы по влиянию температуры на фазово-химические превращения, протекающие при синтезе смешанного оксидного алюмомеднохромового катализатора.

Влияние температуры на состав системы  
 $\text{CuCO}_3 - \text{Cu}(\text{OH})_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{CrO}_4$



Точка перехода, К	Химические или фазовые превращения в точке перехода
273	$2\text{CrO}_3 = 2\text{CrO}_2 + \text{O}_2$
273	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$
290	$\text{CuCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$
426	$\text{Cu}(\text{OH})_2 = \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
493	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$



## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОЛЛАСТОНИТА НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Коробщикова Т. С., Орлова Н. А.

*Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ*

*им. И.И. Ползунова*

*659305, г. Бийск, ул. Трофимова, 27*

В последние годы на мировом рынке минерального сырья проявляется повышенный интерес к волластониту и наблюдается рост потребления этого минерала, обладающего целым комплексом ценных физико-химических, физико-механических и термических свойств. Повышенный интерес к минеральному волластонитовому сырью и динамичный рост его потребления обусловлены уникальными свойствами волластонита, его низкой стоимостью и тем, что, в отличие от других дисперсных наполнителей, он безвреден для здоровья человека.

Микроволластонит является природным силикатом кальция. Основным достоинством волластонита является его высокие показатели температуры плавления, твердости и игольчатая форма частиц. Характерно, что иглообразные зерна волластонита специфически проявляют себя в зависимости от состава гетерогенной матрицы, в которой они находятся, природы окружающих частиц, вязкости среды, температурных условий. Так, на вязкотекучие среды (лаки, краски, низкомолекулярные полимеры и др.) они оказывают не только армирующее и матирующее действие, но и способствуют их равномерному распределению по поверхности благодаря ориентации игл вдоль этой поверхности. И, наоборот, при высокотемпературном синтезе стеклокерамических материалов и керамогранитов иглы нередко располагаются перпендикулярно поверхности, формируя выступы и узоры с красивыми сферолитовыми включениями.

Состав, свойства и форма частиц волластонита определяют его применение в следующих композициях: лакокрасочных и ответственных строительных материалах, пластмассах, огнеупорных и жаропрочных бетонах, теплоизоляционных материалах, герметизирующих материалах, износостойких материалах, резинотехнических и фрикционных изделиях, фарфоро-фаянсовой керамике, металлургическом и электродном производствах.

В настоящее время разработано огромное количество фрикционных материалов, содержащих в качестве наполнителя металлы, барит и асбест. Широко известно, что асбест оказывает вредное воздействие при его переработке и механической обработке готовых изделий в промышленности. Поэтому целесообразна замена токсичного асбеста в составе материалов на экологически безопасный волластонит. Замена асбеста на волластонит позволяет получить не только экологически чистый материал, но и снизить его себестоимость. Могут быть получены экологически чистые составы, которые позволят изготавливать тормозные накладки для автомобилей, удовлетворяющие требованиям по твердости, коэффициенту трения и линейному износу.

Волластонит обладает достаточно высокой укрывистостью, так как его коэффициент преломления составляет 1,63-1,64, что обеспечивает возможность частичной замены им дорогостоящей пигментной двуокиси титана. Для производства шпатлевок и лакокрасочных материалов важно, что волластонит обладает хорошими матирующими свойствами и невысокой (20-30 мл/100 г) маслосемкостью, - это позволяет минимизировать расход связующих компонентов и увеличить объемную концентрацию пигмента в краске. При использовании волластонита в производстве шпаклевок и лакокрасочных материалов удастся обеспечивать возможность получения пленок с высокой твердостью. Высокая износостойкость и адгезионность волластонита незаменима в красках для разметки дорог, а иглообразная форма его частиц придает любой краске и шпатлевке способность равномерно

распределяться по поверхности, структурируя ее еще в процессе окрашивания за счет возникновения ориентационных эффектов.

Однако во всех работах по данным направлениям фракционирование волластонита производилось ситовым методом, а поскольку зерна волластонита имеют игольчатую форму, то данные по размерам частиц несколько не корректны и вопрос о фракционном составе и его влиянии на свойства различных композиционных материалов остается открытым. Поэтому, последующие работы необходимо направить на отработку методики определения гранулометрического состава волластонита и исследования его влияния на свойства композиционных материалов.

В связи с вышесказанным поставленная задача научно-исследовательских работ – разработать теоретические основы использования природного экологически чистого минерала местного происхождения как наполнителя композиционных материалов - является современной и актуальной, поскольку в настоящее время задача повышения экологической безопасности различных изделий стоит особенно остро. Кроме того, при выполнении поставленной задачи, решается вопрос о рациональном использовании местных природных ресурсов.

Полученный научный результат восполнит пробел в оценке наполнителей с неправильной формой частиц. Этот научный результат может быть полезен не только для волластонита, но и для других наполнителей, имеющих схожую структуру.

#### **Литература**

[1]. Лившиц, М.А. Лакокрасочные материалы: справочное пособие/ М.А. Лившиц. – М.: Химия, 1982. – 360 с.

[2]. Тюльнин, В.А. Волластонит - уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения/ В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих, Н.П. Стародубцев. – М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – 144 с.



## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И РАСЧЕТ ФАЗОВО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЛЕГКОВОДНЫХ РЕАКТОРАХ АЭС

Мищенко Г.А., Воронина Т.В., Гаврилов А.В., Слободов А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26*

Представлены термодинамические методы и базы данных (БД) для описания, моделирования и расчета фазово-химических превращений в многокомпонентных водно-неорганических системах, позволяющие определять возможность образования (растворения, осаждения) тех или иных соединений, рассчитывать их растворимости и равновесный состав растворов в широкой области параметров состояния (температуры, давления, состава). Разработанные методы использованы для исследования и оптимизации физико-химических процессов, протекающих в контурах при различных водно-химических режимах (ВХР) и условиях функционирования (эксплуатации, дезактивации, останова и др.) ядерных энергетических установок АЭС с различными реакторами – PWR (ВВЭР), BWR (РБМК).

Системы изучены в значительно более широкой области параметров состояния, чем это непосредственно диктуется нуждами ядерной энергетики. Что позволило не только предсказать технические последствия отклонений нормируемых параметров водно-химических режимов АЭС и дать их обоснованную корректировку, но также и выявить механизмы протекающих в системе фазовых и химических превращений, определить (как качественно, так и количественно) влияние на них параметров состояния.

Необходимые стандартные (при 298.15 К, 1 бар) и высокотемпературные значения термодинамических функций исходных веществ и основных продуктов их взаимодействия, образующихся в исследуемых водно-неорганических системах (индивидуальных веществ и компонентов водных растворов – ионов, комплексов, растворенных газов и др.), получены специально разработанными методами (экспертизы, расчета, оценки, согласования, высокотемпературной экстраполяции данных) как составная часть соответствующих БД.

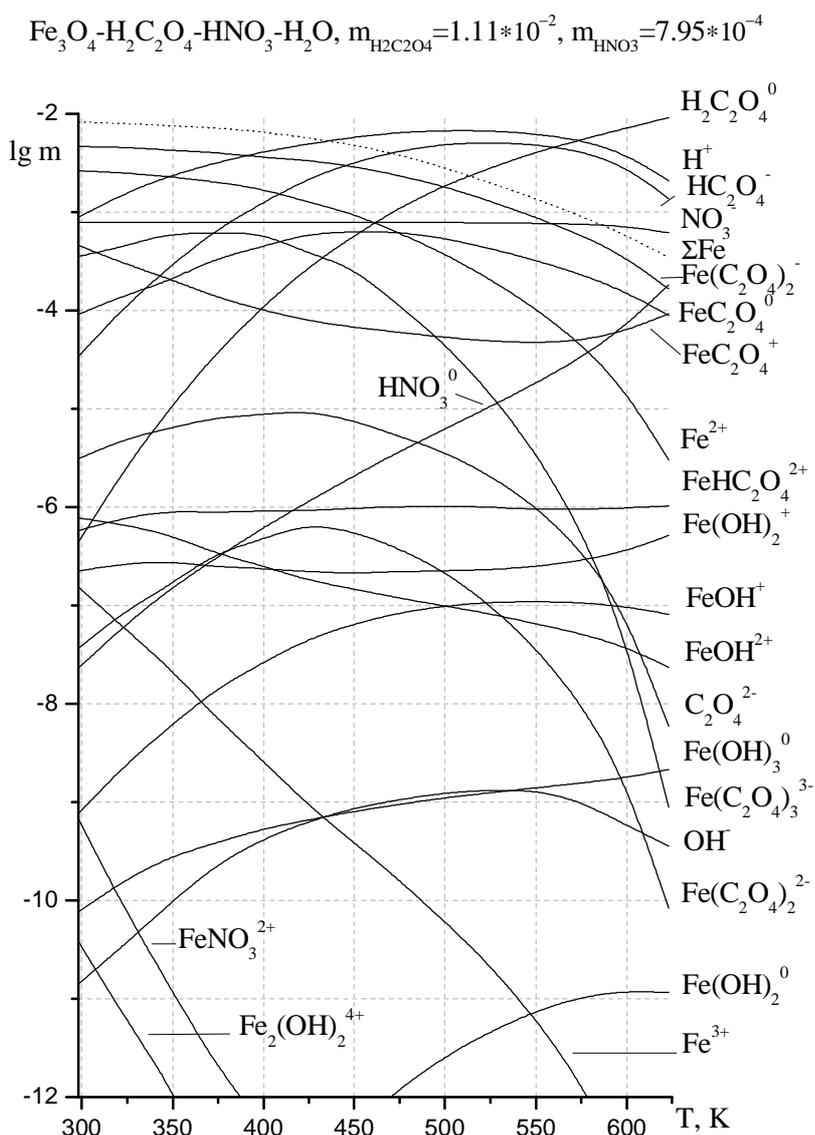
Результаты моделирования и расчетов дали многоплановую картину влияния параметров состояния (температуры, концентраций кислотно-щелочных добавок, окислительно-восстановительных условий) на состав растворов и растворимость продуктов коррозии (ПК) используемых конструкционных материалов (сплавов на основе железа, меди и др.). Анализ результатов не только выявил качественные закономерности (согласованные с независимыми экспериментальными) поведения низко- и высокотемпературных растворов, но и, на базе обоснованных количественных результатов, существенно их расширил.

Показано, что явления коррозии, массопереноса, отложения ПК количественно взаимосвязаны и определяются растворимостью соответствующего оксидного слоя. Установлено для различных ВХР и конструкционных материалов энергоблоков, что введение в теплоноситель корректирующих добавок, понижающих растворимость оксида, ведет и к снижению интенсивности процессов коррозии; минимизация температурного градиента растворимости ослабляет процессы отложений ПК, и др.

Предотвращение осаждения продуктов коррозии в высокотемпературной зоне цикла энергоблоков (в котлах, парогенераторах, реакторах) сводится к задаче минимизации не только растворимости  $s$ , но и модуля ее температурного градиента  $|dc/dT|$  в определенном температурном диапазоне – для обеспечения минимальных колебаний растворимости вдоль тракта теплоносителя. Для ее решения использован указанный подход, но с дополнительной оптимизацией (по критерию  $\min|dc/dT|$ ) соотношений концентраций компонентов раствора (теплоносителя АЭС).

В качестве иллюстрации разработанного подхода на рисунке представлены некоторые из полученных результатов по влиянию температуры на состав растворов (т.е. на процессы комплексообразования, гидролиза и др.) и, в частности, на растворимость ПК (магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) для условий химической отмычки отложений на поверхностях контурного оборудования водного тракта АЭС.

Показано, что данная методология представляет собой эффективный инструмент для оптимизации самых различных ВХР тепловых и атомных энергетических установок, определяет необходимые мероприятия по корректировке нормируемых параметров, позволяет оперативно управлять ВХР в ходе мониторинга.





**ПРОГРАММНО-ИНФОРМАЦИОННЫЙ  
КОМПЛЕКС ASTCALC ИССЛЕДОВАНИЯ  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

Наймушин А.Б., Мищенко А.В., Зацепин И.Ю.,  
Слободов А.А.  
Санкт-Петербургский государственный технологический  
институт, 190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Разработан комплекс ASTCALC моделирования и расчета фазово-химических равновесий и превращений в многокомпонентных системах произвольного химического состава в широкой области параметров состояния (температуры, давления, состава). Он состоит из системы ASPCEQ, реализующей методы расчета, и информационного обеспечения – банка ASTBIS термодинамических свойств веществ. Комплекс написан на языках Pascal, FORTRAN-95, PL/1 и не имеет ни качественных, ни количественных ограничений на компонентный и фазовый состав.

Особенностью комплекса является возможность корректного расчета не только состояний (в т.ч. метастабильных), но и процессов – при изменяющемся составе, температуре и др. Методы позволяют также исследовать открытые (по тем или иным веществам) природные и технологические системы и процессы, последовательность и количества вводимых и/или выводимых (из реакционного пространства) веществ и др.

Разработанный банк ASTBIS согласованной термодинамической информации состоит из трех баз данных – для индивидуальных (в т.ч. нестехиометрических) конденсированных (около 2500 веществ), газообразных (свыше 2000) соединений и компонентов водных растворов (свыше 1500). Для каждого из конденсированных веществ приведены его химическая формула, стандартные энтальпия  $\Delta_f H_{298}^\circ$  и энергия Гиббса  $\Delta_f G_{298}^\circ$  образования, энтропия  $S_{298}^\circ$ , а также для каждого из фазовых (агрегатного либо структурного) состояний – соответствующий бинарный индекс, энтальпия  $\Delta_{tr} H_T^\circ$  полиморфного или агрегатного (твердое - жидкость) превращения, температурный интервал существования этого состояния и коэффициенты уравнения  $C_p^\circ(T)$  температурной зависимости изобарной теплоемкости.

Для элементов "газовой базы" структура данных аналогична, но упрощается (за счет отсутствия структурных переходов).

В основе "водной базы" – стандартные значения энтальпии и энергии Гиббса образования, энтропии "ключевых" веществ (ядер и лигандов, образующих комплексы, растворенных газов и др.), а также констант и энтальпий устойчивости комплексных соединений всех основных типов.

Привлечение при экспертизе термодинамической информации математического аппарата ортогональных функций (для температурных зависимостей изобарной теплоемкости), а также специально разработанной процедуры согласования низко- и высокотемпературных данных (получаемых экспериментально, как правило, существенно различными методами) позволило резко повысить достоверность и полноту описания термодинамических функций.

Благодаря проведенной экспертизе, оценке, расчету и согласованию имеющихся термодинамических данных обеспечена высокая (по сравнению с известными разработками) полнота, достоверность и согласованность информации банка ASTBIS. Его программное «сопровождение» обеспечивает эффективный поиск, анализ и расчет требуемых термодинамических данных.

Разработанные методы и базы данных апробированы на многих тестовых и реальных природных и технологических (водных, люминофорных, термо- и жаростойких, стеклообразующих и др.) системах. Показано, что по достоверности получаемых результатов комплекс ASTCALC превосходит наиболее широко распространенные другие подобные

разработки.

$0.8\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 0.05\text{H}_2\text{O} - x\text{BaF}_2$  ( $V=10^{-3}\text{ м}^3$ , 1200 K, condens)

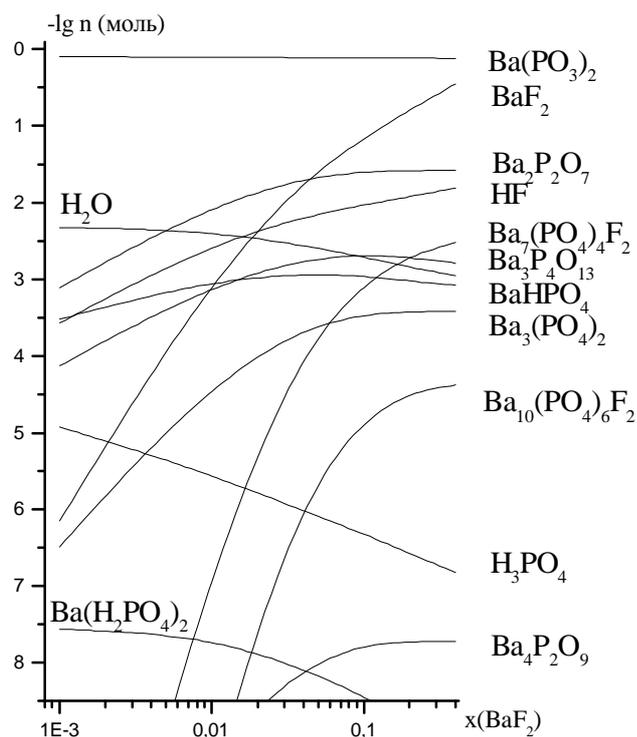


Рис.1

$0.8\text{Ba}(\text{PO}_3)_2 - 0.05\text{H}_2\text{O} - x\text{BaF}_2$  ( $V=10^{-3}\text{ м}^3$ , 1200 K, gases)

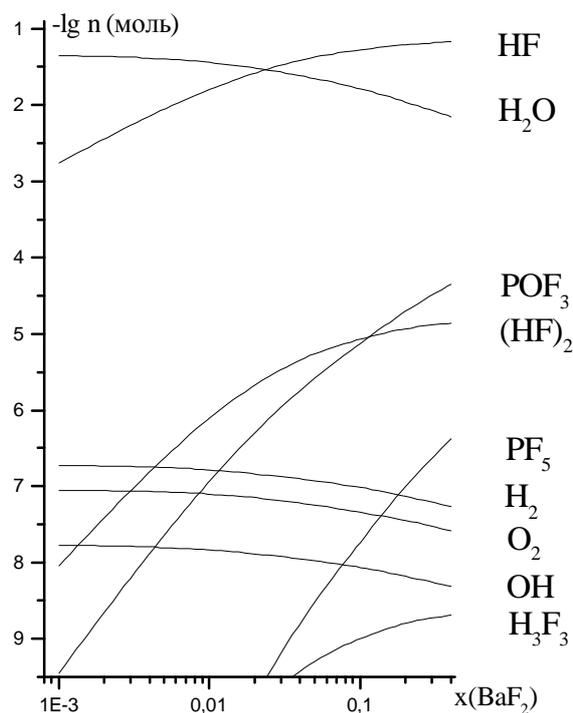


Рис.2

Так, полученные для условий синтеза барийфторфосфатных влагосодержащих стекол результаты по влиянию температуры и состава на фазово-химические превращения в стекломассе (рис.1) и на процессы улетучивания (рис.2) позволяют изучать, целенаправленно управлять и оптимизировать технологические условия их синтеза, эксплуатации и др.



## ВОЗМОЖНОСТИ И ЭФФЕКТИВНОСТЬ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Сочагин А.А., Радин М.А., Кремнев Д.В., Слободов А.А.  
 Санкт-Петербургский государственный технологический институт, 190013 Санкт-Петербург, Московский пр., 26

Развиваемый подход позволяет обоснованно моделировать и изучать различные стадии приготовления, активации, работы, отравления катализаторов, исследовать собственно каталитические процессы. Разработанные методы позволяют учитывать как химические процессы (каталитические реакции, влияние примесей и др.), так и фазовые превращения (катализатора, продуктов реакции) в зависимости от условий каталитического процесса (температуры, давления, среды и др.). При этом предусмотрен качественный и количественный учет побочных продуктов исследуемого процесса, покидающих реакционное пространство (по которым система становится открытой).

В основе разработанного подхода лежит моделирование фазово-химического состава  $\{y_i^{(k)}\}$  всей каталитической системы, основанное на минимизации соответствующей характеристической функции (что соответствует условию полного протекания каталитического процесса). В итоге задача сведена к системе уравнений и неравенств вида:

$$m_i^{(k)} = \sum_{j=1}^m a_{ij} m_j, \quad (i,k) \in \Gamma^0 : y_i^{(k)} > 0 \quad (1)$$

$$m_i^{(k)} \geq \sum_{j=1}^m a_{ij} m_j, \quad (i,k) \notin \Gamma^0 : y_i^{(k)} = 0 \quad (2)$$

$$\sum_{k=1}^r \sum_{i=1}^n a_{ij} y_i^{(k)} = y_j^o \quad j = 1..m \quad (3)$$

где  $r$  – число возможных фаз;  $n$  – число химических форм;  $m$  – число компонентов;  $\{a_{ij}\}$  – стехиометрическая матрица;  $\Gamma^0$  – искомое множество фазово-химических форм.

Разработанный метод итерационного решения задачи (1)-(3) и реализующие его процедуры не имеют принципиальных ограничений ни на компонентность, ни на природу исследуемых каталитических систем. Необходимые стандартные и высокотемпературные термодинамические характеристики веществ (реагентов и продуктов) получены из разработанных баз термодинамических данных, основанных на экспертизе и согласовании наиболее достоверных из имеющихся литературных данных, а также расчете недостающих.

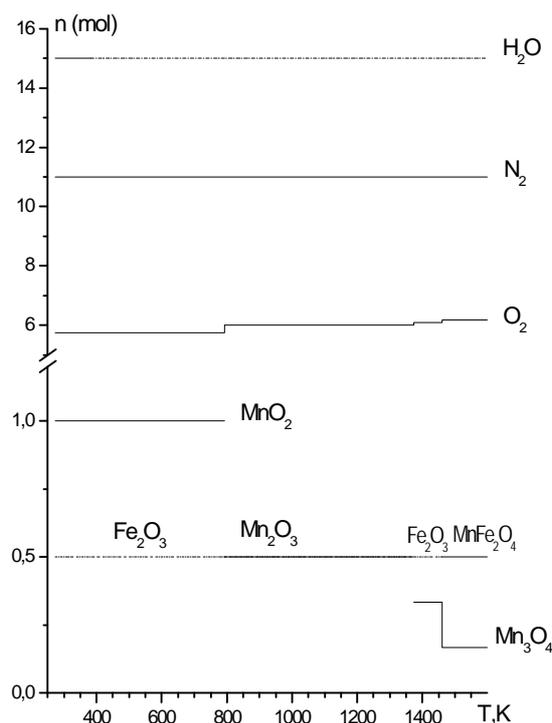
Реализация метода позволила корректно и эффективно решить поставленные задачи для различных классов каталитических материалов и процессов. На этой основе осуществлено, в частности, моделирование и расчет химических и фазовых превращений, происходящих в условиях приготовления оксидного железомарганцевого катализатора – из соответствующих гидратированных нитратов. Результаты описывают и моделирует процессы, происходящие в толще и порах синтезируемого катализатора в широком температурном диапазоне (с учетом, в том числе, возможных отклонений термической нагрузки от нормируемых показателей). Получена многоплановая картина влияния температуры и состава на фазовые и химические превращения в системах. Эти зависимости позволили выявить поля устойчивости основных компонентов, слагающих катализатор. Изучен при этом процесс эволюции состава газовой фазы в зависимости от температуры и количественно исследована эффективность промотирующих и модифицирующих добавок.

Так, полученные результаты по влиянию температуры на характер фазовых и химических превращений при синтезе оксидного железомарганцевого катализатора (некоторые из них

иллюстрируются данными рисунка таблицы) позволяют изучать, предсказывать, влиять на характер и условия фазовых трансформаций в объеме катализатора, процессы газификации, эффективность промоторов и модификаторов, интенсивность улетучивания различных компонентов и др.

Полученные теоретически и расчетным путем результаты для всех исследованных каталитических систем не только хорошо согласуются с известными (нередко при этом, в силу сложности рассматриваемых систем, весьма отрывочными и ограниченными) экспериментальными данными, но и дают качественно и количественно более богатую информацию о механизмах протекающих процессов.

Влияние температуры на состав системы  
 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} - \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - \text{N}_2$



Точка перехода, К	Химические и фазовые превращения в точке перехода
273	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 = \text{MnO}_2 + 2\text{O}_2 + \text{N}_2$ $4\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 15\text{O}_2 + 6\text{N}_2$
380	$4\text{MnO}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$
1374	$6\text{Mn}_2\text{O}_3 = 4\text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$
1461	$6\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Mn}_3\text{O}_4 = 6\text{MnFe}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОЛНЕЧНЫХ БАТАРЕЙ

Уваров М. Н., Пичугина Т. И., Кулик Л. В.  
 Институт Химической Кинетики и Горения СО РАН,  
 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

Молекулы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  обладают уникальными фотофизическими свойствами ввиду своей необычайно высокой симметрии и наличия большой системы сопряжённых  $\pi$ -электронов. Фуллерены легко возбуждаются в триплетное состояние видимым светом. Кроме этого, они имеют небольшую величину сродства к электрону и поэтому могут становиться акцепторами электронов.

Процесс переноса электрона в системе производная фуллерена – полимер исследуется уже более десяти лет, поскольку на основе такой системы можно сделать устройство, преобразующее солнечную энергию в электрическую. Однако до сих пор остаются актуальными исследования процесса переноса электрона в таких системах, поскольку в промышленных масштабах их выпускать пока невыгодно из-за низкого коэффициента фотоэлектрического преобразования.

Фотовозбуждённое триплетное состояние фуллеренов в различных стеклообразных матрицах органических растворителей нами исследовалось методом электронного спинового эха. Было обнаружено явление быстрых анизотропных псевдовращений фотовозбуждённого триплетного фуллерена  $C_{60}$  в стеклообразных матрицах. Установлено, что триплетный фуллерен является чрезвычайно чувствительным спиновым зондом для изучения свойств матрицы импульсными методами ЭПР [1].

Существуют композиты, на основе которых уже созданы фотоэлектрические ячейки, такие как P3HT:PCBM, P3HT:PC70BM, MDMO-PPV:PCBM и другие. Для детального изучения свойств таких перспективных композитов, в которых происходит фотоиндуцированное разделение заряда, необходимы исследования различными физико-химическими методами. Кроме методов электронного парамагнитного резонанса целесообразно использовать методы оптической спектроскопии и электронной микроскопии, которые могут предоставить ценную информацию о структуре и свойствах каждого приготовленного образца.

### Литература

[1]. Uvarov M.N., Kulik L.V., Bizin M.A., et al. // Anisotropic Pseudorotation of Photo-Excited Triplet State of Fullerene  $C_{60}$  in Molecular Glasses Studied by Pulse EPR // The Journal of Physical Chemistry A. 2008. Vol. 112 (12). P. 2519 -2525.



## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ РАСЧЕТА КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕМБРАННОГО РЕАКТОРА НА ПРИМЕРЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

Шелепова Е.В.<sup>1</sup>, Ведягин А.А.<sup>1,2</sup>, Носков А.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090, г. Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева, 5

<sup>2</sup>Новосибирский Государственный Технический  
Университет

630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

Одной из особенностей современных исследований стала математизация физического познания, т.е. интенсивное применение методов математического моделирования. Математическое моделирование – это по существу определение свойств и характеристик рассматриваемого явления (процесса) путем решения системы уравнений, описывающих этот процесс, - математической модели. При этом важно составить модель так, чтобы она достаточно точно отражала основные свойства рассматриваемого процесса и в то же время была доступной для исследования.

Теория математического моделирования химических процессов и реакторов зародилась и получила широкое распространение в последние 50 лет, и за этот период применение методов моделирования позволило сократить сроки разработки новых катализаторов, процессов, реакторов. Умение предсказать поведение химического реактора при изменении параметров процесса является главным критерием правильного выбора модели. Работа не с самим объектом (явлением, процессом), а с его моделью дает возможность относительно быстро и без существенных затрат исследовать его свойства и поведение в любых мыслимых ситуациях (преимущества теории). В то же время вычислительные эксперименты с моделями объектов позволяют, опираясь на современные вычислительные методы и технические инструменты информатики, изучать объекты в достаточной полноте, недоступной чисто теоретическим подходам (преимущества эксперимента).

Данная работа посвящена математическому моделированию каталитического мембранного реактора для процесса дегидрирования пропана. Каталитический мембранный реактор состоит из внутренней трубчатой части (tube side), покрытой керамической мембраной и заполненной частицами катализатора, а также из внешней части (shell side), предназначенной для удаления водорода, проникающего через мембрану. Отводимый через мембрану водород позволит сместить равновесие в сторону образования целевых продуктов реакции.

Двумерная, стационарная модель каталитического мембранного реактора учитывает: конвективный перенос вещества по длине, диффузионный перенос вещества по радиусу, протекание химических реакций во внутренней части трубки; диффузионный перенос вещества по керамической подложке; конвективный перенос и химическую реакцию во внешней части трубки. Также модель учитывает: конвективный перенос тепла по длине, перенос тепла теплопроводностью по радиусу и тепловой эффект реакций во внутренней части трубки; перенос тепла теплопроводностью по керамической подложке; конвективный перенос тепла, теплообмен и тепловыделение в результате реакции во внешней части трубки.

Проведенное математическое моделирование каталитического мембранного реактора позволило подобрать набор параметров, определяющих степень превращения исходных реагентов и селективность по целевым продуктам реакции.

### Литература

[1]. Abashar M.E.E., Al-Rabiah A.A. // Production of ethylene and cyclohexane in a catalytic membrane reactor // Chem. Eng. Proc. 2005. № 44, P. 1188-1196.

Тезисы стендовых докладов

Выставка достижений научной молодежи



## ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА НИТРИДОВ СЕРЕБРА

Гордиенко А. Б., Журавлев Ю. Н.  
 ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет»,  
 650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6

Нитриды металлов являются предметом интенсивных исследований в течение значительного периода времени, что обусловлено широким спектром их технологических приложений как материалов, имеющих высокую прочность, температуру плавления, ряд важных магнитных и каталитических свойств, а также перспективных с точки зрения изучения высокотемпературной сверхпроводимости. Указанные особенности во многом относятся к семейству нитридов переходных металлов, а близкие по типу нитриды серебра являются относительно «новыми» [1], содержат ряд гипотетических соединений, исследованных лишь в отдельных работах. Это с необходимостью предполагает изучение группы  $Ag_nN_m$ , определяя цель настоящей работы, где рассмотрены  $AgN$  (структура NaCl, ZnS, CsCl),  $AgN_2$  ( $CaF_2$ ),  $Ag_2N$  (anti- $CaF_2$ ,  $Cu_2O$ ),  $Ag_3N$  (anti- $ReO_2$ ), для которых выполнены расчеты электронного строения, исследованы структурные и упругие характеристики, а также особенности химической связи

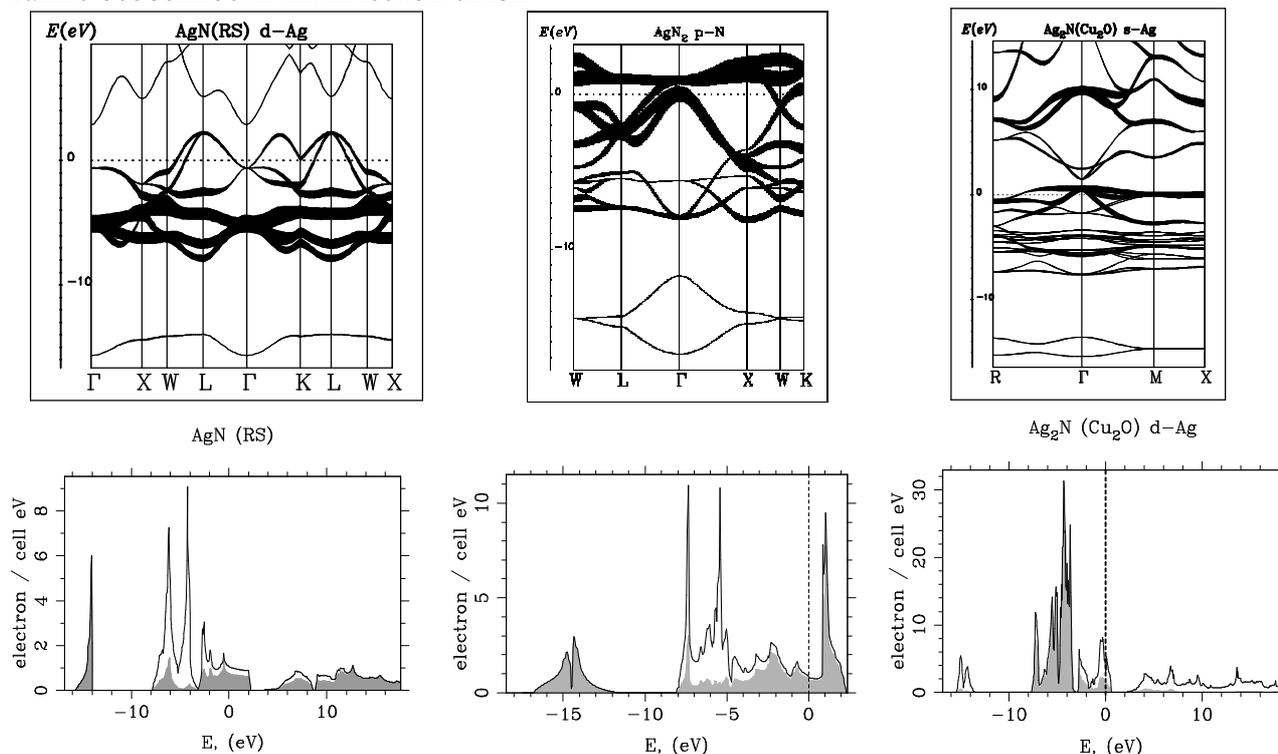


Рис.1. Зонная структура и плотность состояний  $AgN(RS)-N(E)[spd-N]$ ,  $AgN_2(CaF_2)-N(E)[sp-N]$ ,  $Ag_2N(Cu_2O)-N(E)[d-Ag]$ .

Расчеты выполнялись в двух вариантах реализации первопринципного подхода, основанного на Теории Функционала Плотности: методом LCAO с использованием кода CRYSTAL06 [2] (LDA, GGA), а также методом псевдопотенциала с базисом псевдо-атомных орбиталей (PAO, LDA), [3]. В первом случае использованы базисы  $Ag\_HAYWSC-2111d31G (sp)^8 (sp)^1 (sp)^0 (sp)^0 (d)^{10} (d)^0$ ;  $N\_6-31d1G (1s)^2 (2sp)^5 (3sp)^0 (3d)^0$ , во втором PAO генерировались согласно [3] для валентных конфигураций  $Ag(4d^{10}5s^1)$  и  $N(2s^22p^3)+N(2s^12p^{1.75}3d^{0.25})$ . Размерность  $k$ -сетки для интегрирования по зоне Бриллюэна составляла  $8 \times 8 \times 8$ .

Согласно расчетам, все кристаллы, за исключением  $Ag_3N$ , являются металлами с достаточно высокой плотностью состояний на уровне Ферми. Валентная зона в ряду

$\text{AgN}(\text{NaCl}, \text{ZnS}, \text{CsCl})$ ,  $\text{Ag}_2\text{N}(\text{a-CaF}_2, \text{Cu}_2\text{O})$ ,  $\text{AgN}_2(\text{CaF}_2)$ ,  $\text{Ag}_3\text{N}(\text{Cu}_3\text{N})$  имеет полную ширину 15.7, 15.1, 16.3, 14.6, 15.4, 16.8, 16.5 эВ и состоит из двух полос, разделенных запрещенной областью, ширина которой составляет 6.2, 7.3, 4.3, 6.8, 5.9, 3.6, 6.4 эВ. Общие закономерности наблюдаются также для порядка расположения групп зон на энергетической шкале и состава атомных состояний. Самая нижняя зона полностью формируется из  $2s$ -состояний атомов азота и имеет, за исключением  $\text{AgN}_2(\text{CaF}_2)$ , относительно малую дисперсию, рис.1. Наиболее сложной по структуре и составу является верхняя валентная зона, которая представляет собой область сильно гибридизованных  $2p$ -состояний азота и  $4d$ -серебра, указывая, таким образом, на частично ковалентный характер химической связи. При этом  $4d$ -состояния Ag, как правило, имеют значительные вклады в нижней половине зоны, выше которой они очень резко уменьшаются, а доля  $2p$ -состояний азота быстро нарастает и становится основной. Наибольший вклад  $s$ -Ag в  $\text{Ag}_n\text{N}_m$  наблюдается в области энергий, которая следует за полосой  $p$ -состояний азота, а также непосредственно в окрестности ее вершины. Другой общей и характерной чертой электронной структуры  $\text{Ag}_n\text{N}_m$  является, как это видно из рисунка1, запрещенная полоса в зоне проводимости, которая практически во всех кристаллах наблюдается при энергиях порядка 2.0-4.0 эВ от уровня Ферми.

### Литература

- [1]. Deligoz E., Colakoglu K., Ciftci Y.O. // Ab Initio Study of Hypotetical Silver Nitride // Chin. Phys. Lett., 2008, 25, 6, 2154-2157.
- [2]. Dovesi R., Saunders V.R., Roetti C., Orlando R., Zicovich-Wilson C.M. Pascale F., Civalezzi B., Doll K., Herrison N.M., Buch I.J., D'Arco Ph., Liunell M. // CRYSTAL 06 User's Manual. Torino: University of Torino, 2006.
- [3]. Гордиенко А.Б., Поплавной А.С. // Расчет электронной структуры в базисе псевдоорбиталей. // Изв. вузов. Физика, 1997, 1, 1-8.



### КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МОДЕЛЬНЫХ РОДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Десятых И.В.<sup>1,2</sup>, Ведягин А.А.<sup>1,3</sup>, Бармасова Л.В.<sup>1</sup>, Володин А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090, г. Новосибирск, проспект ак. Лаврентьева, 5

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет  
630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

<sup>3</sup>Новосибирский государственный технических университет

630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

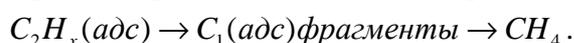
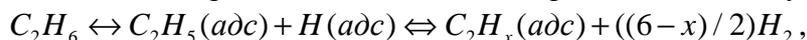
Глобальное изменение климата является одной из основных проблем современного развития цивилизации. Климатические изменения происходят вследствие повышенной эмиссии парниковых и озоноразрушающих газов в атмосферу. Немаловажную роль в этих негативных тенденциях играет развитие автомобильной индустрии, расширение автомобильного парка и, как следствие, увеличение выброса выхлопных газов в атмосферу. Одним из направлений решения этой глобальной экологической проблемы является разработка каталитических нейтрализаторов, обеспечивающих эффективное удаление токсичных веществ из выхлопных газов автомобилей. В случае автомобилей с бензиновыми

двигателями для этих целей используют так называемые трехмаршрутные катализаторы, представляющие собой многокомпонентные композиции и содержащие в своем составе металлы платиновой группы. Роль платины или палладия заключается в окислении монооксида углерода и углеводородов, а родия – в восстановлении оксидов азота.

В ходе длительной эксплуатации катализатора его активность может существенно снижаться, т.е. может происходить дезактивация. Для детального выяснения механизма дезактивации необходимо иметь высокочувствительные методы исследования катализаторов. Однако при низком содержании активных компонентов в катализаторе чувствительности существующих методов анализа едва хватает для их количественного определения в исходных недезактивированных образцах. В данной работе в качестве перспективного чувствительного метода определения малых концентрация металлов на поверхности катализатора предложен метод, основанный на гидрогенолизе этана. Данная реакция протекает на большинстве металлов, чувствительна даже к малым количествам, а температурные области протекания реакции различны для различных металлов.

Кинетические исследования проводили на установке гидрогенолиза этана, работающей в проточном режиме. На первом этапе работы были исследованы модельные катализаторы, содержащие в своем составе от 0.06 до 2% родия. При расчете результатов исследования выбирали такие экспериментальные точки, для которых степень превращения этана в метан не превышала 10%. Скорость реакции гидрогенолиза (на грамм металла) определяли по формуле:  $r = (F/W) \cdot X$ , где  $F$  – скорость подачи этана в реактор в грамм-молях в час,  $W$  – масса родия в граммах в навеске образца, а  $X$  – степень превращения этана (в долях от единицы).

Кинетика была интерпретирована по схеме, первоначально предложенной в работе [1]. Схема включает неравновесную адсорбцию этана с образованием адсорбированного водорода и  $C_2H_5(adc)$ , последующее квазиравновесное дегидрирование  $C_2H_5(adc)$  с образованием адсорбированного интермедиата  $C_2H_x(adc)$ , который разлагается на  $C_1(adc)$  фрагменты на поверхности, и может быть представлена следующим образом:



В ходе проведения исследований была определена энергии активации реакции гидрогенолиза этана, которая составила 200 кДж/моль. Также было установлено, что при концентрации родия менее 0.25% используемый метод не может быть корректно применен. Таким образом, границы применимости метода количественного определения поверхностной концентрации родия, основанного на гидрогенолизе этана, находятся в интервале 0.25 – 2.0% родия.

### Литература

[1]. Cortright R.D., Watwe R.M., Spiewak B.E., Dumesic J.A. // Kinetics of ethane hydrogenolysis over supported platinum catalysts // Catalysis Today, 1999, 53, p. 395–406



## ПЕРВОПРИНЦИПНАЯ ДИНАМИКА РЕШЕТКИ AgHal (Hal=Cl, Br, J)

Гордиенко А. Б., Кравченко Н. Г., Седельников А. Н.  
ГОУ ВПО «Кемеровский госуниверситет»,  
650043, г. Кемерово, ул. Красная, 6.

Галогениды серебра (AgHal) играют важную роль в производстве светочувствительных материалов как системы, не имеющие себе равных по основным фотографическим характеристикам. Электронные свойства этих соединений исследованы достаточно хорошо, однако анализ колебательных спектров кристаллов AgHal, а также нанокристаллических систем на их основе остается актуальной задачей. Расчеты динамики решетки выполнены методом линейного отклика [1] с использованием программного кода Quantum ESPRESSO [2] и двух типов псевдопотенциалов. Для всех соединений определены оптимальные параметры решетки, фононные спектры, плотности частот и эффективные заряды. Результаты вычислений в целом находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными (рис.1), при этом наилучшее соответствие для всех кристаллов наблюдается для акустической области спектра, а для оптической полосы, отвечающей колебаниям атомов галогена, характерно завышение нижней (TO) ветви.

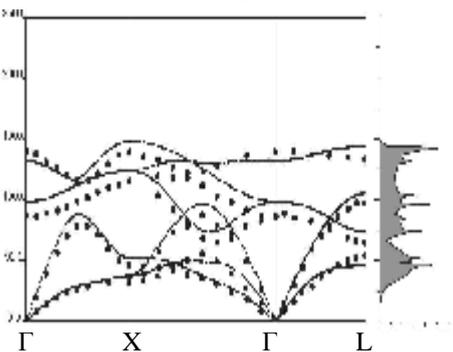


Рис.1. Фононный спектр AgBr ( $\text{cm}^{-1}$ ), точками обозначены экспериментальные данные [3].

### Литература

- [1]. Baroni S., de Gironcoli S., Dal Corso A. // Phonons and related properties from density-functional perturbation theory // *Rev. Mod. Phys.* 2001, 73, 2, 515-562.
- [2]. Gianozzi P., Baroni S., Bonin N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I., Dal Corso A., Fabris S., Fratesi G., de Gironcoli S., Gebauer R., Gerstmann U., Gougoussis C., Kokalj A., Lazzeri M., Martin-Samos L., Marzari N., Mauri F., Mazarelo R., Paolini S., Pasquarello A., Paulatto L., Sbraccia C., Scandolo S., Scauzero G., Seitsonen Ari P., Smogunov A., Umari P., Wentzcovitch R.M. // Quantum ESPRESSO: a modular and open-source software for quantum simulation of materials // *arXiv:0906.2569v2*, 2009. 1-36.
- [3]. Fujii Y., Hoshino S., Sakuragi S., Kanzaki H. // Neutron scattering study of the lattice dynamics of AgBr at 4.4 K // *Phys. Rev.B.*, 1997, 15, 361-364.



## СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ФАЗ В СИСТЕМАХ $MnS - Ln_2S_3$ ( $Ln = La - Lu$ )

Монина Л.Н.

Тюменский государственный университет,  
625003 г. Тюмень, ул. Семакова, 10

Построение фазовых диаграмм ранее не изученных систем, установление закономерностей фазообразования, являются важной частью исследований и позволяют подбирать методы и условия получения образцов заданных составов в необходимом состоянии.

Из литературных данных известно об образовании в системах  $MnS-Ln_2S_3$  сложных сульфидов  $MnLn_2S_4$  ( $Ln=Gd, Dy-Lu$ ),  $MnLn_4S_7$  ( $Ln=La, Ce, Dy-Yb$ ) [1]. Температуры, характер плавления, области существования фаз и границы областей твердых растворов не установлены. Сведений о построении фазовых диаграмм систем  $MnS-Ln_2S_3$  ( $Ln=La-Lu$ ) не обнаружено.

Для установления закономерности трансформации фазовых диаграмм были выбраны системы  $MnS-Ln_2S_3$  ( $Ln=La, Ce, Pr, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Lu$ ). Исходные сульфиды  $MnS$  и  $Ln_2S_3$  синтезированы косвенным методом в потоке сульфидирующих газов  $CS_2$  и  $H_2S$ , полученных при разложении роданида аммония  $NH_4SCN$ . Сульфид  $MnS$  получен из сульфата марганца  $MnSO_4 \cdot 5H_2O$  (х.ч.); полуторные сульфиды  $Ln_2S_3$  получены из соответствующих оксидов (температуры синтеза 1000-1300 К, время синтеза 7-20 часов). Сплавление навесок заданных составов проводили в графитовых тиглях, в парах серы путём индукционного нагрева на установке токов высокой частоты, температура сплавления 1600-2000 К, температура отжига в вакуумированных ампулах 1070-1770 К. Полученные образцы исследовались микроструктурным (МСА), дюротметрическим (ДМА), термическим и рентгенофазовым (РФА) методами анализа.

В системах  $MnS - Ln_2S_3$  ( $Ln = La, Ce$ ) образуется перитектически плавящиеся соединения  $Mn_2La_6S_{11}$  и  $MnCe_2S_4$  моноклинной сингонии. Состав эвтектики в системе  $MnS-La_2S_3$ : 30 мол. %  $La_2S_3$ , 1490 К. Состав эвтектики в системе  $MnS-Ce_2S_3$ : 35 мол. %  $Ce_2S_3$ , 1500 К. Системы  $MnS - Ln_2S_3$  ( $Ln = Pr, Gd$ ) эвтектического типа с образованием ограниченной области твердого раствора на основе соответствующего сульфида  $Ln_2S_3$ . Состав эвтектики в системе  $MnS-Pr_2S_3$ : 30 мол. %  $Pr_2S_3$ , температура эвтектики 1550 К. Граница твердого раствора на основе  $\gamma-Pr_2S_3$ , определенная по излому на кривых «состав-параметр элементарной кубической ячейки» и «состав-микротвердость», при 1470 К составляет 77 мол. %  $Pr_2S_3$ ; на основе  $\alpha-Pr_2S_3$  граница составляет 94 мол. %  $Pr_2S_3$  при 1170 К. Растворимость на основе  $MnS$  составляет менее 1 мол. %  $Pr_2S_3$ . Состав эвтектики в системе  $MnS - Gd_2S_3$  по данным микроструктурного и термического анализов составляет 35.5 мол. %  $Gd_2S_3$ , температура эвтектики 1640 К. Граница твердого раствора на основе  $\gamma-Gd_2S_3$  при 1570 К составляет 72 мол. %  $Gd_2S_3$ ; на основе  $\alpha-Gd_2S_3$  граница составляет 87 мол. %  $Gd_2S_3$  при 1170 К. Растворимость на основе  $MnS$  не обнаружена. Система  $MnS-Tb_2S_3$  промежуточного типа от эвтектической системы ( $MnS - Gd_2S_3$ ) к системе с образованием конгруэнтно плавящегося соединения ( $MnS-Dy_2S_3$ ). В системе  $MnS-Tb_2S_3$  образуется соединение  $MnTb_2S_4$  по твердофазной реакции  $MnS+\gamma-Tb_2S_3 \leftrightarrow MnTb_2S_4$ . По данным РФА, в образце 50 мол. %  $Tb_2S_3$ , охлажденном из расплава, присутствовали рефлексы кубических структур  $MnS$  и  $\gamma-Tb_2S_3$ . При температуре около 1550 К образуется фаза  $MnTb_2S_4$  ромбической сингонии, структурный тип (СТ)  $MnY_2S_4$ . Состав эвтектики по данным МСА принят равным 27 мол. %  $Tb_2S_3$ , температура эвтектики 1660 К. В системе  $MnS - Dy_2S_3$  образуется 2 сложных сульфида  $MnDy_2S_4$  и  $MnDy_4S_7$ . Соединение  $MnDy_2S_4$  конгруэнтно плавится. По данным РФА, дифрактограммы образца охлажденного из расплава и отожженного при температурах 1770 К и 1170 К качественно подобны между собой и его можно отнести к соединению с

ромбической структурой (СТ  $\text{MnY}_2\text{S}_4$ ). Соединение  $\text{MnDy}_4\text{S}_7$  образуется по перитектической реакции  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3 + \text{Ж} \leftrightarrow \text{MnDy}_4\text{S}_7$ . Дифрактограмма образца 66.6(7) мол. %  $\text{Dy}_2\text{S}_3$ , охлажденного из расплава содержит рефлексы ромбической сингонии фазы  $\text{MnDy}_2\text{S}_4$  и рефлексы кубической сингонии  $\gamma\text{-Dy}_2\text{S}_3$ ; после отжига при 1170 К на дифрактограмме присутствовали рефлексы только моноклинной сингонии фазы  $\text{MnDy}_4\text{S}_7$  (СТ  $\text{MnY}_4\text{S}_7$ ). Система  $\text{MnS} - \text{Er}_2\text{S}_3$  подобна системе  $\text{MnS} - \text{Dy}_2\text{S}_3$ , в ней образуются 2 сложных сульфида  $\text{MnEr}_2\text{S}_4$  и  $\text{MnEr}_4\text{S}_7$ . Фаза  $\text{MnEr}_2\text{S}_4$  конгруэнтно плавится и изоструктурна фазе  $\text{MnDy}_2\text{S}_4$ , фаза  $\text{MnEr}_4\text{S}_7$  термически более устойчива, чем изоструктурная ей фаза  $\text{MnDy}_4\text{S}_7$ . В системе  $\text{MnS} - \text{Tm}_2\text{S}_3$  фаза  $\text{MnTm}_2\text{S}_4$  из расплава кристаллизуется в кубической сингонии (СТ шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ); после отжига при 1770 К и 1170 К структура фазы не изменяется. Соединение  $\text{MnTm}_4\text{S}_7$  изоструктурна соединениям  $\text{MnDy}_4\text{S}_7$  и  $\text{MnEr}_4\text{S}_7$  и кристаллизуется из расплава также в моноклинной сингонии. В системе  $\text{MnS} - \text{Lu}_2\text{S}_3$  образуется фаза  $\text{MnLu}_2\text{S}_4$ , изоструктурная фазе  $\text{MnTm}_2\text{S}_4$ .

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта на научные и экспедиционные исследования для аспирантов ТюмГУ.

### Литература

[1]. Flahaut J. Chimie crystalline des combinaisons ternaries soufrees, seleniurees et tellurees formees par les elemens des terres rares // Progress in science and technology of rare earths. Oxford: Pergamon Press. – 1968. – V.3. – P.149-208.



### ПОЛУЧЕНИЕ ЦИТРАТОВ ВИСМУТА ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ РАСТВОРОВ И ПО РЕАКЦИИ ТВЕРДОЕ – РАСТВОР

Найденко Е. С.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
630128, Россия, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18*

В последнее время в России и за рубежом широкое применение в медицине находят соединения висмута [1]. Особое место среди них занимает цитрат висмута состава  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Bi}$ , который используется при изготовлении питательных сред в производстве бактериальных препаратов, а также в качестве исходного соединения при получении лекарственных препаратов для лечения язвенных болезней желудка и двенадцатиперстной кишки («Де-Нол», фирма «Gist Brocades» Нидерланды; «Трибимол», фирма «Torrent», Индия, «Пилорид», Glaxo Wellcome Operations, Великобритания). Требования, предъявляемые к медицинским препаратам, это высокая чистота, реакционная способность и терапевтическая активность. Соединения висмута для медицинских препаратов получают обычно осаждением при сливании висмутсодержащих растворов и соответствующих растворов органических соединений (карбоновых кислот, спиртов, фенолов и др.) при строгом соблюдении значений pH и температуры. При этом возможно загрязнение конечного продукта примесными металлами (свинец, железо, мышьяк и т.д.), соосаждаемыми вместе с висмутом. В настоящей работе исследован процесс осаждения цитратов висмута из растворов минеральных кислот, а также возможность синтеза цитратов висмута по обменной реакции твердый основной

нитрат висмута – раствор лимонной кислоты и твердый цитрат висмута – водный раствор аммиака и гидроксида калия.

Показано, что цитрат висмута (III) состава  $C_6H_5O_7Bi$  может быть получен добавлением к раствору нитрата висмута, обычно используемого в синтезе его соединений, раствора лимонной кислоты в области значений pH 0,1–0,7 и температуре процесса  $(70 \pm 20)$  °С. Установлено, что при осаждении висмута из растворов азотной и хлорной кислот при температуре процесса  $(30 \pm 15)$  °С висмут осаждается в виде моногидрата цитрата состава  $C_6H_7O_7Bi \cdot H_2O$ , а при недостатке цитрат-ионов, по-видимому, в виде соединения состава  $Bi_6O_4(OH)_4(C_6H_5O_7)_4(H_2O)_3$ .

Установлено, что оптимальным способом получения высокочистого цитрата висмута (III) состава  $C_6H_5O_7Bi$ , является синтез по реакции твердый тригидрат нитрата оксогидроксовисмута (III) - раствор лимонной кислоты. В качестве исходного твердого компонента использовали оксогидроксонитрат висмута состава  $[Bi_6O_5(OH)_3](NO_3)_5 \cdot 3H_2O$ , с содержанием примесей не более  $10^{-3}$ - $10^{-7}$  %. Показано, что повышение температуры процесса до 70 °С и концентрации азотной кислоты, добавляемой в систему до равновесного значения 0,5 моль/л, способствуют полному переводу оксогидроксонитрата висмута (III) в цитрат.

Из литературных данных следует [1], что лекарственной субстанцией в препаратах «Де-Нол» и «Трибимол» является коллоидный висмутовый субцитрат (CBS), представляющий собой хорошо растворимую в воде комплексную соль, в состав которой наряду с цитратом висмута входят также катионы калия и аммония. Исследованы процессы взаимодействия цитрата висмута с щелочными реагентами (аммиаком, гидроксидом калия). По данным РФА при обработке твердого цитрата висмута растворами гидроксида калия с концентрациями от 0,05 до 0,3 моль/л при температуре  $(22 \pm 3)$  °С наблюдается постепенный переход цитрата висмута в его калиевую форму состава  $KBiC_6H_5O_7 \cdot 3H_2O$  [2]. Концентрация висмута в растворе при этом не превышает 5,5 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации щелочи до 0,6 моль/л приводит к резкому увеличению содержания висмута в растворе и растворению образовавшегося продукта. При обработке цитрата висмута водными растворами аммиака с концентрациями от 0,05 до 0,4 моль/л при комнатной температуре происходит постепенный переход цитрата висмута в его аммонийную форму состава  $[(NH_4)Bi(C_6H_4O_7)] \cdot 2H_2O$  [3], что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Однако концентрация висмута в растворе при этом существенно выше и достигает 10–12 г/л. При дальнейшем увеличении концентраций аммиака наблюдается резкое растворение образовавшегося продукта. Повышение температуры до 70 °С способствует тому, что указанные процессы происходят при меньших значениях концентраций аммиака и гидроксида калия.

### Литература

- [1]. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых материалов.-Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001.-360с.
- [2]. Herrmann W.A., Herdweck E., Pajdla L. "Colloidal Bismuth Subcitrate (CBS): Isolation and Structural Characterization of the Active Substance against Helicobacter pylori, a Causal Factor of Gastric Diseases" // Inorg. Chem. - 1991. - V. 30, № 12. - P. 2579-2581.
- [3]. Herrmann W.A., Herdweck E., Pajdla L. // The crystal and molecular structure of ammonium bismuth citrate dehydrate  $[(NH_4)^+Bi(C_6H_4O_7)^-] \cdot 2H_2O$  // Z. Kristallogr. 1992. V. 198. P. 257-264.



## ИЗУЧЕНИЕ ФЛАВИНМОНОНУКЛЕОТИДОВ В $\text{Na}^+$ -ТРАНСЛОЦИРУЮЩЕЙ NADH:ХИНОН ОКСИДОРЕДУКТАЗЕ МЕТОДАМИ ИМПУЛЬСНОГО ЭПР

Кулик Л.В.<sup>1</sup>, Пивцов А.В.<sup>1</sup>, Богачев А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ИХКиГ СО РАН, г. Новосибирск 630090, ул. Институтская 3

<sup>2</sup>НИИ Физико-химической биологии МГУ, г. Москва

$\text{Na}^+$ -транслоцирующая NADH:хинон оксидоредуктаза ( $\text{Na}^+$ -NQR) – один из ферментов дыхательной цепи различных бактерий, в том числе патогенных микроорганизмов. Он встроен в липидную мембрану и работает как “натриевый насос”, создавая трансмембранный  $\text{Na}^+$  электрохимический потенциал, который используется для энергообеспечения основных работ, совершаемых клеткой: химической (синтез АТФ), осмотической (накопление субстратов) и механической.  $\text{Na}^+$ -NQR состоит из шести субъединиц (NqrA-F), соответствующих продуктам шести генов nqr-оперона. Он содержит четыре флавиновые простетические группы, в том числе два флавинмононуклеотида (FMN), ковалентно связанных с субъединицами NqrB и NqrC. Предполагается, что молекулы FMN принимают участие в процессе переноса электрона, сопряженного с переносом  $\text{Na}^+$  через мембрану. При этом совершается несколько различных окислительно-восстановительных переходов в молекулах FMN. Однако в  $\text{Na}^+$ -NQR процессы переноса электрона слабо изучены.

В данной работе для приготовления двух образцов ферменты  $\text{Na}^+$ -NQR из бактерии *Vibrio harveyi* были уравновешены в двух различных окислительно-восстановительных потенциалах и значениях pH. Один образец содержал оба флавинмононуклеотида ( $\text{FMN}_{\text{NqrB}}$  и  $\text{FMN}_{\text{NqrC}}$ ), другой – только один ( $\text{FMN}_{\text{NqrB}}$ ) в парамагнитном состоянии. Было проведено сравнительное изучение этих образцов методами импульсного ЭПР (электронный парамагнитный резонанс), ДЭЯР (двойной электрон-ядерный резонанс) и ДЭЭР (двойной электрон-электронный резонанс). Спектры ЭПР и времена спиновой релаксации оказались очень близки для этих двух образцов. Также оказались весьма похожи их спектры ДЭЯР. Величина расщепления внешних пиков в спектрах ДЭЯР, обусловленных С(8) метильными протонами характерна для анионной формы флавиновых радикалов. Методом ДЭЭР было определено расстояние между центрами тяжести спиновой плотности радикалов  $\text{FMN}_{\text{NqrB}}$  и  $\text{FMN}_{\text{NqrC}}$  – 2,06 нм. Отсюда было сделано предположение, что между ними происходит прямой перенос электрона в ходе физиологического цикла  $\text{Na}^+$ -NQR.

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-00261-а.



## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РФЭС МОДЕЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА МЕДИ(II) ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Свинцицкий Д. А., Стадниченко А. И., Боронин А. И.  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

Область применения современного катализа необычайно широка – от биохимических процессов в живой клетке до многотоннажных промышленных производств. Такие процессы как полимеризация олефинов, гидроочистка продуктов нефтепереработки, окисление углеводородов, паровая конверсия метанола и многие другие сегодня осуществляются при непосредственном участии катализаторов на основе металлов или их соединений в качестве активного компонента. В первую очередь, это металлы Ib и платиновой групп или благородные металлы, которые используются наиболее интенсивно в современном катализе. Высокая стоимость этих металлов ограничивает область их использования, что делает необходимым поиск новых каталитических систем на основе более дешевых, неблагородных металлов.

Если говорить о проблеме селективного окисления СО, то наиболее интересной и перспективной альтернативой каталитическим системам на основе благородных металлов являются медь-оксидные катализаторы, которые могут быть использованы для дожигания СО как при получении сверхчистого водорода для топливных элементов, так и для очистки техногенных газовых отходов. Научный интерес к таким системам стал появляться в последние годы в связи с появлением возможности синтеза и исследования наноразмерных оксидов меди, обладающих высокой каталитической активностью при относительно низких температурах (~100 °С), хотя ранее было достоверно установлено, что массивный оксид меди(II) CuO представляет собой неактивное соединение и не взаимодействует с СО вплоть до температур ~200-300 °С. Недавно опубликован ряд работ [1,2], посвященных каталитическому исследованию наноразмерных оксидов меди(II), проявляющих активность в реакции окисления монооксида углерода при температурах ~120 °С и ниже. Относительно высокая реакционная способность (РС) таких образцов связывается авторами работ [1,2] с размерным эффектом. В публикации [2] проиллюстрирована зависимость каталитической активности наночастиц оксида меди(II) не только от их размера, но и от морфологии, т.е. формы частиц.

В данной работе с помощью метода РФЭС были определены химические состояния кислорода и меди на поверхности наноструктурированного оксида меди(II), полученного окислением при комнатной температуре медной фольги кислородом, активированным ВЧ-разрядом. Была установлена его РС и оценено ее значение по отношению к монооксиду углерода при температуре ~80 °С, определено сверхреакционноспособное состояние кислорода со значением положения максимума пика ~531 эВ, которое возможно обуславливает высокую активность наноразмерного CuO на начальном этапе протекания реакции окисления СО.

Эксперименты были проведены на фотоэлектронном спектрометре «VG ESCALAB HP». В качестве исходного образца была использована медная фольга чистотой 99,995%. Изучение термической стабильности образцов и РС осуществлялось методом РФЭС в динамическом режиме. Наноструктурированность полученного CuO была установлена методом СТМ на микроскопе GPI-300.02.

Для установления РС был использован метод титрования газом СО наноразмерного образца CuO при температуре ~80 °С. При этом были записаны серии РФЭС-спектров Cu2p и O1s. Анализ изменений в спектрах Cu2p показал, что происходит постепенное

восстановление меди(II) до меди(I). Было проведено разложение полученных серий Cu<sub>2p</sub>- и O1s-спектров на индивидуальные компоненты, соответствующие химическим состояниям меди и кислорода на поверхности изучаемого образца. Исходя из площадей индивидуальных компонент был произведен расчет содержания оксидов меди(II) и меди(I) в исследуемом образце и построены кинетические кривые изменения количества кислорода и меди в составе наноразмерного CuO. Линейной аппроксимацией кинетических кривых при малых и больших значениях экспозиции газа были получены оценочные значения РС исследуемого образца ( $\sim 10^{-4}$  и  $\sim 10^{-8}$ , соответственно) по отношению к монооксиду углерода при  $T \sim 80^\circ\text{C}$ . Также была построена количественная эволюция состояний кислорода на поверхности наноструктурированного оксида меди(II) при увеличении экспозиции монооксида углерода на начальном этапе протекания реакции окисления CO, анализ которой позволил определить сверхреакционноспособное состояние кислорода со значением положения максимума пика  $\sim 531$  эВ.

Полученные данные для разработанной модельной медь-оксидной системы хорошо коррелируют со свойствами реальных катализаторов. Специально синтезированный методами преперативной химии наноразмерный оксид меди(II), проявляющий высокую активность в реакции окисления CO, обладает согласно РФЭ-исследованию аналогичным описанному выше наноструктурированному оксиду меди(II) набором состояний кислорода с относительно высоким содержанием сверхреакционноспособной формы кислорода. Этот факт говорит о необходимости дальнейших исследований модельных и реальных медь-оксидных систем с целью решения проблемы разработки высокоэффективного катализатора окисления монооксида углерода на основе наночастиц оксида меди(II).

### **Литература**

- [1]. Pillai U.R., Deevi S.// Room temperature oxidation of carbon monoxide over copper oxide catalyst // Appl.Catal.B:Environmental. 64 (2006) 146-151.
- [2]. Kebin Z., Ruipu W.// Synthesis, characterization and catalytic properties of CuO nanocrystals with various shapes // Nanotechnology 17 (2006) 3939-3943.



## ПОЛИРЕАКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ИММУНОГЛОБУЛИНОВ

Седых С. Е.

*Институт химической биологии и фундаментальной  
медицины СО РАН*

*630090, г. Новосибирск, пр-т академика Лаврентьева, 8*

Полиреактивными называют иммуноглобулины, неспецифически взаимодействующие с различными по химической природе антигенами и лигандами. В настоящей работе впервые исследована каталитическая полиреактивность природных абзимов (каталитически активных антител), выделенных из молока здоровым по медицинским показаниям женщин. Электрофоретически гомогенные препараты IgG и sIgA молока были разделены аффинной хроматографией на большое число фракций, отличающихся по сродству к ДНК и АТФ. Все фракции иммуноглобулинов молока человека, элюированные с ДНК-целлюлозы и АТФ-сефарозы градиентом концентрации NaCl 0-3М, проявляли каталитические активности в реакциях гидролиза ДНК плазмиды, АТФ, олигосахарида, а также фосфорилирования прочно связанных с иммуноглобулинами липидов и олигосахаридов. Все исследованные активности распределялись по всему профилю аффинной хроматографии в случае каждого из сорбентов. Пики, соответствующие различным исследованным активностям полностью или частично перекрывались.

Ранее показано, что природные каталитически активные иммуноглобулины могут с определенной эффективностью связывать большое число различных лигандов. В данной работе впервые показана каталитическая полиреактивность антител. Однако ферменты катализируют в основном только один тип химической реакции, реализуемый только в случае специфического субстрата. Все неспецифические лиганды могут связываться с ферментами, выступая в качестве ингибиторов, активаторов или нейтральных по отношению к ферменту соединений, но не подвергаются превращению.

Полученные данные указывают на каталитическую гетерогенность и полиреактивность природных абзимов молока человека. Возможным механизмом происхождения каталитической полиреактивности IgG может быть обмен Fab-фрагментами или легкими цепями. А в случае sIgA вероятно также образование химерных молекул из мономеров IgA с различными активными центрами.

### **Благодарности**

Работа была поддержана грантами Программы фундаментальных исследований Президиума РАН "Фундаментальные науки – медицине" № 21.16, РФФИ № 07-04-00387, Междисциплинарным интеграционным проектом СО РАН № 98 и проектом СО РАН со сторонними организациями (ТИБОХ ДВО РАН) № 111.



## ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТОЛУОЛА УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО СИБУНИТА

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

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

Борьба с потерями нефтепродуктов - один из важных путей экономии топливно-энергетических ресурсов, играющих ведущую роль в развитии экономики: за счёт этого можно вернуть до 20% всех нефтепродуктов. Основным видом потерь нефти и нефтепродуктов, полностью не устранимых на современном уровне развития транспортных средств и хранения углеводородов, являются потери от испарения из резервуаров и других емкостей. Существует несколько решений данной проблемы, в том числе и адсорбция углеводородов адсорбентом с последующей десорбцией [1]. При этом обычным материалом для фильтров, поглощающих выбросы, служит активированный уголь [2]. При работе двигателя, пары, поглощенные активированным углем, удаляются при протягивании воздуха через фильтр в цилиндры двигателя. Однако активированный уголь удерживает поглощенные углеводороды слишком прочно и для его очистки требуется много времени или повышенные температуры, что небезопасно. Высокая прочность удерживания углеводородов связана с наличием у активированного угля микропор с высоким адсорбционным потенциалом по отношению к углеводородам, особенно, ароматическим.

Для мезопористого графитоподобного углеродного материала «Сибунит» прочность адсорбции углеводородов, по сравнению с активированным углём, мала. Кроме того, нами ранее установлено, что введение таких модификаторов, как Ag, Cu и Zn ослабляет прочность связывания ароматических углеводородов (модельное вещество - толуол) с Сибунитом [3]. Поскольку адсорбционная ёмкость зависит от удельной поверхности адсорбента, а по этой характеристике Сибунит уступает активным углям, было предположено, что синтез КВУ (каталитического волокнистого углерода) на металлах подгруппы железа, предварительно введённых в мезопоры Сибунита, приведёт к увеличению  $S_{\text{ВЕТ}}$ . Увеличив поверхность, можно увеличить ёмкость по толуолу, а, модифицируя Ag, Cu или Zn, можно регулировать прочность связывания углеводородов с поверхностью этого носителя.

Нами синтезирован ряд адсорбентов на основе носителей – Сибунита и  $\text{SiO}_2$  с нанесёнными Fe, Co, Ni, на которых путём пиролиза был сформирован КВУ. Для синтезированных образцов была определена удельная поверхность по БЭТ и исследованы адсорбционно-десорбционные свойства полученных образцов по отношению к толуолу.

Ёмкость сорбентов по толуолу определяли с помощью установки «АДУ-1». Адсорбцию толуола проводили при 30°C из потока азота с парами толуола (270 ppm) при времени контакта 0,025 с., а термодесорбцию толуола - в токе азота при подъёме температуры от 50 до 300°C со скоростью 10°C/мин.

### Результаты

1) кипячение Сибунита в азотной кислоте, с целью увеличения количества полярных центров, мало влияет на число центров адсорбции толуола; 2) нанесение  $\text{SiO}_2$  на обработанный по п.1. Сибунит уменьшает удельную поверхность образца, но значительно увеличивает ёмкость по толуолу; 3) нанесение 0,5% Fe на обработанный по п.1. Сибунит, несколько увеличивает адсорбцию толуола; 4) нанесение Ni (3%) и Co (2,3%) и получение на них КВУ частично снижает адсорбцию толуола, несмотря на некоторое возрастание  $S_{\text{ВЕТ}}$  для Co - содержащего образца; 5) образующийся в порах носителя КВУ не увеличивает адсорбцию толуола, что, по-видимому, связано с природой углеродных отложений при пиролизе.

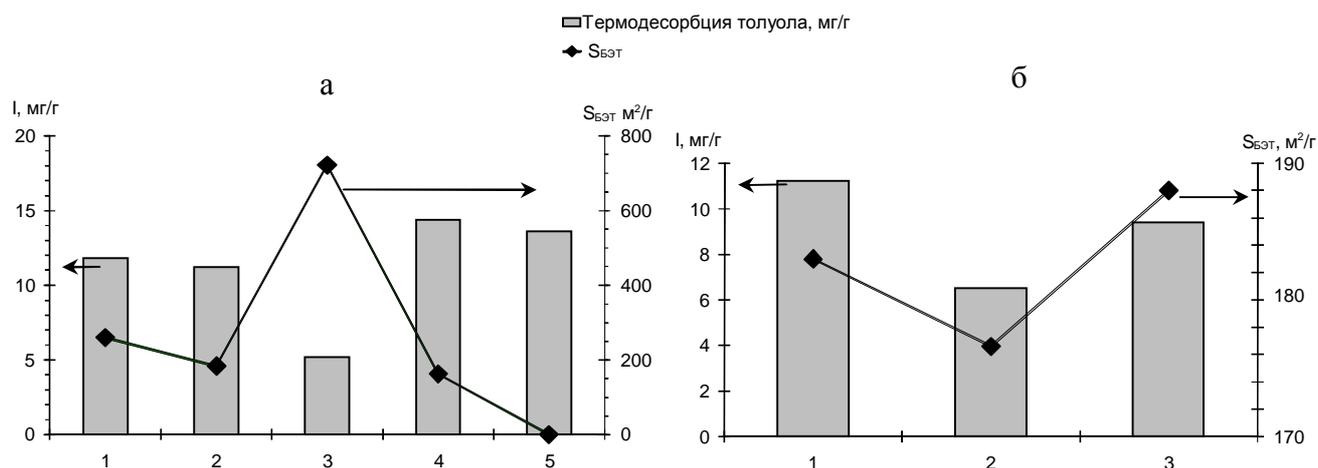


Рис. 1. Термодесорбция толуола с образцов адсорбентов, исходных носителей, и их поверхность: а): 1- исходный Сибунит; 2 – Сибунит, предобработанный азотной кислотой; 3 – SiO<sub>2</sub>; 4 – 5%SiO<sub>2</sub>/Сибунит; 5 – 0,5%Fe/Сибунит; б): 1 - Сибунит, предобработанный азотной кислотой; 2 – 3%Ni/Сибунит с КВУ; 3 – 2,3%Co/Сибунит с КВУ.

### Литература

- [1]. Александров А.А., Архаров И.А., Емельянов В.Ю. // Обзор действующих систем улавливания нефтепродуктов // Журнал «Современная АЗС», 2005г, № 10, - С. 11- 12.
- [2]. Фенелонов В.Б. // Пористый углерод // Новосибирск, 1995.
- [3]. Иост К.Н., Темерев В.Л., Цырульников П.Г. // Исследование адсорбции толуола на модифицированном металлами графитоподобном углеродном материале «Сибунит» // Материалы конференции «Химия под знаком СИГМА», Омск, 19-23 мая 2008 г., - С.111-113.



## ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ САЛИЦИЛАТОВ И БЕНЗОАТОВ ВИСМУТА

Тимакова Е. В.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН  
630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18*

В настоящее время основной салицилат висмута  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_3$  входит в состав коллоидных суспензий лекарственных противоязвенных и антидиарейных препаратов “Desmol”, “Pepto – Bismol” и “Bismatrol”. Бензоат висмута (III)  $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_3$ , также как и другие соли висмута, проявляет противомикробное, анальгезирующее действие на лимфатическую ткань и слизистые оболочки. Наряду с медициной соединения висмута с органическими анионами предложено использовать в качестве прекурсоров при синтезе высокотемпературных сверхпроводящих материалов, светочувствительных компонентов фотослоев, сложных висмутсодержащих оксидов, сегнетоэлектрических материалов и катализаторов, а также для получения мелкокристаллического оксида висмута. Использование данных соединений позволяет существенно сократить время термообработки, снизить температуру синтеза материалов и улучшить их качество. Процесс термического разложения соединений висмута, используемых в медицине, исследовался в работах [1, 2], авторами показано, что конечным продуктом разложения всех солей является  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , но промежуточные соединения, образующиеся при термолитическом разложении, авторы не рассматривают. В настоящей работе исследованы процессы термического превращения салицилатов и бензоатов висмута, осаждаемых их растворов минеральных кислот, следующих составов: основного салицилата  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_3$ , дисалицилата  $\text{Bi}_2\text{O}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_4$ , основного бензоата  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ , трибензоата висмута  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$ .

Данные ДТА и термогравиметрического (ТГ, ДТГ) анализов образцов салицилатов и бензоатов висмута на воздухе свидетельствуют о протекании ряда последовательных эндо- и экзотермических стадий и указывают на возможность получения  $\alpha$  и  $\beta$  модификаций оксида висмута их термическим разложением. Эндотермический эффект на термограммах образцов при  $720^\circ\text{C}$  связан с полиморфными превращениями моноклинной  $\alpha$ -модификации  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  в кубическую гранцентрированную высокотемпературную модификацию  $\delta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , которая устойчива до температуры плавления оксида  $824^\circ\text{C}$  (эндоэффект в области  $810$ – $850^\circ\text{C}$ ).

Процесс термического разложения  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_3$  начинается с частичного удаления салицилат-ионов (эндотермический эффект при  $280^\circ\text{C}$ ) с последующим их разложением (экзотермический эффект при  $400^\circ\text{C}$ ) и образованием  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . При отжиге  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_3$  при  $200^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, согласно рентгенографическим данным, образуется рентгеноаморфный продукт, молярное отношение салицилат-ионов к висмуту составляет 1,8. Эти обстоятельства позволяют предположить, что процесс термолитического разложения основного салицилата висмута, как и салицилатов редкоземельных и переходных металлов, протекает через стадию образования двухзамещенного салицилатного лиганда. Однако, анализ ИК-спектров продукта отжига не подтверждает это предположение: полоса валентного колебания  $\nu(\text{C}-\text{O})$  фенольной группы не изменяет своего положения и остается при  $1250\text{ см}^{-1}$ , что говорит о наличии фенольного протона, так как в случае координации салицилатного лиганда через фенольную группу эта полоса смещается в низкочастотную область. Продуктами отжига  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_3$  при  $250$ ,  $300$ ,  $350^\circ\text{C}$ , согласно данным РФА, является  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , выдерживание образцов основного салицилата висмута при  $200^\circ\text{C}$  в течение 6–10 ч с последующим нагревом до  $300^\circ\text{C}$  позволяет получить низкотемпературную модификацию  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Выдерживание образца дисалицилата висмута при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение 20 ч также позволяет получить чистый  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Процесс термического разложения  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$  начинается с его плавления при  $293$ – $295^\circ\text{C}$  и частичной потери бензоатного лиганда (эндотермический эффект при  $300^\circ\text{C}$ ), в результате

чего, в качестве промежуточного продукта образуется  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ . Так, образец, полученный при выдерживании  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$  в течение 2 ч при 250 °С, согласно данным РФА, является  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$ . Дальнейший процесс термического разложения основного бензоата висмута также сопровождается частичным удалением бензоат-ионов (эндотермический эффект при 360°С), их разложением (экзотермический эффект при 500°С) и образованием оксида висмута. Этим процессам на термограмме исходного  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$  соответствуют эндотермический эффект при 380°С и экзотермический эффект при 480°С. Из приведенных термограмм видно, что нагревание образцов в обоих случаях завершается образованием  $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ , предварительное выдерживание образцов  $\text{BiOC}_7\text{H}_5\text{O}_2$  и  $\text{Bi}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2)_3$  в течение 6–10 ч при 250°С с последующим нагревом в течение 4–6 ч при 300°С позволяет получить в качестве конечного продукта  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, показана возможность получения мелкокристаллических порошков оксида висмута различных модификаций при термоллизе салицилатов и бензоатов висмута.

### Литература

- [1]. Radecki A., Wesolowski M. // The thermal decomposition of bismuth (III) compounds used in medicine // *Thermochimica Acta*, 1976, Vol. 17, P. 217–229.
- [2]. Levin E. M., Roth R. S. // Polymorphism of bismuth sesquioxide. I. Pure  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  // *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1964, Vol. 68A, N 2, P. 189–195.



## СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО В ПРИСУТВИИ $H_2$ НА КАТАЛИЗАТОРАХ $CuO-$ $CeO_2/Al_2O_3$ , ПРИГОТОВЛЕННЫХ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОГО САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ТЕРМОСИНТЕЗА

Афонасенко Т.Н., Шляпин Д.А., Цырульников П.Г.,  
Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И.

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

Очистка концентрированных по водороду газовых смесей от примеси СО является актуальной задачей водородной энергетики. Эффективными катализаторами данного процесса, альтернативными катализаторам на основе благородных металлов, являются оксидные системы, в частности,  $CuO - CeO_2$  [1]. Среди разнообразных способов приготовления массивных катализаторов  $CuO - CeO_2$  представляет интерес метод горения [2]. Его аналогом для нанесенных катализаторов является метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ) [3], при котором происходит беспламенное горение предшественников активного компонента (самих или с топливными добавками) на поверхности носителя, что позволяет за короткое время приготовить образец с дисперсными и дефектными активными компонентами. Целью работы являлось определение влияния отношения «топливная добавка (лимонная кислота): нитрат церия (III)» ( $C_6H_8O_7/Ce(NO_3)_3$ ) при ПСТ на структуру и каталитические свойства катализатора  $(CuO-CeO_2)/\gamma-Al_2O_3$  в реакции окисления СО в присутствии  $H_2$ .

В работе была синтезирована серия образцов при изменении мольного отношения  $C_6H_8O_7/Ce(NO_3)_3$  в интервале 0,5–2 (АМЦ–N, где N –  $C_6H_8O_7/Ce(NO_3)_3$ ) путём поэтапного нанесения  $Ce(NO_3)_3 + C_6H_8O_7$  и затем  $[Cu(NH_3)_4](CH_3COO)_2$  с проведением ПСТ на каждой стадии. Образец сравнения АМЦ-0 был получен прокаливанием. Каталитические испытания проводили на установке проточного типа при составе исходной газовой смеси 1% СО, 2%  $O_2$ , 8%  $N_2$ , 89%  $H_2$  и времени контакта 0,5 с.

Согласно данным РФА (рис.1), с увеличением количества топливной добавки отмечается заметное уширение пика  $CeO_2$  при  $28^\circ$ , что свидетельствует о возрастании дисперсности частиц  $CeO_2$ , несмотря на наблюдаемое при ПСТ повышение температуры фронта горения вплоть до  $600^\circ C$ . С ростом отношения  $C_6H_8O_7/Ce(NO_3)_3$  размер частиц (о.к.р.)  $CeO_2$

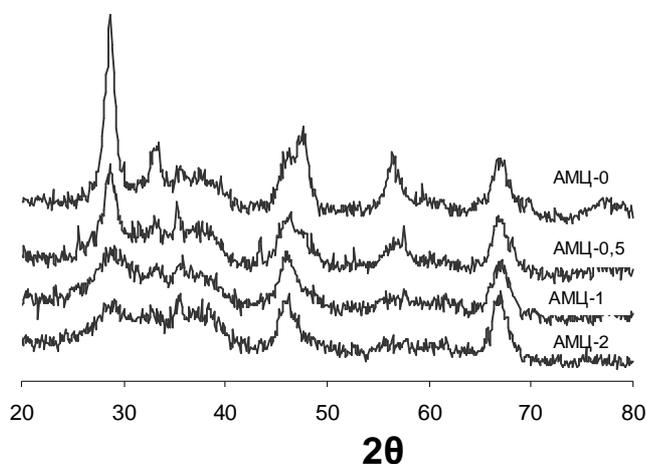


Рис. 1. Дифрактограммы ПСТ-образцов и образца, полученного прокаливанием.

уменьшается от 7.0 до 3.0 нм. Таким образом, на формирование фазы  $CeO_2$  влияет не только температура тепловой волны, но и длительность теплового воздействия, которая возрастает с уменьшением количества топливной добавки.

Каталитические испытания показали (рис. 2), что наиболее активны образцы  $(CuO-CeO_2)/\gamma-Al_2O_3$  при  $C_6H_8O_7/Ce(NO_3)_3 = 0,7$  и 1, для них  $X_{CO} = 98-99\%$  достигается при  $160^\circ C$  и сохраняется вплоть до  $180-190^\circ C$ . Больше количество топливной добавки приводит к снижению каталитической активности  $(CuO-CeO_2)/Al_2O_3$ . Возможно, это объясняется тем, что повышение

дисперсности нанесённого  $\text{CeO}_2$  усиливает его взаимодействие с носителем, ослабляя связь с дисперсной фазой  $\text{CuO}$ .

Селективность по окислению  $\text{CO}$  для всех образцов составляет 100% вплоть до  $120^\circ\text{C}$ . При этой температуре степень превращения  $\text{CO}$  в случае АМЦ-0,7 и АМЦ-1 составляет 71 %, для АМЦ-0,5  $X_{\text{CO}} = 65$  %, для АМЦ-1,5 и АМЦ-2  $X_{\text{CO}} = 47-48$  %.

По данным  $\text{H}_2$ -ТПВ (рис. 3), восстановление  $\text{CuO}$  в ПСТ-образцах происходит в две стадии, которые характеризуются для АМЦ-1 пиками при  $186$  и  $224^\circ\text{C}$ , для АМЦ-2 - при  $192$  и  $228^\circ\text{C}$ . Известно [4], что первый пик соответствует восстановлению высокодисперсных частиц  $\text{CuO}$ , которые находятся в сильном взаимодействии с частицами  $\text{CeO}_2$  и являются активными центрами окисления  $\text{CO}$ . Для АМЦ-1 данный пик имеет большую интенсивность при более низкой температуре восстановления, чем в случае АМЦ-2, что согласуется с результатами каталитических испытаний. Для АМЦ-0 профиль ТПВ смещен в сторону низких температур и имеет три пика при  $157$ ,  $179$  и  $208^\circ\text{C}$ , однако интенсивности (их сумма) первых двух пиков малы по сравнению с пиком для АМЦ-1, что может свидетельствовать о меньшем количестве активных центров. Таким образом, использование метода ПСТ для синтеза  $(\text{CuO}-\text{CeO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ , по сравнению с традиционным прокаливанием позволяет увеличить

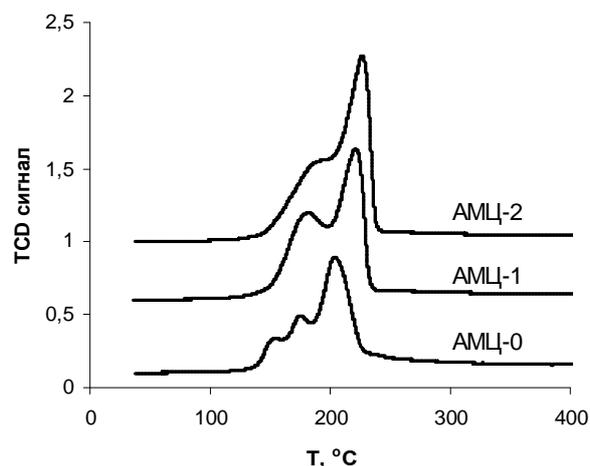


Рис. 3. Данные  $\text{H}_2$ -ТПВ.

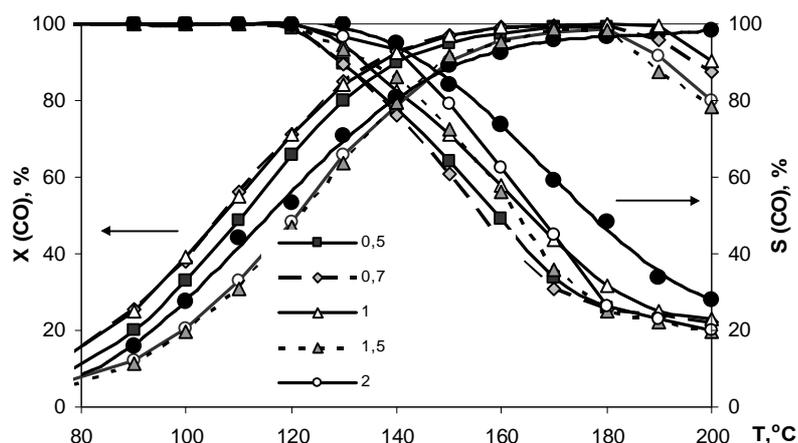


Рис. 2. Каталитические свойства АМЦ-0 (●) и ПСТ-образцов.

дисперсность частиц  $\text{CeO}_2$ , что при правильно подобранном количестве топливной добавки положительно влияет на каталитическую активность. Можно полагать, что подбором условий проведения ПСТ на  $\text{CuO}-\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , а именно, природы и количества топливных добавок, можно регулировать дисперсность и степень взаимодействия фаз  $\text{CuO}$  и  $\text{CeO}_2$  для получения высокоактивных катализаторов окисления  $\text{CO}$  в присутствии  $\text{H}_2$ .

### Благодарности

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-03-00335-а.

### Литература

- [1]. Liu Y., Fu Q., Stephanopoulos M.F.// Preferential oxidation of  $\text{CO}$  in  $\text{H}_2$  over  $\text{CuO}-\text{CeO}_2$  catalysts.// *Catalysis Today*, 2004, 93 – 95, p. 241 – 246;
- [2]. Avgouropoulos G., Ioannides T.// Selective  $\text{CO}$  oxidation over  $\text{CuO}-\text{CeO}_2$  catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method. // *Applied Catalysis A: General*, 2003, 244, p. 155-167;
- [3]. Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф. и др.// Самораспространяющийся синтез нанесённых оксидных катализаторов окисления  $\text{CO}$  и углеводородов.// *Кинетика и катализ*, 2005, 46, №5, с.795-800;
- [4]. M.-F. Luo, Y.-J. Zhong, X.-X. Yuan and et.// TPR and TPD studies of  $\text{CuO}/\text{CeO}_2$  catalysts for low temperature  $\text{CO}$  oxidation. // *Applied Catalysis A: General*, 1997, 162, p. 121-131.

Тезисы устных докладов  
участников конкурса  
«У.М.Н.И.К.»

ФОНД СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ МАЛЫХ ФОРМ ПРЕДПРИЯТИЙ  
В НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ СФЕРЕ





## РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРИТЕРПЕНОИДОВ ЛУПАНОВОГО РЯДА

Антимонова А. Н.

*Новосибирский институт органической химии им. Н. Н.*

*Ворожцова, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 9*

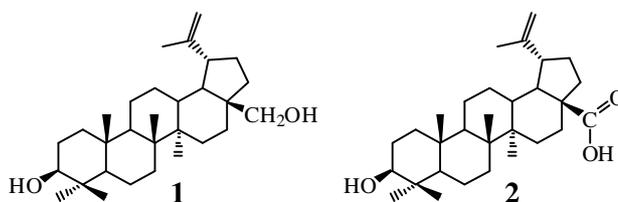
### Краткая аннотация

Проект посвящен разработке селективных методов введения пиридиновых фрагментов в структуры тритерпеноидов лупанового ряда с целью создания новых анти-ВИЧ и противоопухолевых агентов. В процессе выполнения работы будут предложены эффективные каталитические системы для проведения реакций гетероциклизации функциональнозамещенных ацетиленов и нитрилов лупановых тритерпеноидов.

Работа ведется в соответствии с программой СО РАН «Химия растительных метаболитов. Медицинская химия» по приоритетному направлению «Химические проблемы создания фармакологически активных веществ нового поколения».

### Введение

Работа по созданию новых высокоэффективных препаратов для лечения социально-значимых заболеваний (СПИД, онкология, сердечно-сосудистые заболевания) в настоящее время является чрезвычайно актуальной для всего мирового сообщества. В мировой практике неуклонно растет удельный вес и объем производства лекарственных препаратов, полученных путем синтетических трансформаций веществ, выделенных из различных растений. Существенная часть препаратов, введенных в медицинскую практику за последние десятилетия, получена на основе природных терпеноидов. За последнее время отмечен рост интереса исследователей в области медицинской химии, фармакологии и медицины к тритерпеноидам лупанового ряда, в частности к бетулину **1** и бетулиновой кислоте **2**. И с каждым годом растет число публикаций о ценной биологической активности этих соединений и их природных и синтетических производных [1-4]. Этот интерес связан с обнаружением у бетулиновой кислоты **2** способности ингибировать рост опухолевых клеток меланомы человека [5].



В настоящее время в лаборатории медицинской химии НИОХ найдены соединения, перспективные с медицинской точки зрения. Так, производное бетулоновой кислоты, содержащее фрагменты β-фенилаланина и длинноцепочечной аминокислоты, проявляет иммуностимулирующую и противовирусную (анти-ВИЧ и противогерпесную) активности [6], а амиды бетулоновой кислоты, содержащие фрагменты α- или β-аланина оказывают тормозящее действие на рост опухолей и оказывают выраженный органопротекторный эффект на состояние печени и почек на фоне цитостатической терапии [7-9].

Целью данного проекта является разработка методов синтеза производных тритерпеноидов лупанового ряда, содержащих в своей структуре пиридиновый фрагмент, с помощью реакций гетероциклизации, катализированных переходными металлами.

### Характеристика проекта

Ранее нами был предложен подход к синтезу 2,6-диметил-20,29,30-трис-нор-пиридиллупана **3** [10] путем ацилирования диацетата бетулина **4** избытком хлорангидрида

уксусной кислоты в присутствии  $ZnCl_2$  (схема 1). На этапе выполнения проекта планируется изучение влияния кислоты Льюиса ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ , соли редкоземельных металлов), структуры ацилирующего агента и условий проведения реакции на образование пирилиевых солей и, соответственно, пиридиновых оснований лупанов разнообразного строения.

Для получения производных лупанов (типа 5), содержащих этилпиридиновые заместители нами будет исследована реакция циклотримеризации различных ацетиленовых соединений с цианэтильными производными тритерпеноидов 6 (общая схема 2), методы синтеза которых разработаны нами ранее [11].

Отличительной особенностью проекта является синтез разнообразных ацетиленовых соединений, в том числе содержащих фармакофорные группировки, на основе триметилсилацетилена с использованием реакций кросс-сочетания.

В качестве катализаторов будут использованы различные комплексы  $Co^{1+}$ , в том числе, соединения, полученные восстановлением двух- и трехвалентного кобальта с помощью  $BuLi$ ,  $NaBH_4$ ,  $EtMgX$ ,  $Et_3Al$ , а так же заведомо приготовленные низковалентные комплексы кобальта, например,  $Co(CPD)_2$  или циклопентадиенил- $Co^{1+}$ -циклооктадиен. Кроме того, будет уделено внимание катализаторам  $Co^{1+}$ , нанесенным на цеолит, а также сольватированному металлическому кобальту.

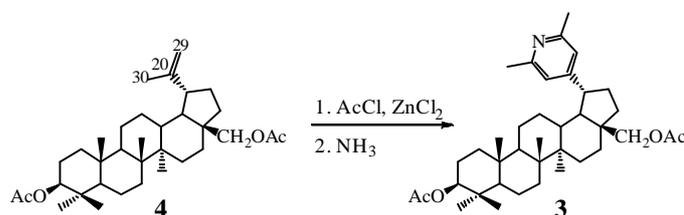


Схема 1.

В качестве катализаторов будут использованы различные комплексы  $Co^{1+}$ , в том числе, соединения, полученные восстановлением двух- и трехвалентного кобальта с помощью  $BuLi$ ,  $NaBH_4$ ,  $EtMgX$ ,  $Et_3Al$ , а так же заведомо приготовленные низковалентные комплексы кобальта, например,  $Co(CPD)_2$  или циклопентадиенил- $Co^{1+}$ -циклооктадиен. Кроме того, будет уделено внимание катализаторам  $Co^{1+}$ , нанесенным на цеолит, а также сольватированному металлическому кобальту.

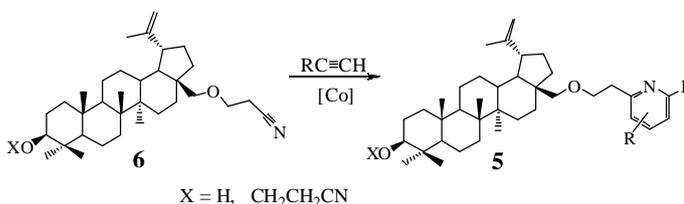


Схема 2.

### Прогнозируемый результат проекта

В процессе выполнения работы будет осуществлен синтез разнообразных гетероциклических производных тритерпеноидов лупанового ряда. Отличительной особенностью работы является использование металлоорганической химии. Реализация проекта позволит выявить ряд закономерностей, связывающих фармакологические (противоопухолевые) свойства модифицированных лупанов с их структурой.

В данной работе также будут выявлены закономерности протекания реакций ацетиленов с терпеноидными нитрилами сложного строения, вносящие новый вклад в разработку перспективных методов регулирования синтеза, селективности и структурной избирательности реакции циклотримеризации.

### Литература

[1]. Dzubak P., Hajduch M., Vydra D., Hustova A., Kvasnica M., Biedermann D., Markova L., Urban M., Sarek J. // Pharmacological activities of natural triterpenoids and their therapeutic implications // Nat. Prod. Rep., 2006, 23, p. 394.

[2]. Толстикова Т.Г., Сорокина И.В., Толстикова Г.А., Флехтер О.Б. // Терпеноиды ряда лупана – биологическая активность и фармакологические перспективы I. Природные производные лупана // Биоорг. химия, 2006, т. 32, № 1, с. 42.

[3]. Толстикова Т.Г., Сорокина И.В., Толстикова Г.А., Флехтер О.Б. // Терпеноиды ряда лупана – биологическая активность и фармакологические перспективы II. Полусинтетические производные лупана // Биоорг. химия, 2006, т. 32, № 1, с. 291.

[4]. Zhao Dang, Weihong Lai, Keduo Qian, Phong Ho, Kuo-Hsiung Lee, Chin-Ho Chen, Li Huang // Betulinic acid derivatives as human immunodeficiency virus type 2 (HIV-2) inhibitors // J. Med. Chem., статья направлена в печать (15 июня 2009).

[5]. Eiznhamer D. A, Xu Z. Q. // Betulinic acid: a promising anticancer candidate // I. Drugs, 2004, 7, 4, p. 359.

[6]. Толстикова Г.А., Петренко Н.И., Еланцева Н.В., Шульц Э.Э., Плясунова О.А., Ильичева Т.Н., Борисова О. А. Проняева Т.Р., Покровский А.Г. // N'-{N-[3-оксо-20(29)-лупен-28-оил]-9-аминононаноил}-3-амино-3-фенил-пропионовая кислота, обладающая иммуностимулирующей и противовирусной активностью // Патент РФ 2211843, от 25.01.2002 г. по заявке 2002.102338/04. БИПМ. 2003. № 25. ч.3, с. 498.

[7]. Антимонова А.Н., Узенкова Н.В., Петренко Н.И., Шакиров М.М., Шульц Э.Э., Толстикова Г.А. // Синтез амидов бетулоновой кислоты // ХПС, 2008, №3, с. 259.

[8]. Сорокина И.В., Толстикова Т.Г., Жукова Н.А., Петренко Н.И., Шульц Э.Э., Узенкова Н.В., Грек О. Р., Позднякова С.В., Толстикова Г.А. // Бетулоновая кислота и ее производные – новая группа агентов снижающих побочное действие цитостатиков // ДАН, 2004, т. 39, № 2, с. 274.

[9]. Сорокина И.В., Толстикова Т.Г., Баев Д.С., Жукова Н.А., Антимонова А.Н., Петренко Н.И., Шульц Э.Э //  $\alpha$ -Аланинамиды бетулоновой кислоты повышают эффективность цитостатической полихимиотерапии у мышей превиваемой карциномой легких Льюис // Бюллетень экспериментальной биологии и медицины, 2009, статья направлена в печать.

[10]. Антимонова А.Н., Петренко Н.И., Шульц Э.Э., Толстикова Г.А. // Синтез 2,6-диметил-20,29,30-трис-нор-пиридиллупана // Тезисы докладов III Международной конференции «Химия, структура и функции биомолекул», Минск, 1-3 октября 2008, PR-137.

[11]. Антимонова А.Н., Петренко Н.И., Шульц Э.Э., Толстикова Г.А. // Химические модификации производных бетулина: синтез 1,2,4-оксадиазолов // Тезисы докладов VII всероссийской конференции «Химия и медицина, ОРХИМЕД-2009», Уфа, 1-5 июля 2009, с.114.



## ПОИСК НОВЫХ ПРОТИВОСУДОРОЖНЫХ АГЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО СЫРЬЯ

Ардашов О. В.

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук

630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

### Аннотация

В проекте изложены планируемые химические трансформации, целью которых является получение на основе доступного исходного монотерпена  $\alpha$ -пинена, распространенного в отечественном растительном сырье, потенциальных высокоэффективных противосудорожных агентов нового класса, представляющих собой различные стереоизомеры 3-метил-6-(1-метилэтил)циклогекс-3-ен-1,2-диола (**1**) и их производные как по гидроксильным группам, такие как ацетаты, никотинаты, изоникотинаты, пролинаты и т. д., так и продукты химических превращений по двойным связям, это, например, гидрированные производные и эпоксиды, последние также можно вводить в разнообразные реакции, наконец, возможен набор различных смешанных производных. Преимущество указанных агентов перед уже известными будет заключаться в том, что при высокой противосудорожной активности, они малотоксичны и основываются на отечественном возобновляемом сырье. Важными задачами являются установление влияния структурных изменений на биологическую активность, выявление других видов активности, выбор наиболее эффективных агентов. Работа выполняется в рамках приоритетного направления «Химические проблемы создания фармакологически активных веществ нового поколения» по программе СО РАН «Химия растительных метаболитов. Медицинская химия».

### Введение

Одной из важнейших задач современной медицинской химии является поиск новых низкотоксичных соединений, способных селективно оказывать воздействие на регуляцию нейромедиаторных систем. Достаточно упомянуть такие распространенные болезни, как болезни Паркинсона, Альцгеймера, Дауна, эпилепсия и т. д., для которых до сих не найдено полностью адекватных вариантов лечения. Например, эпилептическими припадками страдает до 3% мирового населения, причем примерно у 25% пациентов судороги не поддаются контролю основными противоэпилептическими препаратами [1].

В ходе проведения исследования фармакологических свойств (1*R*,2*R*,6*S*)-3-метил-6-(1-метилэтил)циклогекс-3-ен-1,2-диола ((1*R*,2*R*,6*S*)-**1**) с 60%-ной оптической чистотой ранее было обнаружено [2], что это соединение *in vivo* проявляет выдающуюся противосудорожную активность, на порядки превосходя по терапевтическому индексу лучшие применяющиеся в настоящее время противосудорожные препараты. В таблице 1 приведены данные по снятию коразоловых судорог, токсичности и терапевтическому индексу соединения (1*R*,2*R*,6*S*)-**1** и для сравнения аналогичные характеристики известных противосудорожных препаратов фенобарбитала и ламотриджина. В то же время, остается неизученной биологическая активность производных этого соединения. Кроме того, с учетом значительной зависимости биологической активности терпеноидов от их абсолютной конфигурации, для дальнейшего развития работ по изучению фармакологической активности и выбору кандидата на доклинические испытания необходим синтез различных стереоизомеров 3-метил-6-(1-метилэтил)циклогекс-3-ен-1,2-диола с высокой оптической чистотой.

Таблица 1

Соединение	ED <sub>50</sub> , мг/кг	LD <sub>50</sub> , мг/кг	Терапевтический индекс
(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i> ,6 <i>S</i> )-1	<b>0.5</b>	<b>4250</b>	<b>8500</b>
Фенобарбитал	16	123	7.7
Ламотриджин	2.6	245	94

### Характеристика проекта

1. Синтез стереоизомеров 3-метил-6-(1-метилэтенил)циклогекс-3-ен-1,2-диола с высокой оптической чистотой.

В ходе реализации настоящего проекта мы планируем впервые получить набор стереоизомеров соединения **1** с высокой оптической чистотой.

Энантиселективный синтез четырех стереоизомеров диола **1** мы планируем осуществить по схеме 1 из (+)- и (-)- $\alpha$ -пиненов. В качестве ключевой стадии превращений предполагаем изомеризацию эпоксидов *цис*- и *транс*-вербенолов (*цис*- и *транс*-**2**) на наноструктурированном кислотном катализаторе монтмориллонитовой глине K10.

Другие стереоизомеры диола **1** мы планируем получить исходя из этих четырех через окисление более доступной гидроксильной группы, последующее восстановление и разделение диастереомеров, либо через тозилатные производные посредством S<sub>N</sub>2 реакции с ацетатом с последующим омылением, либо посредством реакции Мицунобу.

2. Синтез производных.

Из полученных стереоизомеров диола **1** с высокой оптической чистотой мы планируем синтезировать ацетаты взаимодействием с уксусным ангидридом в присутствии триэтиламина и катализатора диметиламинопиридина, никотинаты и изоникотинаты, в данном случае с использованием гидрохлоридов хлорангидридов соответствующих никотиновой и изоникотиновой кислот, пролинаты при помощи конденсирующего агента дициклогексилкарбодиимида. Гидрирование планируем осуществлять водородом на доступном гетерогенном катализаторе никеле Ренея, причем планируем подобрать условия как полного, так и частичного гидрирования. Эпоксидирование будем осуществлять надкислотами или каталитически третбутилгидропероксидом в присутствии ацетилацетоната ванадила. Смешанные производные будут получены чередованием описанных методик.

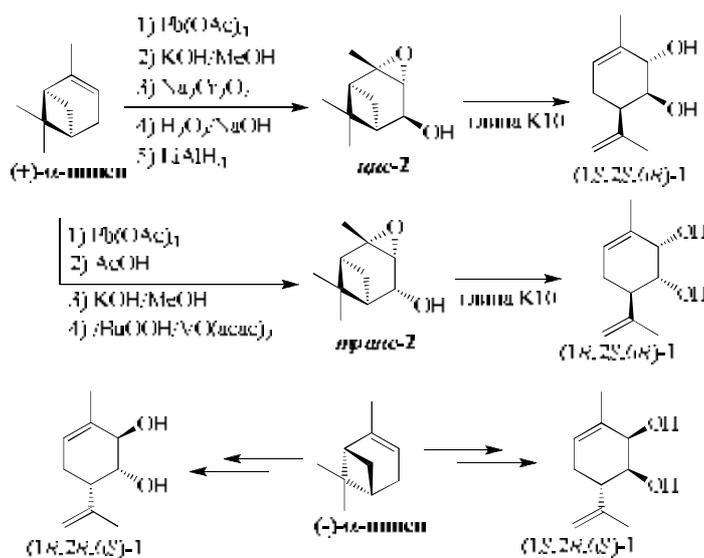


Схема 1

### Прогнозируемый результат проекта

Результатом синтеза указанных соединений и проведенных в дальнейшем фармакологических исследований станет выявление некоторых закономерностей,

связывающих структурные изменения в данном классе противосудорожных агентов с их активностью, на основании которых будет найдена наиболее эффективная структура – кандидат для доклинических испытаний.

Сам по себе асимметрический синтез стереоизомеров соединения **1** является современной интересной и сложной задачей, отработанные нами методики, вероятно, станут полезными для решения других задач в этой области органического синтеза.

Учитывая актуальность проблемы эпилепсии, обозначенной во введении, можно ожидать, что в ближайшие годы найденные агенты найдут свое применение в медицине. Вполне вероятно, что будут найдены также и другие интересные биологические свойства этих веществ.

### **Литература**

- [1]. The epilepsies. Etiologies and prevention. Eds. Kotagal P., Luders H.O. Elsevier. 1999.
- [2]. Заявка на патент № 2007129294 Противосудорожное средство / Ильина И.В., Болкунов А.В., Долгих М.П., Волчо К.П., Толстикова Т.Г., Салахутдинов Н.Ф. - 30.07.2007.



## УТИЛИЗАЦИЯ ХЛОРПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МАССИВНОМ НИКЕЛЬ- ХРОМОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Бауман Ю. И., Дмитриев С. В., Серкова А. Н.  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5

### Краткая аннотация

Целью данного проекта является создание нового типа катализатора для утилизации хлорпроизводных углеводородов. Вместо традиционных нанесенных катализаторов предлагается использовать массивный никель-хромовый сплав, который под действием агрессивной среды самодиспергируется на активные частицы. В результате выполнения проекта будет создана демонстрационная установка и оптимизирован способ разложения хлоруглеводородов с получением нановолокнистого углерода. Будут исследованы свойства углеродного продукта и предложены возможные области его применения.

### Введение

Проект направлен на решение важной экологической проблемы, связанной с утилизацией хлорпроизводных углеводородов, образующихся в качестве побочного продукта в производстве винилхлорида. В настоящее время выход таких отходов составляет в среднем 40 кг на 1 т выпускаемого винилхлорида. Объем производства винилхлорид-мономера в России в 2008 году составил 550 тыс. тонн.

Известно, что отходы, образующиеся в производстве винилхлорид-мономера на стадии термического пиролиза 1,2-дихлорэтана, представляют собой сложную смесь хлорорганических продуктов переменного состава, включая вещества 1-го и 2-го класса опасности. Одним из способов утилизации отходов является захоронение, однако в отношении жидких и гидролизующихся в воде веществ существуют значительные эколого-экономические риски их попадания в водные горизонты и как следствие – в источники питьевой воды, оросительных систем и пр. [1]. Обычное сжигание подобных смесей также неприемлемо с экологической точки зрения, так как процессы неполного окисления приводят к образованию вторичных сверхустойчивых и невероятно токсичных соединений – диоксинов [2].

В последнее время все больше внимания привлекает возможность каталитической переработки широкого круга хлоруглеводородов без образования вредных побочных продуктов на нанесенных каталитических системах. [3]

Новизна предлагаемого проекта заключается в использовании в качестве катализатора массивного никель-хромового сплава. Последние наши исследования показывают, что в агрессивных условиях данный сплав самопроизвольно диспергируется с формированием оптимальных по составу и размеру активных частиц, на которых осуществляется рост углеродных нановолокон. Катализатор характеризуется стабильной каталитической активностью в течение продолжительного времени.

### Характеристика проекта

Работа в рамках проекта включает 4 основных этапа, в ходе которых планируется оптимизировать процесс самодиспергации массивных никель-хромовых сплавов под воздействием реакционной среды и создать демонстрационную установку для разложения хлоруглеводородов с получением нановолокнистого углерода.

*Этап 1. Исследование самодиспергации массивных сплавов и оптимизация процесса переработки хлоруглеводородов.*

Нами экспериментально установлено, что процесс разложения хлоруглеводородов не начинается длительное время без предварительной активации поверхности никель-хромового сплава и не возможен без наличия водорода в реакционной среде. На данном этапе будут испытаны различные методы активации поверхности нихрома, а также будет установлена оптимальная концентрация водорода в реакционной среде. Будут исследованы кинетические закономерности процесса самодиспергации массивного металлического сплава.

*Этап 2. Создание демонстрационной установки для разложения хлорпроизводных углеводородов на массивном никель-хромовом сплаве.*

Будет сконструирована и запущена демонстрационная установка для утилизации хлоруглеводородов с учетом закономерностей, выявленных на первом этапе.

*Этап 3. Переработка модельных смесей, состоящих из алифатических и ароматических хлорорганических соединений. Изучение текстурных характеристик углеродного продукта.*

Поскольку реальные отходы представляют собой сложные смеси алифатических и ароматических хлоруглеводородов, то на данном этапе проекта будут приготовлены модельные смеси и проведена отработка способа разложения хлорорганических отходов на демонстрационной установке. Углеродный продукт, образующийся в процессе переработки хлоруглеводородов, представляет собой отдельный класс углеродных нановолокон, структура и свойства которых мало изучена. Методами электронной микроскопии и микроскопии высокого разрешения будут изучены морфологические особенности получаемого продукта и сопоставлены результаты для разложения алифатических и ароматических хлорзамещенных углеводородов.

*Этап 4. Изучение адсорбционных характеристик углеродного продукта. Рекуперация катализатора.*

Будут измерены адсорбционные свойства полученных углеродных волокон. Также будет исследована возможность использования углеродного продукта в качестве модифицирующей добавки в строительные материалы (бетон, гипс). Будут проработаны различные варианты удаления катализатора из углеродного продукта и его рекуперация.

### **Прогнозируемый результат проекта**

Успешным результатом выполнения проекта будет: 1) исследование процесса самодиспергации массивного никель-хромового сплава под воздействием агрессивной среды; 2) разработка способа утилизации смесей хлорорганических отходов с использованием катализаторов на основе массивных металлических сплавов; 3) исследование текстурных и адсорбционных характеристик углеродного продукта; 4) создание демонстрационной установки для утилизации хлорпроизводных углеводородов.

Разложение хлоруглеводородов предлагается проводить в отсутствие доступа кислорода, что полностью исключает возможность образования вторичных парниковых газов ( $\text{CO}_2$ ) и побочных высоко токсичных соединений (диоксинов, полиароматических углеводородов). Более того, в результате обезвреживания опасных веществ образуется полезный продукт – нановолокнистый углеродный материал, обладающий большим потенциалом для дальнейшего использования в создании новых композиционных материалов и полимеров с улучшенными физико-химическими свойствами.

Приборная оснащенность Института катализа СО РАН как одного из ведущих институтов в области создания и исследования материалов и катализаторов, а также наличие высококлассных специалистов и уникальных методов анализа свидетельствует в пользу практической реализуемости проекта и получения результатов мирового уровня.

### **Основные потребители результатов разработки**

Потребителями результатов разработки являются промышленные предприятия, специализирующиеся на получении винилхлорида, например, «Саянскхимпласт» (г. Саянск) и «Каустик» (г. Волгоград).

### **Литература**

[1]. Чанчиков А. «Оценка экономической эффективности временного размещения в отработанные подземные соляные камеры рассолопромысла как способа утилизации хлорорганических отходов», [http://www.buk.irk.ru/library/sbornik\\_03](http://www.buk.irk.ru/library/sbornik_03)

[2]. Клюев Н.А. «Контроль суперэкоотоксикантов в окружающей среде и источники их появления» // ЖАХ, 1996, Т.51, №2, С.163-172

[3]. Буянов Р.А., Чесноков В.В. "О механизме образования углеродных нанонитей при каталитическом разложении углеводов на металлах подгруппы железа" // Катализ в промышленности, 2006, №2, с.3.



## РЕГЕНЕРАЦИЯ СОВРЕМЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Будукова С. В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Пр.  
Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия*

### Краткая аннотация

Данный проект направлен на исследование возможности повторного использования современных катализаторов гидроочистки, для получения дизельного топлива. Конечным результатом выполнения проекта должна стать технология активации регенерированных катализаторов, обеспечивающая восстановление активности не менее 95% от активности свежего катализатора. Работы по этой тематике способствуют созданию прорывных технологий, обозначенных в приоритетных направлениях развития науки и техники; раздел 3 (новые материалы и химические продукты) пункт 3.6 (катализаторы) и имеют непосредственное практическое применение в переработке нефтепродуктов.

**Целью данной работы является:** разработка технологии восстановления активности новых катализаторов гидроочистки после окислительной регенерации, для получения высококачественных моторных топлив из прямогонных дизельных фракций и продуктов вторичных процессов.

Разрабатываемая технология восстановления активности катализаторов глубокой гидроочистки должна обеспечить получение дизельного топлива соответствующего требованиям (Евро-3 и Евро-4) в условиях действующих отечественных установок гидроочистки дизельных фракций [1-4].

### Введение

Движущей силой мировой нефтеперерабатывающей промышленности являются потребление автомобильных топлив и требования спецификаций на их качество. Топлива на нефтяной основе, как и в предыдущие десятилетия, в предстоящие годы будут играть ведущую роль в удовлетворении энергетических потребностей мира. Повсеместное ужесточение требований к содержанию вредных соединений в выхлопных газах автомобильных двигателей закономерно привело к необходимости введения 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 [5]. 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 [6]. В связи с этим, в 2007г. Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН совместно с ЗАО «Промышленные катализаторы» (г. Рязань) был разработан и внедрен в промышленную эксплуатацию первый отечественный катализатор гидроочистки последнего поколения ИК-ГО-1, позволяющий получать дизельное топливо стандартов Евро-3, Евро-4 и Евро-5. По данным главного управления стратегического развития и инвестиционного анализа ОАО «ЛУКОЙЛ» [7], производство дизельного топлива стандарта Евро-4 и Евро-5 к 2017г. а России увеличится более чем в 2 раз по сравнению с 2009г. А потребность в современных катализаторах гидроочистки увеличится в 3-4 раза. При этом, доля дезактивированных катализаторов будет увеличиваться пропорционально, что приведет к росту рынка дезактивированных катализаторов и потребности их регенерации для повторного использования. В настоящее время, все дезактивированные катализаторы регенерируют путем прокалики в токе азота с объемной долей кислорода от 5 до 20 %. При этом степень восстановления активности не превышает 80% от активности свежего катализатора, что делает их мало пригодными для повторного использования в гидроочистке дизельного топлива. Поэтому, некоторые зарубежные производители катализаторов

разработали патентованные технологии восстановления активности катализаторов после окислительной регенерации. Например, это технологии REACT™ компании Albemarle [8], ReFRESH™ компании Haldor-Topsoe [9], optiCAT Plus<sup>SM</sup> компании Porocell. Данные технологии позволяют восстановить активность катализаторов более чем на 95% от активности свежего катализатора, что позволяет повторно их использовать в процессах гидроочистки дизельного топлива и сырья вторичного происхождения. В России же, в настоящее время используется только окислительная регенерация, для всех катализаторов гидроочистки.

Поэтому, на фоне прогнозируемого роста потребности в катализаторах гидроочистки, разработка отечественной технологии восстановления активности катализаторов становится очень актуальной. Помимо этого, данная технология позволит в той или иной степени уменьшить зависимость российские НПЗ от зарубежных поставщиков современных катализаторов гидроочистки.

### **Характеристика проекта**

Для того более четкого понимания восстановления активности катализаторов, кратко рассмотрим основной подход при приготовлению катализаторов.

В настоящее время все современные катализаторы гидроочистки готовят путем нанесения из раствора биметаллического Co-(Ni)-Mo комплекса, стабилизированного хелатными карбоксилатными лигандами. Основой комплекса является молибденсодержащий полианион, к которому координируются катионы  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Структура комплекса такова, что имеется возможность варьировать соотношение и природу металлов в исходном комплексе и в катализаторе. Одним из важных моментов является то, что данный комплекс обладает высокой стабильностью и сохраняет свою структуру, как в растворе, так и на поверхности носителя  $\gamma-Al_2O_3$  после нанесения и последующей сушки катализатора [10,11]. Использование данного комплекса позволяет сформировать на поверхности носителя при сульфидировании (Ni)-Co-Mo-S фазу второго типа, которая обладает высокой активностью в реакции гидроочистки [12].

Дезактивация катализаторов гидроочистки обусловлена отложением углеродистых соединений на поверхности катализатора и изменение строения и состава активного компонента. Поэтому регенерацию проводят путем прогрева катализатора в токе кислородсодержащего газа при температуре, не превышающей температуру фазового перехода  $\gamma-Al_2O_3$  в другие формы, имеющие меньшую удельную поверхность. При этом выгорают не только углеродистые отложения, но и сульфиды металлов, переходя в форму оксидов и молибдатов кобальта и шпинелеподобных соединений кобальта с оксидом алюминия  $CoAl_2O_4$  [13]. Данные соединения при последующем сульфидировании не могут селективно переходить только в (Ni)-Co-Mo-S фазу второго типа, и наблюдается наличие смешанных фаз. Поэтому активность катализаторов после окислительной регенерации уменьшается и становится не достаточной для того чтобы их повторно использовать в гидроочистки дизельного топлива. Далее эти катализаторы либо утилизируют, либо используют для менее критических процессов, таких как гидродеметаллизация или гидроочистка бензина.

Становится ясно, чтобы восстановить активность катализатора до такого уровня, чтобы его можно было повторно использовать для гидроочистки дизельного топлива, нужно поверхностные оксидные соединения Co и Mo перевести в форму соединений со структурой подобной биметаллического Co-(Ni)-Mo комплекса. Данный комплекс является хорошим предшественником активных центров и в ходе сульфидирования селективно превращается преимущественно в высокоактивную (Ni)-Co-Mo-S фазу типа II.

### **В рамках данного проекта планируется:**

1. Экспериментальное проведение модельной дезактивации и внереакторной окислительной регенерации катализаторов. Изучение текстурных характеристик катализаторов и поверхностных соединений кобальта и молибдена физическими методами.

2. Выбор реагентов для активации регенерированных катализаторов. Проведение активации катализаторов и оптимизация условий активации обеспечивающую максимальную активность катализатора.

3. Исследование каталитических свойств образцов в процессе гидроочистки планируется проводить в проточном реакторе в условиях максимально приближенных к условиям эксплуатации существующих отечественных установок гидроочистки Л-24-5, Л-24-6, ЛЧ-24-7 [1-4]: при давлении водорода 3,0-4,0 МПа, соотношении водород/сырье – 200, 300  $\text{nm}^3/\text{m}^3$ , и температурах 340 и 360°C.

4. Систематическое изучение катализаторов комплексом физико-химических методов. Планируется изучение катализаторов с помощью: РФЭС, ПЭМ, EXAFS, РФА.

5. Анализ получаемого продукта. В ходе работы будут отслеживаться такие характеристики дизельного топлива, как плотность, содержание общей серы, распределение серы по компонентам, общее содержание азота, цетановый индекс.

В результате данной работы будет предложена промышленно-ориентированная технология восстановления активности катализаторов глубокой гидроочистки, позволяющая повторно использовать их для получения, дизельного топлива, соответствующего стандартам Евро-3 и Евро-4, из смесей прямогонных дизельных фракций с продуктами вторичных процессов в условиях действующих отечественных установок гидроочистки дизельных фракций.

### **Прогнозируемый результат проекта**

Рассматривая экономическую привлекательность внедрения технологии восстановления активности катализаторов гидроочистки, которая будет разработана в рамках данного проекта, следует, прежде всего, отметить тот факт, что использование данной методики не требует реконструкции существующего оборудования современных НПЗ и катализаторных фабрик.

Потребности в современных катализаторах гидроочистки в настоящее время составляет 3-4 тыс.т/год при общей стоимости 2,5 – 3,4 млрд. рублей и в основном определяется стоимостью металлов Co(Ni)- Mo(W). Использование разрабатываемой технологии для восстановления активности катализаторов позволит значительно сократить расходы на производство новых катализаторов. Стоимость реактивов для активации выше указанного количества катализаторов составляет порядка 44 млн. рублей, а суммарные затраты (с учетом транспортных расходов и проведению работы по активации) не превысят 170 – 200 млн. рублей. Таким образом, экономия средств может достигать 90%, что очень актуально для Российских катализаторных фабрик, в условиях жесткой конкуренции с зарубежными производителями катализаторов гидроочистки.

### **Литература**

[1]. Лебедев Б.Л., Князьков А.Л., Осипов Л.Н. и др.// Нефтепереработка и нефтехимия.- 2001.-№2.-с.13-15.

[2]. Логинов С.А., Капустин В.М., Луговской А.И. и др.// Нефтепереработка и нефтехимия.- 2001.-№11.-с.57-61.

[3]. Васильев Г.Г., Дуров О.В., Рассадин В.Г. и др. //Химия и технология топлив и масел.- 2007.-№1.-с.10-12.

[4]. Логинов С.А., Рудяк К.Б., Лебедев Б.Л. и др.// Нефтепереработка и нефтехимия.- 2001.-№10.- с.11-13.

[5]. Eijsbouts S., Battiston A.A., van Leerdam G.C. // Catal. Today. 2008. V.130. P361.

[6]. Левинбук М.И., Нетесанов С.Д., Лебедев А.А. и др. // Нефтехимия. 2007. Т.74. №4. с.252

[7]. <http://www.rsppenergy.ru>

[8]. <http://www.albemarle.com>

[9]. <http://www.topsoe.com>

[10]. Патент России 2312886. Б.И. 2007. №35.

[11]. Носков А.С., Бухтиярова Г.А., Иванова А.С. и др. Новое поколение отечественных катализаторов гидроочистки для получения малосернистого дизельного топлива. Сборник трудов 7 Международного форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты». С.-Петербург. 10-12 апреля 2007.- с. 245-248.

[12]. Prins R. Hydrotreating reactions // Handbook of heterogeneous catalysis. - Wiley: VCH. - 1997. - V. 4. - P. 1908-1928.

[13]. P.Mazoyer, C.Geantet, F.Diehl, S.Loridant, M.Lacroix. Catal. Today. 130 (2008) 75.



## СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА АЗОТА АММИАКОМ НА Mn(Fe)-ЗАМЕЩЕННЫХ ГЕКСААЛЮМИНАТАХ И ГЕКСАФЕРРИТАХ

Бухтиярова М. В.

*Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова,  
630090, Новосибирск, просп. Ак. Лаврентьева, 5*

### Краткая аннотация

**Целью проекта** является получение на основе замещенных гексаалюминатов и гексаферритов активных и стабильных катализаторов селективного каталитического восстановления (СКВ) оксида азота аммиаком. Для достижения поставленной в проекте цели необходимо решить следующие задачи:

- Ø синтез гексаалюминатов  $AB_xAl_{12-x}O_{19}$  ( $A = Sr, La$  and  $B = Mn, Fe$ ) и гексаферритов  $AB'_xFe_{12-x}O_{19}$  ( $A = Sr, B' = Mn, W$ );
- Ø изучение влияния природы щелочно-, редкоземельного и переходных элементов на физико-химические и каталитические свойства указанных гексаалюминатов и гексаферритов в реакции СКВ оксида азота аммиаком.
- Ø выявление взаимосвязи между физико-химическими свойствами катализаторов и их активностью в реакции СКВ оксида азота аммиаком.
- Ø проведение пилотных испытаний разработанного катализатора в реакции СКВ оксида азота аммиаком

### Введение

Оксиды азота являются одним из главных источников загрязнения воздуха. Они содержатся в выхлопных (отработанных) газах, вызывают городской смог, кислотные дожди и приводят к парниковому эффекту, поэтому необходимо стремиться к снижению их концентрации в окружающей атмосфере [1]. В последние годы предлагалось много методов для решения данной проблемы. Среди этих процессов селективное каталитическое восстановление  $NO_x$  аммиаком является наиболее общим методом удаления оксидов азота. Реакция протекает при относительно невысоких температурах [2]:



В реакции СКВ разными авторами были испытаны различные катализаторы. Наиболее активным катализатором является коммерческий  $V_2O_5/TiO_2$ , промотированный  $WO_3$  и/или  $MoO_3$ , который устойчив к соединениям серы [3, 4]. Однако, этот катализатор активен в узком интервале температур 300 – 400°C. При более высоких температурах образуется закись азота по реакции [2]:



Основным недостатком этого катализатора является его нестабильность при работе двигателя автомобиля, когда рабочие температуры могут повышаться до 600-800°C. Поэтому поиск активных и стабильных катализаторов этой реакции продолжается. Среди различных оксидных композиций наиболее стабильными являются системы на основе гексаалюминатов щелочно- и редкоземельных элементов [5,6]. Их высокая термическая стабильность обусловлена уникальной слоистой структурой, которая состоит из  $Al_2O_3$ -содержащего шпинельного блока, встроенного между плоскостями симметрии, в которых расположены большие катионы (Ba, Sr, La и т.д.) [7].

Гексаалюминаты, промотированные марганцем, могут представлять интерес для реакции СКВ, поскольку разными авторами было показано, что системы, содержащие оксиды марганца, в частности,  $MnO_x/Al_2O_3$  [8],  $MnO_x/TiO_2$  [9], проявляют достаточно высокую каталитическую активность. Проведенные нами исследования [10] показали, что системы на основе гексаалюминатов являются не достаточно активными и селективными по отношению

к азоту в реакции СКВ, поэтому предполагается проведение изучения физико-химических и каталитических свойств в указанной реакции гексаферритов  $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$ , замещенных Mn и W.

В ряде работ показано, что каталитические системы [11], содержащие одновременно железо и марганец, являются активными в реакции СКВ. При этом, как отмечалось выше,  $\text{WO}_3$  является эффективным промотором, обеспечивающим повышение активности, а главное селективности катализаторов в реакции СКВ. Предлагаемые каталитические системы могут быть использованы для снижения концентрации оксидов азота не только в автомобильных выхлопах, но и в выбросах стационарных производств ТЭС.

### Характеристика проекта

Синтез систем на основе гексаферритов и гексаалюминатов проводится осаждением растворов азотнокислых солей соответствующих компонентов бикарбонатом аммония при постоянных значениях  $\text{pH} = 7.5 \pm 0.2$  и температуры  $70 \pm 2^\circ\text{C}$  с последующими стадиями старения, фильтрации, сушки и прокаливания.

Для выявления взаимосвязи между состоянием компонентов на поверхности и их каталитическими свойствами в реакции селективного каталитического восстановления предполагается провести изучение физико-химических и каталитических свойств промотированных гексаферритов.

Физико-химические свойства (фазовый состав, структура, текстура и состояние элементов на поверхности) будут исследованы комплексом физических методов: рентгенофазовым и термическим анализом, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, электронной микроскопией высокого разрешения, температурно-программируемым восстановлением образцов водородом и адсорбционными методами.

Каталитические свойства замещенных гексаферритов предполагается изучать в условиях **Light-off test**. Реакционная смесь содержит:  $\text{NO} - 350 \text{ ppm}$ ,  $\text{NH}_3 - 350 \text{ ppm}$ ,  $\text{O}_2 - 14 \text{ об.}\%$ ,  $\text{H}_2\text{O} - 4.5 \text{ об.}\%$ , He – баланс; объемная скорость –  $120000 \text{ ч}^{-1}$ ; при повышении температуры реакции от  $100$  до  $600^\circ\text{C}$  со скоростью нагрева, равной  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

### Прогнозируемый результат проекта

Получение активного и стабильного катализатора селективного восстановления оксида азота позволит эффективно очищать выхлопные автомобильные выбросы при широком варьировании режима работы двигателя автомобиля. Соответственно, использование таких катализаторов в автомобильных нейтрализаторах позволит снизить содержание оксида азота в окружающей атмосфере и тем самым улучшить экологию, а, следовательно, повысит социальный эффект, так как выбросы оксидов азота оказывают вредное воздействие на здоровье человека. Указанной проблемой занимается ОАО «Уральский электрохимический комбинат», находящийся в Новоуральске. Разработанные катализаторы могут быть внедрены на этом предприятии. Предлагаемая технология получения катализатора является несложной в освоении, используемое оборудование – стандартное для химических и катализаторных производств; технологические параметры – без особенностей.

### Литература

- [1]. G. Qi, Ralph T. Yang, J. Catal. 217 (2003) 434.
- [2]. F. Eigenmann, M. Maciejewski, A. Baiker, Appl. Catal. B 62 (2006) 311.
- [3]. G.L. Bauerle, S.C. Wu, K. Nobe, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 17 (1978) 123.
- [4]. W.C. Wong, K. Nobe, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25 (1986) 179.
- [5]. J. Wang, Zh. Tian, J. Xu, Yu. Xu, Zh. Xu, L. Lin, Catal. Today 83 (2003) 213.
- [6]. G. Groppi, C. Cristiani, P. Forzatti, Appl. Catal. B 35 (2001) 137.
- [7]. T.V. Choudhary, S. Banerjee, V.R. Choudhary, Appl. Catal. A 234 (2002) 1.
- [8]. W.S. Kijlstra, D.S. Brands, H.I. Smit, E.K. Poels, A. Bliet, J. Catal. 171 (1997) 219.
- [9]. G. Qi, R.T. Yang, Appl. Catal. B 44 (2003) 217.
- [10]. M.V. Bukhtiyarova, et al., Appl. Catal. A 357 (2009) 193.
- [11]. X. Zhang, X. Li, J. Wu, R. Yang, Zh. Zhang, Catal. Lett. 130 (2009) 235.



## КОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Бушуева Е. Г.

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

### Краткая аннотация

Работа проводится с целью создания новых композиционных электродных материалов, используемых в литиевых источниках тока, обладающих повышенной объёмной удельной ёмкостью за счет нанесения на поверхность ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ) интелекалирующего литий материала, например, титаната лития.

Для достижения поставленной цели НИР необходимо решить задачи, связанные с подбором массивов ориентированных УНТ, методикой нанесения титаната лития на УНТ, испытаниями электродов, созданием лабораторных образцов.

В качестве основного материала электродов будут использоваться ориентированные углеродные нанотрубки, однако их структура будет различна и оптимизирована для решения конкретной задачи.

### Введение

Развитие энергетики требует решения постоянно возникающих задач в различных областях, одной из которых является область накопления и хранения электрической энергии. Потребность в высокоэнергетических, надёжных, многократно перезаряжаемых накопителях электрической энергии постоянно растёт с развитием и продвижением на потребительский рынок различных электронных устройств, экологически чистого индивидуального электротранспорта, портативных способов получения электрической энергии (энергия солнца и ветра) и т.д.

В настоящем проекте в качестве материала основы электродов, накопителей электрической энергии, предлагается использовать матрицы из углеродных ориентированных нанотрубок.

Углеродные нанотрубки, при их использовании в литий ионных источниках тока имеют ряд преимуществ перед традиционными углеродными структурами, такими как графит, терморасширенный графит, активированный уголь, ацетиленовая сажа, продукты пиролиза крахмала, стеклогуглерод и др. Положительными свойствами нанотрубок, определяющими перспективность их использования, являются высокая удельная площадь поверхности, хорошая проводимость, высокие механические характеристики, высокая поляризуемость и возможность функционализации структурной адаптации для обеспечения лучшего взаимодействия с ионами электролита. Основные проблемы, которые должны быть решены при применении наноматериалов для электрохимических приложений, связаны с обеспечением токоподвода, механической связанности между наночастицами, прочности материала электрода, электрического взаимодействия индивидуальных наночастиц. В связи с этим *оптимальной структурой* электрода являются углеродные *нанотрубки*, связанные с проводящей подложкой. При этом, нанотрубки должны находиться *на некотором расстоянии* друг от друга, обеспечивая максимальное взаимодействие поверхности нанотрубок с электролитом.

Большим преимуществом УНТ по сравнению с традиционно используемым графитом в качестве отрицательного электрода литий-ионных аккумуляторов является их механическая прочность. Имея цилиндрическую упаковку слоёв, многослойные углеродные нанотрубки сохраняют свою структуру, в процессах интеркаляции и деинтеркаляции лития в межплоскостное пространство между стенками многослойной УНТ, в отличие от графита, структура которого меняется при процессах интеркаляции-деинтеркаляции, в результате чего происходит деградация электрода и уменьшение емкости всего аккумулятора.

Взяв ориентированные УНТ за основу электрода, на них можно нанести другой материал. Тем самым изменив и улучшив свойства электродного композита. В нашем случае мы предлагаем наносить титанат лития. Выбор такого материала связан с его свойствами такими как *инертность к электролиту, площадь его поверхности* составляет около ста квадратных метров на грамм, за счет этого значительно увеличиваются допустимые токи заряда и разряда. Также он является материалом с *нулевым механическим напряжением*. Все это делает вклад в увеличении скорости зарядки и разрядки, что является одним из слабых мест работы литий-ионных аккумуляторов. В добавлении к этому, следует отметить значительное увеличение удельной емкости, отнесенной на единицу объема электрода, и на единицу объема аккумулятора в целом.

### **Характеристика проекта**

В результате проведенного исследования будут:

- разработаны методики синтеза массивов азотсодержащих углеродных нанотрубок на проводящих поверхностях;
- исследованы методы приготовления композитных материалов,
- проведены электрохимические исследования новых композитных материалов;
- изготовлены экспериментальные образцы литий-ионных аккумуляторов и показана их работоспособность.

### **В ходе выполнения проекта будет реализована следующая схема исследования:**

- определение оптимальных параметров синтеза нанотрубок нанесенных на плоский металлический электрод,
- создание композитного электродного материала;
- характеристика структуры полученных материалов методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния света, рентгеновской спектроскопии и др.
- измерение емкостных характеристик полученных электродных материалов в органических электролитах,
- анализ совокупности структурных и электрохимических данных, определение направления изменения условий синтеза с целью повышения емкостных характеристик электродного материала,
- оформление регламента проведения синтеза углеродного материала и создания электродов для аккумуляторов повышенной емкости.
- изготовление опытной партии образцов и их тестирование.

### **Прогнозируемый результат проекта**

В случае получения положительных результатов исследований при реализации настоящего проекта и положительного заключения технико-экономической оценки рыночного потенциала созданной научно-технической продукции будут предприняты следующие действия: 1) определение и регистрация объектов интеллектуальной собственности, полученных в ходе выполнения НИР в данном направлении, разработке проекта ОКР, 2) проведению ОКР для дальнейшего развития технологии, получения в ходе выполнения ОКР опытных серийных образцов продукции, создания необходимого спецоборудования, дополнительного определения и регистрации объектов интеллектуальной собственности на технологию и спецоборудование, а так же определения рыночной стоимости объектов интеллектуальной собственности, 3) разработка проекта бизнес-плана, поиска инвесторов для создания совместного производства или покупателей объектов интеллектуальной собственности.



## РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПОЗИТНЫХ СОРБЕНТОВ АММИАКА ДЛЯ ТЕХНОЛОГИИ СОРБЦИОННОГО КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВОЗДУХА

Веселовская Ж. В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова,  
630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5*

### Краткая аннотация

Данная работа посвящена разработке и исследованию материалов для использования в энергосберегающих системах сорбционного охлаждения. Целью работы является разработка оптимального сорбента для промышленного аммиачного кондиционера, работающего от источника бросового низкопотенциального тепла ( $T \leq 90^\circ\text{C}$ ).

Этапы реализации проекта включают в себя:

- 1) Анализ литературных данных по имеющимся индивидуальным поглотителям аммиака,
- 2) Синтез композитных материалов «соль в пористой матрице», объединяющих лучшие качества индивидуальных компонентов и устраняющих их частные недостатки,
- 3) Изучение сорбционного равновесия композитных сорбентов с аммиаком и кинетики сорбции аммиака для проведения комплексного анализа с целью выявления наиболее перспективного материала для выбранного приложения,
- 4) Испытание наиболее перспективного материала в прототипе сорбционного кондиционера и оптимизация параметров рабочего цикла для максимально эффективной работы устройства.

### Введение

Энергосбережение и рациональное использование энергоресурсов является приоритетным направлением развития энергетики в условиях истощения запасов невозобновляемых полезных ископаемых и ужесточения экономических санкций за выбросы парниковых газов (в частности  $\text{CO}_2$ ) в результате ратификации Киотского протокола.

Одним из основных источников выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу Земли являются теплоэлектростанции, производящие электричества путем сжигания органического топлива (угля или природного газа). При этом существенная доля получаемого электричества тратится на кондиционирование воздуха с помощью компрессионных холодильных машин. В качестве хладагента в компрессионных холодильниках используют фреоны, которые подпадают под действие Киотского и Монреальского протоколов как парниковые газы и вещества, разрушающие озоновый слой Земли, и поэтому важной практической задачей является развитие альтернативных технологий получения холода.

Альтернативой компрессионным системам являются сорбционные холодильники (СХ), способные работать от доступных источников тепловой энергии, например бросового тепла выхлопных газов, тепла промышленных выбросов и т.д. В адсорбере сорбционного холодильника находится поглотитель способный обратимо поглощать пары хладагента, и тем самым инициировать эндотермический процесс его испарения, вызывающий эффект охлаждения. По окончании процесса сорбции использующийся поглотитель регенерируют путем нагрева и вновь запускают в цикл получения холода. Основными параметрами, характеризующими эффективность сорбционного холодильника, являются холодильный коэффициент и удельная холодильная мощность, которые определяются термодинамическими и динамическими характеристиками сорбента, соответственно.

Использование сорбционных холодильников дает возможность уменьшить нагрузку на теплоэлектростанции, сократить эмиссию углекислого газа и добиться экономической выгоды за счёт использования дешёвых источников тепла.

### **Характеристика проекта**

Данный проект посвящен разработке и исследованию материала для применения в устройстве кондиционирования воздуха ( $T=10^{\circ}\text{C}$ ), работающего от источника низкопотенциального тепла ( $T\leq 90^{\circ}\text{C}$ ). Такой кондиционер может использовать тепло промышленных выбросов для кондиционирования воздуха в помещениях предприятия.

Аммиак традиционно используется в качестве хладагента и отличается высоким давлением паров в диапазоне рабочих температур. Основными требованиями к поглотителям аммиака являются низкая температура регенерации, высокая обменная ёмкость в условиях цикла СХ и механическая прочность материала.

Традиционные физадсорбенты (активные угли, силикагели, цеолиты) и хемосорбенты аммиака (неорганические соли) не удовлетворяют всем предъявляемым требованиям, поэтому необходима разработка нового сорбционного материала, обеспечивающего наиболее эффективную работу сорбционного кондиционера. Крайне перспективными материалами для этого приложения являются композитные сорбенты, представляющие собой пористую матрицу-адсорбент, модифицированную активной солью – хемосорбентом аммиака. Наличие активной соли определяет высокую сорбционную емкость материала, а пористая матрица обеспечивает механическую прочность композита.

Анализ литературных данных показывает, что наиболее перспективной активной солью для задач кондиционирования воздуха является хлорид бария. Для теоретического рабочего цикла СХ на основе этой соли расчетный холодильный коэффициент достигает значения 0.6, что существенно выше, чем для систем на основе традиционных физадсорбентов, и при этом для регенерации сорбента можно использовать источник тепла с температурой всего  $70^{\circ}\text{C}$ . Однако известно, что сорбционные свойства солей могут изменяться при диспергировании в мезо- и микропористых матрицах. Поэтому необходимо детальное изучение сорбционного равновесия композитов с аммиаком с целью выявления оптимальной пористой матрицы. На данный момент уже изучены композиты на основе  $\gamma$ -оксида алюминия, вспученного вермикулита и углеродного материала марки «Сибунит», в дальнейшем круг используемых матриц-носителей для композитных сорбентов планируется расширить.

Проведенные нами исследования кинетики сорбции-десорбции аммиака композитным сорбентом « $\text{BaCl}_2$  на вермикулите» в условиях реального рабочего цикла сорбционного холодильника показали, что динамические характеристики сорбента позволяют поддерживать удельную мощность устройства на уровне 1 кВт/кг, что отвечает современным требованиям к устройствам данного типа. Вместе с тем, существует потенциал для дальнейшего повышения удельной холодильной мощности за счёт вариации химического состава композита и оптимизации слоя сорбента.

На следующем этапе проекта нами будут проведены ресурсные испытания лучшего композита, выбранного по результатам комплексного анализа результатов лабораторных исследований, в новейшем прототипе сорбционного кондиционера, использующего для регенерации сорбента воду с температурой  $90^{\circ}\text{C}$  и ниже. По результатам испытаний планируется определить холодильный коэффициент и удельную холодильную мощность в динамических условиях реального рабочего цикла, выявить оптимальную продолжительность стадий сорбции и десорбции в рабочем цикле прототипа и добиться максимально эффективной работы устройства.

### **Прогнозируемый результат проекта**

В результате проекта планируется разработать композитный материал (расчётная себестоимость – 50 рублей за 1 кг), оптимально подходящий для применения в промышленном кондиционере, работающем, от источника бросового тепла с температурой  $90^{\circ}\text{C}$ . Использование такого сорбционного кондиционера для охлаждения помещения площадью  $1000\text{ м}^2$  позволит предприятию сократить месячное электропотребление на 1000 кВт·ч и сэкономить сумму от 25 тыс. рублей и выше. Такое сокращение потребления

электроэнергии эквивалентно снижению эмиссии CO<sub>2</sub> на 1 тонну в месяц. Таким образом, данная разработка важна как с экономической, так и с экологической точки зрения.

Работа выполняется в рамках приоритетных направлений развития науки, технологий и техники в Российской Федерации, утвержденных президентом России в мае 2006 г.: «рациональное природопользование» и «энергетика и энергосбережение».



## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ, НА ОСНОВЕ МНОГОКРАТНОГО ВАЛЬЦЕВАНИЯ**

Гаврилов Н. Н.

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

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

### **Краткая аннотация**

Полимерные композиты, содержащие углеродные наноструктуры (УНС) – перспективный для различных технологических применений функциональный метаматериал. Добавление УНС в композит позволяет значительно улучшить его механические характеристики, создать материалы для покрытий, поглощающих электромагнитное излучение в широком частотном диапазоне. Созданные на основе УНС композитные материалы со специфическими электрофизическими свойствами могут найти применение в электронике.

Целью проекта является разработка технологии создания композитных материалов на полимерной основе с содержанием углеродных наноструктур, с контролируемым распределением УНС по объёму композита и управляемой степенью измельчения УНС. Для создания композитов предполагается использовать метод многократного вальцевания.

### **Введение**

Среди современных метаматериалов особое место занимают полимерные композитные материалы, которые дают возможность конструирования материала с заданными свойствами: высокими прочностью и жесткостью, коррозионной стойкостью, уникальными электрофизическими свойствами и низкими эксплуатационными расходами. Одним из направлений использования полимерных композитов является создание покрытий, отражающих или поглощающих электромагнитное излучение в широком частотном диапазоне. С этой целью в полимер добавляют проводящие частицы, обычно металлические. Альтернативой металлическим частицам являются углеродные наноструктуры (УНС), использование которых в качестве наполнителя позволяет создавать композиты меньшей массы и с улучшенными механическими свойствами.

В настоящее время широко исследуются электрофизические свойства полимерных композитов на основе различных углеродных наноструктур: графитовых частиц, углеродных нанотрубок, углеродных нановолокон, нанодIAMAZOV. Материалы, содержащие углеродные нанотрубки, демонстрируют значительное ослабление электромагнитного поля, другие углеродные материалы несколько уступают им по эффективности. Измерения в гигагерцовом и терагерцовом диапазонах показали, что полимерные композиты с углеродными луковичными структурами (УЛС) перспективны для применения в качестве эффективного материала для поглощения и ослабления электромагнитного излучения.

Эффективное использование УНС в композите определяется возможностью однородного распределения наполнителя в матрице без разрушения целостности и ухудшения полезных характеристик наночастиц, а так же хорошей межграницной адгезией между компонентами. Поэтому возникает необходимость в разработке методов создания однородных полимерных композитов, а так же в проведении систематических исследований по влиянию структуры углеродного наполнителя и его концентрации в матрице на оптические и электрические характеристики материала. Обычно, при изготовлении нанокомпозитов с УНС, для растворения полимера и получения устойчивой суспензии УНС используются различные поверхностно-активные вещества (ПАВ). В результате получается многокомпонентная система, включающая, кроме матрицы и УНС, по крайней мере, еще две составляющие. Кроме того, ПАВ значительно изменяет электронную структуру УНС, тем самым ухудшая характеристики композита.

В настоящей работе для изготовления полимерных нанокомпозитов с УНС предполагается использовать метод вальцевания, в котором разрушение агрегатов в пластичной матрице достигается за счет деформации сдвига. Предварительные исследования показали, что, изменяя параметры вальцевания (количество прокаток, скорость прокатки, температуру), можно получить композитный материал с заданной степенью однородности распределения УНС в объёме, а также с заданной степенью измельчения (разрушения) УНС – в зависимости от параметров вальцевания УНС могут быть разрушены вплоть до частиц в несколько графитовых слоёв каждая.

### **Характеристика проекта**

В лаборатории физикохимии наноматериалов ИНХ СО РАН разрабатываются технологические режимы однородного распределения наночастиц в полимерной матрице методом вальцевания. Получены данные по влиянию числа циклов вальцевания на электропроводность композитного материала и показано, что необходимо не менее 30 циклов вальцевания, чтобы получить однородные композитные материалы, содержащие УНТ и УЛС, на базе полистирольной матрицы. Разработан испытательный стенд для измерения низкочастотных диэлектрических характеристик изготавливаемых композитных материалов.

В ходе работы по созданию композитных материалов с УЛС на основе полистирола было показано, что изменяя количество циклов прокатки и скорость вальцов можно добиться разрушения вторичных и первичных агрегатов УЛС. Было показано, что при вальцевании происходит механоактивация поверхности УНС, которая позволяет изготовить композит с отличной адгезией между полистирольной матрицей и УНС. Также показано, что метод вальцевания позволяет изготавливать анизотропные композиты: измерения электропроводности композитов с УНТ на основе поливинилового спирта показали, что продольная электропроводность (вдоль направления прокатки) оказалась на 20% выше поперечной.

**На первом этапе** требуется провести систематическую работу по изучению влияния таких параметров вальцевания, как количество, скорость и температура при прокатке, а также вязкость прокатываемой массы на структурные характеристики композитного материала на основе полистирола. Во-первых, требуется подобрать параметры, при которых достигается равномерное распределение УНТ в композите, при этом не происходит их разрушения (сохраняется длина и степень дефектности первичных УНТ), а также достигается текстурирование УНТ в композите. Во-вторых, требуется подобрать параметры, при которых достигается равномерное распределение УЛС в композите, при этом сохраняются в целости в разных случаях вторичные, первичные агрегаты УЛС или происходит измельчение вплоть до индивидуальных луковичных структур. Характеризацию полученных материалов предполагается проводить с помощью электронной микроскопии, ЭПР, рентгеноструктурного анализа, диэлектрической спектроскопии.

**На втором этапе** планируется провести теоретическое исследование гидродинамических процессов при вальцевании, построить физическую модель разрушения агрегатов УНС при вальцевании. Предполагается также разобраться в механизмах механоактивации УНС при вальцевании – теоретически установить необходимые для механоактивации в полистирольной матрице давления, температуры и другие параметры.

**На третьем этапе** предполагается провести систематическую работу по подбору оптимальной с технологической и экономической точек зрения полимерной основы. В качестве оптимальной полимерной основы кроме полистирола предполагается использовать такие доступные и хорошо изученные материалы, как полиметилметакрилат и поливиниловый спирт. Для каждого материала предполагается провести подбор оптимальных для различных приложений параметров вальцевания на основе проведённых до этого экспериментальных исследований с полистиролом и теоретического моделирования физикохимических процессов при вальцевании.

### **Прогнозируемый результат проекта**

В настоящий момент не существует признанного оптимальным метода создания полимерных композитов с содержанием УНС. Предполагается, что разработанная на основе многократного вальцевания технология найдёт широкое применение, прежде всего, в исследовательской работе научных коллективов, занимающихся созданием и исследованием композитных материалов. В частности, полимерные композиты с УНТ могут быть использованы для создания нелинейных элементов в гига- и терагерцовых частотных диапазонах.

Предлагаемый метод не требует использования специфического высокотехнологичного оборудования на этапе создания композитного материала, что позволит распространить технологию и для промышленных применений. Существует значительный интерес к созданию на основе композитных материалов, содержащих УНТ и УЛС, покрытий, поглощающих электромагнитное излучение в широком частотном диапазоне (от МГц до ультрафиолета). Созданные методом вальцевания полимерные композитные материалы, обладающие высокой адгезией между матрицей и наполнителем, могут быть использованы в качестве конструкционных материалов.



## РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ АЛКИЛБЕНЗОЛОВ С УЧЕТОМ РЕЦИРКУЛЯЦИИ ПАРАФИНОВ

Долганов И. М.

*Томский политехнический университет, Химико-технологический факультет, Кафедра химической технологии топлива, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

### Краткая аннотация

Целью проекта является разработка компьютерной моделирующей системы процесса получения линейных алкилбензолов с учетом рециркуляции парафинов и на основе реакционной способности углеводородов. Эта система будет представлять собой программу, основанную на разработанном алгоритме определения состава выходного потока и состояния катализатора, с возможностью подключения к общезаводской базе данных.

### Введение

Математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии является одним из приоритетных научных направлений в России и за рубежом, так как повышение эффективности работы действующего оборудования без существенных материальных и временных затрат, а также проектирования новых установок стало возможным с разработкой технологических моделирующих систем процессов нефтепереработки и нефтехимии. Особенно актуально данное направление является для предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслей Российской Федерации.

Линейные алкилбензолы (ЛАБ) являются ценным сырьем при производстве синтетических моющих средств (СМС). Биологическая разлагаемость и моющая способность конечного продукта сильно зависят от условий получения ЛАБ и состава используемого сырья. Основной стадией в технологии производства ЛАБ является стадия дегидрирования высших парафинов на платиновом катализаторе, от эффективности этой стадии в основном зависит объем и качество выпускаемой продукции, т.е. ее биологическая разлагаемость. Повысить эффективность работы установки можно путем определения оптимальных технологических режимов ее эксплуатации (температуры, расхода водорода), а также путем выбора оптимальной химико-технологической системы (ХТС). Для последнего необходима возможность расчета гибкой ХТС, т.е. расчет с изменением направления потоков сырья от одних аппаратов к другим.

### Характеристика проекта

На кафедре химической технологии топлива Томского политехнического университета была разработана технологическая моделирующая система (ТМС) процессов дегидрирования  $n$ -парафинов  $C_{10}-C_{13}$  с учетом закоксовывания Pt-катализатора; гидрирования диолефинов и алкилирования бензола  $n$ -моноолефинами, которая позволяет оперативно выполнять мониторинг работы промышленных установок по получению ЛАБ.

В основе моделирующей системы лежат математические модели упомянутых процессов, которые построены на основе физико-химических закономерностей протекания с учетом термодинамических и кинетических особенностей реакций и гидродинамических характеристик режимов работы аппаратов.

Система используется в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинтез» для прогнозирования технологических режимов промышленной установки по получению  $n$ -моноолефинов. Имеются свидетельства о регистрации программы для ЭВМ.

Как известно, введение рециркуляции сырья на химическом производстве увеличивает

степень превращения, а, следовательно, и увеличение выхода целевого продукта. Однако производить операции по подбору оптимального соотношения рециркуляции между отводящимся и общим потоками на работающей установке невозможно. В этом случае на помощь технологическому персоналу приходит математическая модель процесса.

В случае если разрабатываемая модель учитывает влияние всех режимных параметров, расчеты при текущем анализе и прогнозировании процесса с использованием моделирующего алгоритма позволят вести производство с максимально возможной эффективностью.

Эффективность рассматриваемого производства подразумевает оценку всех процессов технологической цепочки, процесса дегидрирования, гидрирования и алкилирования бензола моноолефинами.

С установки дегидрирования моноолефины поступают на установку гидрирования, где за счет превращения побочных продуктов (диолефинов) увеличивается их выход. В конечном счете, суммарное количество моноолефинов с комплекса дегидрирования и гидрирования определяет величину выпуска целевого продукта - алкилбензолов нормального строения.

Проведены исследования влияния соотношения рециркуляции ( $\phi$ ) на параметры всей технологической цепочки процесса получения линейных алкилбензолов, в ходе которого выяснилось, что целесообразно применять рециркуляцию после реактора гидрирования при однореакторной схеме эксплуатации установки с соотношением рециркуляции, равном 0,3. При этом выход моноолефинов составит 0,17 т./т.сырья (при  $\phi=0$ , выход равен 0,12 т./т.сырья, увеличение на 42%), а диолефинов 1,2 кг/т.сырья (при  $\phi=0$ , выход равен 1 кг/т.сырья, увеличение на 20%). Кроме того, можно использовать двухреакторную схему с рециклом после дегидрирования с параллельным подключением реакторов дегидрирования с соотношением рециркуляции, также равном 0,3. В данном случае наблюдается наилучшее соотношение между увеличением выхода моноолефинов и диолефинов. Выход моноолефинов растет от 0,12 до 0,18 т./т.сырья (на 50 %), а выход диолефинов – от 4,5 до 6,1 кг/т.сырья (на 36 %).

Учитывая, что цена тонны ЛАБ марки Б составляет 45000 руб., тонны ЛАБ марки А — 55000 руб., а увеличение выхода ЛАБ составило 6,5 т./сут., увеличение дохода от повышения выпуска и качества ЛАБ составит 325 тыс. руб. в сутки (или 118,6 млн. руб. в год).

Таким образом, в данной работе с использованием системного подхода впервые разрабатывается математическая модель процесса получения ЛАБ с учетом рециркуляции сырья. При этом, используются следующие особенности такого подхода:

- предложена методика описания кинетики многокомпонентных каталитических процессов, основанная на объединении углеводородов с близкой реакционной способностью по числу атомов углерода в молекуле в группы псевдокомпонентов;
- с использованием этой методики получена формализованная схема превращения углеводородов на каждой стадии технологической цепочки, обеспечивающая универсальность и адекватность кинетического описания протекающих реакций при широком изменении условий и состава сырья;
- использована методика расчета замкнутых ХТС, т.е. содержащих рецикл сырья;
- выполнены моделирующие расчеты для технологии получения ЛАБ при различных конфигурациях ХТС.

#### **Прогнозируемый результат проекта**

Результат работы будет включать в себя: разработанные кинетические модели с учетом дезактивации катализаторов при различных режимах эксплуатации; программную реализацию технологической моделирующей системы; оценку качественных показателей процесса (срок службы катализаторов, выход целевого и побочных продуктов и др.) с использованием разработанной ТМС; моделирование различных вариантов эксплуатации и реконструкции действующих установок с целью определения оптимальных условий

проведения промышленного процесса и повышения экономического эффекта; состыковку разработанного программного модуля с общезаводской базой данных завода для непрерывного контроля работы установки и отслеживания неполадок при ее эксплуатации, а также расчет оптимального технологического режима эксплуатации промышленного объекта.



## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НОВЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С МОРФОЛОГИЕЙ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»

Елькина Е. И.

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

### Краткая аннотация

Монодисперсные сферические субмикронные силикатные частицы с расположенной на поверхности мезопористой пленкой, поры-каналы которой направлены радиально, впервые синтезированные в 2007 [1]. Эти материалы обладают рядом уникальных и ценных для катализа свойств, таких как высокая удельная поверхность (до 400 м<sup>2</sup>/г), пористость, однородность пор по диаметру и длине. Недавно показано [2], что эти материалы, допированные атомарно диспергированным Ti, проявляют высокую каталитическую активность в реакциях жидкофазного парциального окисления органических субстратов. Добавление в ходе синтеза наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> добавляет возможность легкого отделения катализатора от реакционной среды [3] при сохранении каталитической активности. В данный момент представляет существенный научный и практический интерес расширить набор каталитически активных компонентов и ввести в подобные материалы полиоксометаллаты, активные в реакциях жидкофазного окисления с использованием экологически чистого окислителя – пероксида водорода [4, 5]. Каталитическая система, состоящая из таких компонентов, способна решить ряд проблем, существующих для жидкофазных процессов окисления в тонком органическом синтезе. Например, существуют: проблема высокой стоимости традиционных жидкофазных процессов и колоссального вреда, наносимого окружающей среде, возникающие в связи с использованием больших количеств токсичных реагентов; проблема отделения от реакционной смеси в случаях использования гомогенных катализаторов. Для устранения этих проблем необходимо решить следующие задачи: разработать наиболее эффективный способ закрепления активного центра на носителе, подобрать оптимальные текстурные и окислительно-восстановительные характеристики катализатора для использования в реакциях селективного окисления органических веществ с использованием пероксида водорода. Надежная фиксация активных компонентов в пористом пространстве носителей, позволит избежать вымывания активного центра в условиях проведения реакции, что наряду с сохранением каталитической активности полиоксометаллатов даст преимущества над применяемыми гомогенными системами.

### Введение

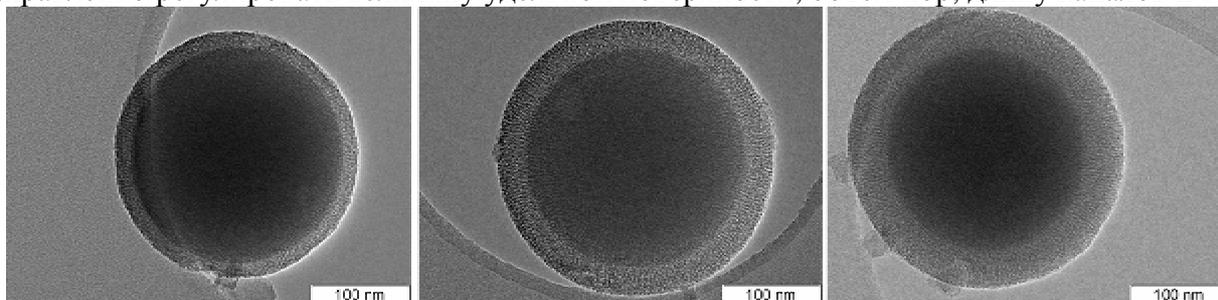
На данный момент в промышленном тонком органическом синтезе преобладают процессы, наносящие значительный урон окружающей среде. Внедрение экологически

чистых каталитических систем является чрезвычайно важной и актуальной задачей. Перспективным для решения данной проблемы является катализатор на основе новых силикатных мезопористых материалов, сформированный по принципу «ядро-оболочка», который обладает рядом достоинств, обусловленных его уникальной пористой структурой и инертностью силикатного носителя, а так же методикой синтеза (из алкоксидов кремния), позволяющей подобрать оптимальный способ закрепления активных центров и регулировать текстурные характеристики катализатора в широких пределах. Кроме того, особая морфология катализатора позволяет уменьшить стоимость конечного продукта, по сравнению с полностью мезопористыми частицами. В роли активного компонента будут выступать полиоксометаллаты, известные своей высокой каталитической активностью и селективностью, варьированностью кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств, а так же высокой гидролитической и термической стабильностью.

### Характеристика проекта

Монодисперсные мезопористые поверхностно-слоистые силикатные частицы являются новыми, перспективными материалами для реакций с участием крупных молекул, поскольку присутствующие в них поры калиброванного диаметра и длины позволяют сделать идентичными условия внутреннего массо-переноса для каждой частицы материала, что должно повысить селективность по сравнению с традиционными сорбентами. Наличие непористого силикатного ядра является преимуществом использования материала в реакциях, протекающих с диффузионными затруднениями, такими как жидкофазные реакции с участием крупных органических молекул. Кроме того, значительно сокращается расход поверхностно-активных веществ, используемых в синтезе мезопористого материала и вносящих значительный вклад в стоимость материала.

Синтез мезопористых поверхностно-слоистых силикатных частиц еще недостаточно изучен, но уже проведены исследования зависимости между условиями приготовления и текстурными характеристиками материала. Так, в том числе автором данного проекта (см. рис. 1), уже установлены определенные закономерности, позволяющие варьировать размер непористого силикатного ядра, толщину и диаметр пор мезопористой пленки, а значит направленно регулировать величину удельной поверхности, объем пор, длину каналов и т.д.



*Рисунок 1 Микрофотографии частиц с различной толщиной мезопористой пленки*

В ядро силикатного носителя можно внедрять изолированные магнитные наночастицы, благодаря чему появляется возможность отделять материал от реакционной среды альтернативным методом – при помощи магнитного поля. При этом, будучи полностью инкапсулированными в силикатном ядре, магнитные кластеры не влияют на каталитические свойства частиц. Малый размер магнитных частиц приводит к отсутствию остаточной намагниченности, что существенно облегчает повторное диспергирование частиц катализатора в жидкой реакционной среде.

Для полиоксометаллатов предстоит разработать наиболее приемлемый и эффективный способ введения, при котором они не будут разрушаться и дезактивироваться. При этом, активные центры должны оставаться как можно более активными и селективными, доступными для реагентов, устойчивыми к дезактивации и вымыванию в процессе использования. Возможные варианты закрепления полиоксометаллатов: электростатическое

закрепление, ковалентное закрепление методом «химической прививки» и формирование композитного материала, происходящее на стадии формирования мезопористой пленки. Для контроля текстурных характеристик материала и строения активного центра будут использованы следующие методы исследования структуры материалов: метод низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской дифракции в области малых углов, ПЭМ, ИК-спектроскопия, УФДО.

### **Прогнозируемый результат проекта**

В итоге планируется получить гетерогенный катализатор, обладающий следующими свойствами:

- высокие активность и селективность в процессах окисления органических веществ пероксидом водорода,
- устойчивость активного центра и носителя в условиях реакции,
- эффективное отделение от реакционной смеси, в том числе, с применением магнитного поля,
- оптимальные текстурные характеристики.

Предполагаемое использование разработки – получение кислородсодержащих органических соединений, являющихся важным сырьем или конечными продуктами промышленного тонкого органического синтеза.

### **Литература**

- [1]. *S.B.Yoon, J.-Y. Kim, J.H.Kim.*, J. mater chem., 2007, 17, 1758-1761
- [2]. *M.V. Barmatova, I.D. Ivanchikova, O.A. Kholdeeva, A.N. Shmakov, V.I. Zaikovski, M.S. Mel'gunov*, Catal. Lett., 127 (2009) 75 – 82.
- [3]. *M.V. Barmatova, I.D. Ivanchikova, O.A. Kholdeeva, A.N. Shmakov, V.I. Zaikovskii, M.S. Mel'gunov*, J. Mater. Chem., DOI: 10.1039/b911381a.
- [4]. *Sanderson, W. R.*, Pure and Appl. Chem., 2000, 72, 1289-1304.
- [5]. *Hoegaerts, D. H.; Sels, B. F.; De Vos, D. E.; Verpoort, F.; Jacobs, P. A.* Catal. Today 2000, 60, 209-218.



## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЦЕМЕНТНЫХ СИСТЕМ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОУГЛЕРОДНЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Ефремов С.А.<sup>1</sup>, Воробьев А.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский государственный университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

<sup>2</sup>Томский государственный архитектурно-строительный  
университет, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2

### Введение

В настоящее время два типа строительных материала определяют современный облик строительной площадки: бетон и сталь. В техническом и экономическом отношении они настолько важны, что высокоразвитые страны измеряют и сравнивают свой промышленный потенциал по объему производства этих материалов.

Исследования последних лет продемонстрировали важную роль наноструктур в различных областях науки и техники, в том числе и при создании строительных материалов нового поколения. В последнее время повышенный интерес проявляется к программам работ в области нанотехнологий создания строительных материалов, так как даже небольшие добавки наночастиц (благодаря своей особой структуре, задаваемой на наноуровне) в разы изменяют эксплуатационные свойства материалов. Предложенная тема работ отвечает общемировой тенденции по внедрению пилотных технологий, основанных на использовании наноматериалов, в качестве замены существующим более дорогостоящим традиционным технологиям. При этом разработка рецептур и технологий, использующих наночастицы, зачастую являются «пионерскими» и находится в настоящее время в начальной стадии.

### Цель проекта

Разработка новых композиционных материалов на основе цементных систем и наночастиц углерода.

В качестве объекта исследуемой системы был выбран цементный камень с различным содержанием наноуглеродных трубок. Изучено влияния добавок наночастиц углерода на механические свойства цементного камня. Показано, что в области малых концентраций добавок (менее 0.1%) наблюдается значительный прирост прочности цементного камня в контрольные сроки испытания 28-60 дней (15-20%). Отмечено, что кинетическая кривая набора прочности соответствует классической кривой набора прочности в зависимости от времени, за исключением ранних сроков твердения, при малых концентрациях добавок (0.01-0.05%), где отмечен более быстрый набор ранней прочности (1-3 сутки), по сравнению с контрольными образцами. Превышение прочности при сжатии составляет 9-27%.

На первой стадии подготавливали портландцемент путем тонкого измельчения клинкера с небольшой добавкой гипса. Клинкер представляет собой материал в виде окатанных зерен размером 3-20 мм, получаемый путем обжига до спекания (при температуре 1450°C) сырьевой смеси, состоящей из известняка и глины. Добавку (3-6%) гипса вводят для регулирования сроков схватывания портландцемента.

На втором этапе вводили наночастицы углерода, полученного различными способами и имеющие различные размеры и морфологию. При разложении углеводородов были получены нановолокна с коаксиально-конической, перистой и стопчатой морфологией. Наночастицы углерода, полученные микроволновым способом, содержали нанотрубки, фуллерены и аморфный углерод.

Третий этап - это финишная операция формирования цементного камня (затворение, гидратация) определяется параметрами среды, температурой и временем, что позволяет целенаправленно изменять эксплуатационные свойства.

Предлагаемые физико-химические и технологические подходы позволяют обеспечить значительное снижение временных и энергетических затрат при их синтезе. Реализуемые в рамках предлагаемой работы подходы, основанные на синергизме гидротермального, микроволнового и термического воздействий, являются оригинальными и не могут быть полноценно заменены другими существующими методами и поэтому полностью патентоспособны в приложении к получению различных классов наноструктурированных композиционных материалов.

### **Прогнозируемый результат проекта**

Результаты, полученные в рамках настоящей работы, могут быть использованы в различных отраслях народного хозяйства, включая химическую, автотранспортную и строительную промышленность.

К числу прогнозируемых социально-экономических эффектов от внедрения результатов данного исследования относятся: создание новых поколений микро- и наномодифицированных материалов с улучшенными потребительскими свойствами; создание новых рабочих мест для высококвалифицированных выпускников ВУЗов; разработка принципиально новых экологически чистых и энергосберегающих технологий получения широкого класса важнейших функциональных материалов.

Таким образом, в ходе выполнения проекта будут разработаны новые составы цементных систем, модифицированных нанокремнекислотными частицами, изучены их функциональные свойства, в зависимости от размера и морфологии наночастиц.



## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ОПТИМИЗАЦИИ СОСТАВА СИНТЕЗ-ГАЗА, ПОЛУЧЕННОГО ПРИ КОНВЕРСИИ ГЛИЦЕРИНА, ДЛЯ СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Зырянов А. С.

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

### Краткая аннотация

Ввиду стремительного расширения производства биодизеля - одного из альтернативных источников топлива для двигателей внутреннего сгорания, возникают проблемы утилизации побочного продукта синтеза - глицерина, цена на который существенно упала за последнее десятилетие. Одним из возможных путей утилизации глицерина выступает его переработки в метанол непосредственно на заводах по производству биодизеля. Процесс предполагается проводить в 3-и стадии: конверсия глицерина, регулировка состава газовой смеси и непосредственно синтез метанола. Данный проект посвящен разработке катализаторов регулировки состава газовой смеси – восстановления  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$  и является одним из ключевых аспектов всего процесса. В результате проведенных поисковых исследований были выбраны наиболее перспективные каталитические системы:  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Cu-Fe-Ce-Zr}$ .

Целью проекта является проведение оптимизации составов выбранных катализаторов, исследование стабильности их работы и устойчивости к действию каталитических ядов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др.), а также изучение кинетики процесса восстановления  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$ .

### Введение

Интенсификацию процессов получения топлив и химических продуктов из биомасс, рассматривают как положительную тенденцию развития современного общества. В последние годы стремительными темпами расширяется производство биодизеля – одного из видов биотоплива. Как и для любого другого крупного промышленного процесса, характерным для него является наличие побочных продуктов (глицерин), а также потребление большого количества химического сырья (метанол). В целом на производство одной тонны биодизеля тратится 100 кг метанола и выделяется такое же количество глицерина. Повышение уровня производства биодизеля привело к резкому снижению цены на «сырой» глицерин (цена на «сырой» глицерин в 1996 г. - 600\$ и уже 70\$ за тонну на настоящий момент). Во многих странах Евросоюза, а также в США и Канаде вступили в силу биодизельные программы, предписывающие постепенное внедрение биодизеля в качестве добавки к обычному дизельному топливу, следовательно, можно ожидать дальнейшего увеличения его производства в ближайшем будущем. Это ставит перед научным сообществом новые задачи по переработке глицерина. Утилизация глицерина путем его конверсии в метанол, рассматривается как наиболее приоритетный процесс, который позволит перерабатывать побочный продукт производства биодизеля, в исходное сырье синтеза.

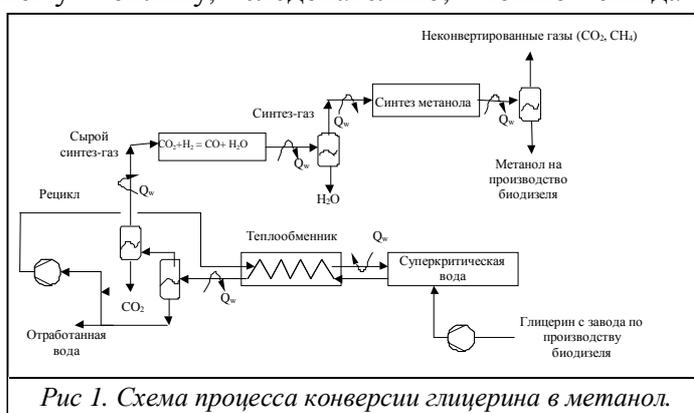


Рис. 1. Схема процесса конверсии глицерина в метанол.

### Характеристика проекта

Средняя производительность биодизельных заводов составляет 30-60 тыс. тонн биодизеля в год. При этом в качестве побочного продукта выделяется 3-6 тыс. тонн глицерина. Для

обеспечения конкурентоспособности получаемого метанола, требуется подготовить установку, обеспечивающую конверсию глицерина в метанол, по крайней мере, с выходом  $\approx 50\%$  (1500 - 3000 тонн метанола в год). Современные заводы по производству метанола отличаются гораздо большими объемами производства 850 – 1500 тыс. тонн. При этом метанол в основном получают из синтез-газа при давлении 70 атм. и температуре  $250^\circ\text{C}$  (сырье для получения синтез-газа - метан, сжиженный газ, попутные нефтяные газы, продукты газификации угля). Следует отметить, что повышение давления способствует увеличению выхода метанола, однако высокая цена компрессии газов делает предпочтительным проведение процесса при относительно низком давлении (70 атм.) с рециркуляцией неконвертированных газов.

В последнее время в научной литературе широко обсуждается технология переработки биомасс в суперкритической воде. В результате суперкритической конверсии удается получать синтез-газ при давлении 300 атм. практически не содержащий вредных примесей (каталитических ядов). Применение данной технологии при конверсии глицерина позволит избежать необходимости компрессии и рециркуляции газов, а также дорогостоящих процессов очистки и получить метанол с высоким выходом за один проход.

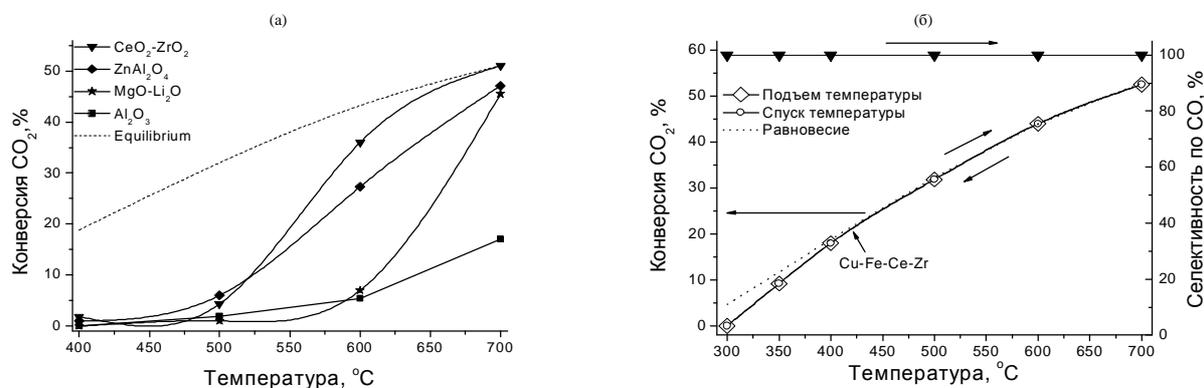


Рис. 2 Конверсия  $\text{CO}_2$  на катализаторах: (а) -  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  в сравнении с  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgO-Li}_2\text{O}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от температуры; (б) -  $\text{Cu-Fe-Ce-Zr}$  при спуске и подъеме температуры. Состав исходной газовой смеси, об. %:  $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}=5/30/60/5$ ,  $P=1\text{ атм.}$ ,  $GHSV=10000\text{ ч}^{-1}$ .

Однако, получаемый по данной технологии конверсии глицерина, синтез-газ содержит в своем составе большое количество  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ , а также в небольшом количестве  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  в то время как для синтеза метанола требуется  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  в примерном соотношении 1:2, поэтому необходима предварительная оптимизация его состава. Регулировку состава синтез-газа планируется осуществлять за счет проведения реакции восстановления  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$  водородом газовой смеси. Данная работа посвящена разработке катализаторов этого процесса. При этом жесткие условия предполагаемого проведения реакции ( $300\text{ атм.}$ ,  $T > 600^\circ\text{C}$ ) задают определенные требования к катализатору. При моделировании равновесного состава смеси удалось установить, что в условиях повышенного давления  $\text{CH}_4$  и др. углеводороды являются наиболее термодинамически стабильными продуктами, поэтому для увеличения селективности выхода целевого продукта  $\text{CO}$  требовалось подобрать активный компонент, который не проявляет активности в реакции метанирования. На основании этих данных а также данных научной литературы было приготовлено и испытано в реакции восстановления  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$  водородом более 20 катализаторов. По результатам проведенной поисковой работы удалось выделить 2-е наиболее перспективные каталитические системы:  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Cu-Fe-Ce-Zr}$  (рис. 2). Эти катализаторы продемонстрировали высокую активность и селективность в целевой реакции. На разработанный состав катализатора  $\text{Cu-Fe-Ce-Zr}$ , способ его приготовления, а также способ проведения реакции подана заявка на патент Российской Федерации. В ходе работы над проектом планируется подготовить катализатор для эксплуатации в промышленной установке: провести оптимизацию его состава, исследовать стабильность работы катализатора и устойчивость к действию каталитических

ядов, а также изучить кинетику процесса восстановления  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$ , что в последствии позволит проводить моделирование реакции в промышленных реакторах.

### **Прогнозируемый результат проекта**

Предлагаемая схема проведения процесса конверсии глицерина в метанол, может быть востребована на большинстве существующих заводах по производству биодизеля (ACCIONA, Neste Oil, Petrobras, Grays Harbor и др). На конец 2008 года в США, Европе и Канаде работали 370 заводов суммарной производственной мощностью 23.5 млн. тонн биодизеля в год.



По завершении основных этапов работы в 2010 планируется подготовить и загрузить пробную партию катализатора восстановления  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$  в реактор, который в качестве одного из компонентов технологической схемы получения метанола из глицерина установят на действующий завод по производству биодизеля компании ACCIONA в городе Наварра в Испании.

Предварительная оценка себестоимости производства катализатора восстановления  $\text{CO}_2$  в  $\text{CO}$  - 2500 р. за 1 кг. Объем загрузки катализатора в реактор 200 – 400 кг.



## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ БИНАРНЫХ ОКСИДОВ $VO_x/MgO$ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МЕМБРАННЫХ ПОКРЫТИЙ

Ильина Е. В.

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

### Краткая аннотация

Проект посвящен оптимизации аэрогельного метода приготовления нанокристаллических катализаторов  $VO_x/MgO$  для получения пропилена окислительным дегидрированием. Планируется изучить состояние и распределение ванадия в образцах, определить характер внедрения ванадия в структуру оксида магния, а также исследовать особенности поведения аэрогельных образцов в реакции окислительного дегидрирования пропана. Будет приготовлена и испытана серия опытных мембранных катализаторов с использованием аэрогельных составов в качестве каталитически-активного слоя.

### Введение

Синтез новых наноструктурированных материалов и катализаторов из неорганических веществ является перспективным направлением в современной химической науке. Отдельного внимания заслуживает возможность применения  $VO_x/MgO$  систем в качестве катализатора для получения пропилена путем окислительного дегидрирования пропана (ОДП). Наиболее простым и распространенным способом синтеза  $VO_x/MgO$  систем является метод пропитки. Однако, при увеличении концентрации ванадия удельная поверхность образцов, синтезированных этим методом, заметно снижается [1], что значительно ухудшает выход целевого продукта.

Данная реакция пока не реализована в промышленных условиях и выступает в качестве альтернативного способа получения пропилена. Данный маршрут реакции позволяет избежать малых значений констант равновесия и снять термодинамические ограничения. С другой стороны, образующийся в окислительном дегидрировании пропилен еще более подвержен дальнейшему окислению до оксида и диоксида углерода, что приводит к значительному снижению его выхода.

Одним из эффективных способов повышения селективности реакции ОДП является использование мембранных реакторов [2], выполняющих функцию регулятора концентрации кислорода, подводимого к неподвижной подложке катализатора. Данный подход позволяет резко повысить селективность и, соответственно, выход продукта за счет минимизирования вклада побочных процессов глубокого окисления пропилена. Нанесение каталитического слоя на мембрану позволяет совместить возможности катализатора и распределительную функцию мембраны.

### Характеристика проекта.

Нами была впервые использована аэрогельная методика для получения бинарных оксидов  $VO_x/MgO$ , которая включала в себя совместный гидролиз V- и Mg-органических предшественников с последующей сушкой в сверхкритических условиях. Разработанный метод позволяет получать аэрогельные гидроксиды  $VMg(OH)_x$  с удельной поверхностью порядка 1100-1200 м<sup>2</sup>/г, что является максимальной величиной, полученной для данной оксидной системы.

В ходе работы предполагается исследовать влияние параметров автоклавной сушки (давления, конечной температуры и скорости нагрева) на текстурные характеристики аэрогелей с целью оптимизации методики и её возможного упрощения для дальнейших разработок. Ранее было установлено, что способ дегидратации в вакууме, успешно

применяющийся для аэрогельных оксидов магния [3], приводит к резкому падению удельной поверхности катализаторов ниже  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ . Таким образом, в работе планируется разработать альтернативный и менее трудоёмкий способ дегидратации аэрогельных гидроксидов  $\text{VMg}(\text{OH})_x$  для получения оксидной формы катализаторов  $\text{VO}_x/\text{MgO}$ .

Важной задачей проекта представляется определение структуры активных центров аэрогельных катализаторов, обеспечивающих высокую селективность протекания реакции. Для этого планируется изучить морфологию и структуру синтезируемых образцов, а также исследовать распределение ванадия в них и определить характер внедрения ванадия в кристаллическую решетку оксида магния.

В настоящий момент установлено, что аэрогельные образцы  $\text{VO}_x/\text{MgO}$  показывают наилучшие результаты в реакции ОДП среди всех предложенных в литературе систем. В то же время, активность аэрогельных катализаторов сопоставима с результатами, полученными при использовании каталитически активных мембранных систем. Предлагаемый нами подход позволит, как мы надеемся, значительно увеличить селективность и выход пропилена в реакции ОДП при совместном использовании достоинств наноструктурированных оксидных катализаторов и возможностей мембранных технологий. В результате выполнения проекта будет разработан способ нанесения на мембраны каталитически активного слоя, представляющего собой наноструктурированную оксидную систему  $\text{VO}_x/\text{MgO}$ .

### **Прогнозируемые результаты проекта.**

Реализация проекта позволит добиться принципиально новых результатов в области исследования наноразмерных объектов. Планируется:

1. Оптимизировать метод синтеза нанокристаллических образцов  $\text{VMg}(\text{OH})_x$  и  $\text{VO}_x/\text{MgO}$  с высокой удельной поверхностью и в широком диапазоне концентраций ванадия;
2. Изучить каталитические свойства полученных образцов в модельной реакции окислительного дегидрирования пропана в сравнении с образцами, приготовленным традиционным методом пропитки;
3. Объяснить уникальные свойства нанокристаллических  $\text{VO}_x/\text{MgO}$ , исследовав морфологию и структуру активных центров с использованием современных физических методов;
4. Разработать методику нанесения активного слоя на поверхность мембран с использованием аэрогелевого способа и испытать активность опытных образцов.

Одним из доводов практической реализуемости и успешности проекта является отличная приборная оснащенность и наличие уникальных методов анализа в Институте катализа СО РАН, на базе которого планируется выполнение проекта.

Основными потребителями результатов разработки могут являться инвесторы, продвигающие новые технологии в производство, а также предприятия химической промышленности, использующие пропилен в качестве сырья.

### **Литература**

- [1]. Balderas-Tapia L., Hernandez-Perez I., Schacht P, Cordova I.R., Aguilar-Rios G.G. Influence of reducibility of vanadium–magnesium mixed oxides on the oxidative dehydrogenation of propane // *Catalysis Today*. 2005. N107-108. P. 371-376.
- [2]. Alfonso M.J., Menendez M., Santamaria J. Vanadium-based catalytic membrane reactors for the oxidative Dehydrogenation of propane // *Catalysis Today*. 2000. N56 P 247–252.
- [3]. Utamapanya S., Klabunde K. J., Schlup J. R. Nanoscale Metal Oxide Particles/Clusters as Chemical Reagents. Synthesis and Properties of Ultrahigh Surface Area Magnesium Hydroxide and Magnesium Oxide // *Chemistry of Materials*. 1991. N 3. P. 175-181.



## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ

Иост К. Н.

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

### Краткая аннотация

Данный проект направлен на разработку катализатора жидкофазного селективного гидрирования ацетилен, получаемого в окислительном пиролизе метана, в этилен. Объектом разработки является углеродный носитель, оптимизирование структурных характеристик которого под данный процесс позволит повысить активность и селективность нанесённого палладиевого катализатора и достичь коммерческой рентабельности и привлекательности.

В основу синтеза катализатора положены: 1) модифицирование мезопористого углеродного композита – Сибунита наноразмерным  $\text{SiO}_2$ ; 2) модифицирование Сибунита металлами подгруппы Fe и синтез нанонитей волокнистого углерода в его порах; 3) синтез катализаторов на основе полученных носителей и испытание их в реакции селективного гидрирования ацетилен в этилен.

Итоговым результатом должно быть создание катализатора, превосходящего лучшие аналоги [1] по активности и селективности ведения процесса гидрирования ацетилен.

### Введение

В последние годы все большую долю сырья в нефтехимической промышленности занимают попутные газы нефтяных месторождений. Природный и попутный газ, преимущественно используются, после сепарации и очистки, как топливо. Для химической отрасли промышленности это - источник сырья для получения ацетилен, этилена, водорода, сажи, различных пластмасс, уксусной кислоты, красителей, медикаментов и других продуктов.

Однако многие нефтяные компании считают нерентабельной утилизацию попутного газа нефтяных месторождений. Ежегодно в мире сжигается в факелах около 100 млрд. м<sup>3</sup> газа, что составляет примерно 3 % мировой валовой добычи природного газа (по данным ООО "Геоинформмарк").

Существует несколько направлений каталитической переработки природного и попутного газа. Один из них – окислительный пиролиз. При температурах выше 1000<sup>0</sup>С может быть получено в зависимости от условий от 3 до 10 и более объёмных процентов ацетилен в отходящем газе [2, 3]. Далее, из ацетилен путём его гидрирования может быть получен этилен – ценнейшее сырьё для нефтехимии.

Процесс селективного гидрирования ацетилен проводят преимущественно на катализаторах, содержащих палладий на носителях  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и на углеродных материалах. Один из вариантов гидрирования предусматривает ведение процесса в жидкой фазе, что позволяет при высокой экзотермичности процесса гидрирования улучшить теплоотвод с поверхности катализатора.

Для ведения жидкофазного процесса носитель катализатора должен обеспечить диффузию реагентов и продуктов реакции в растворе в порах катализатора, что можно оптимизировать используя носитель с бимодальным распределением пор, т. е. носитель, обладающий микропорами с развитой поверхностью, в которых располагается активный компонент – палладий, и транспортными мезо- и макропорами, облегчающими доставку реагентов к активным центрам катализатора.

В настоящее время в различных областях промышленности широко используется в качестве адсорбента и носителя для катализаторов материал – Сибунит. Это мезопористый гидрофобный углеродный композиционный материал [4], сочетает в себе свойства графита

(химическая стабильность и электропроводность) и активных углей (высокая удельная поверхность и адсорбционная емкость). По сравнению с активными углями Сибунит характеризуется высоким объемом мезопор, узким распределением пор по размерам, высокой механической прочностью, химической и термической устойчивостью, а также высокой чистотой [5].

В нашей лаборатории отработана методика получения и приготовлены нанесённые палладиевые катализаторы на Сибуните и оксиде алюминия, на которых исследованы закономерности селективного гидрирования ацетилена в этилен. В оптимальных условиях (2% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 90% H<sub>2</sub>, 2% CO, 90<sup>0</sup>C) селективность гидрирования ацетилена в этилен до 89.6±1.5%, с учетом расходования C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> на гидроолигомеризацию, при высокой конверсии ацетилена, равной 95.8 ± 1.3%.

Пути совершенствования катализатора, наряду с модифицированием активного компонента, мы видим в получении пористой структуры носителя с бимодальным распределением пор.

Мы предлагаем 2 подхода к модификации Сибунита. Первый подход заключается в формировании слоя микропористого SiO<sub>2</sub> в мезопорах Сибунита. Введение оксида кремния позволит повысить адсорбционную емкость по палладию и регулировать в зависимости от количества введённого SiO<sub>2</sub> дисперсность палладия в катализаторе. При этом можно будет регулировать активность и селективность реакции гидрирования ацетилена в этилен, так как данная реакция является структурно чувствительной.

Второй подход заключается в выращивании наноглерода на металлах подгруппы железа, предварительно адсорбированных в мезо- и макропорах Сибунита. В этом случае мы также получаем бидисперсный носитель, в котором мезопоры Сибунита играют роль транспортных пор, а предшественник активного компонента, в основном, сорбируется на образующемся наноглеродном материале.

### **Характеристика проекта**

Разработка Pd-содержащего катализатора для селективного гидрирования на основе модифицированного Сибунита в рамках данного проекта включает 3 основных этапа. На первом этапе - приготовление ряда образцов углеродного носителя с развитой поверхностью на основе Сибунита, модифицированного наноразмерным SiO<sub>2</sub> (0,5 - 10% масс), отличающегося повышенной способностью адсорбировать ионы палладия. На втором этапе - синтез ряда образцов углеродного носителя с развитой поверхностью, полученных путём выращивания углеродных волокон в мезопорах Сибунита в процессе каталитического пиролиза органических соединений (этилен, ацетилен, этанол) на предварительно нанесённых металлах подгруппы железа. На третьем этапе - синтез нанесённых палладиевых катализаторов и их испытание в реакции селективного гидрирования ацетилена в этилен, определение лучшего образца, составление прописей синтеза и наработка лабораторной и пилотной партий (10 и 100 г.).

Для синтезированных носителей и катализаторов будут определены текстурные характеристики, адсорбционная емкость по активному компоненту, активность и селективность в реакции гидрирования ацетилена в этилен. Состояние активного компонента в лучших образцах катализаторов будет изучено физическими методами: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенфотозлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).

### **Прогнозируемый результат**

Положительным результатом данного проекта будет создание катализатора, позволяющего достичь следующего уровня: X =99% , S =98% , Y =97.5% при сопоставимых временах контакта, согласно [1] (где достигнуты: X =99.5%, S =95%, Y =94%).

## Литература

- [1]. Pat. 0021638 A1, US C1. 585/259. (2007)
- [2]. Миллер С. А. Ацетилен и его свойства, получение и применение. М.: Химия, 1969. – 680 с.
- [3]. Brophy J.H., Manning R. P. //European Patent №0178853, A2 В 3 (1985)
- [4]. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск – 1995 г.
- [5]. Лихолобов В.А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе. // Соросовский образовательный журнал, №5, 1997 г.



## РАЗРАБОТКА ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Казаков М. О.

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

### Краткая аннотация

На современном этапе развития каталитических технологий производства экологически чистых топлив принципиально важной задачей является создание и развитие процессов удаления бензола, как из прямогонных бензинов, так и, прежде всего, из бензинов риформинга. Эффективным способом удаления бензола считается его гидроизомеризация, в ходе которой происходит гидрирование бензола и изомеризация образующегося циклогексана в метилциклопентан. Для проведения реакций гидроизомеризации необходим бифункциональный катализатор, который должен иметь развитые гидрирующие свойства для превращения аренов и кислотные свойства для изомеризации циклоалканов и алканов.

Цель проекта – разработка промышленной версии катализатора гидроизомеризации на основе системы  $\text{Pt}/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , отличающегося повышенной активностью и селективностью своего действия по сравнению с известными аналогами за счет оптимизированного соотношения гидрирующих и кислотных свойств.

Поскольку ранее создан значительный экспериментальный задел по установлению необходимого химического состава и способа приготовления катализатора, показателей его физико-химических и эксплуатационных свойств на лабораторном уровне в рамках проекта предполагается сконцентрироваться на решении задач, направленных на подготовку промышленного производства катализатора и внедрения его в практику отечественных нефтеперерабатывающих предприятий. Для этого необходимо провести:

- отработку процедур получения катализатора гидроизомеризации в гранулированном виде на опытном и опытно-промышленном уровне;
- разработку проекта технологического регламента на получение катализатора гидроизомеризации;
- пилотные испытания опытных и опытно-промышленных образцов катализатора, определение параметров и показателей работы промышленной установки гидроизомеризации.

### Введение

В связи с ужесточением требований к содержанию бензола в составе товарных бензиновых топлив общим недостатком технологий традиционного каталитического

риформинга прямогонных бензиновых фракций можно считать высокое содержание бензола в целевом продукте – риформинг-бензине, которое в зависимости от сырья и условий проведения процесса может достигать 4-6 мас.%. Учитывая то, что в бензиновом фонде отечественных нефтеперерабатывающих предприятий доля риформинг-бензина составляет не менее 40 мас.% получение экологически чистых топлив, содержащих не более 1 об.% бензола, невозможно за счет компаундирования риформинг-бензина с другими компонентами. Поэтому в настоящее время принципиально важной задачей является создание и развитие процессов удаления бензола, как из прямогонных бензинов, так и, прежде всего, из бензинов риформинга. Одним из способов удаления бензола может выступать процесс гидроизомеризация бензолсодержащих фракций (легкой фракции риформинг-бензина), в основном состоящих из углеводородов  $C_5-C_7$  и включающих до 30 мас.% бензола. В ходе этого процесса последовательно протекают реакции гидрирования бензола и изомеризации образующегося циклогексана в метилциклопентан. В этом случае при практически полной степени превращения бензола удается избежать потерь октанового числа жидких продуктов гидроизомеризации и даже обеспечивать его повышение по сравнению с исходной бензолсодержащей фракцией.

Для эффективного проведения процессов гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций необходимо создание бифункционального катализатора, одновременно имеющего как развитые гидрирующие (металлические) свойства для превращения аренов в циклоалканы, так и кислотные свойства для селективной изомеризации циклоалканов и алканов.

### Характеристика проекта

Автор предлагаемого проекта имеет значительный экспериментальный задел в данной области исследований. На данный момент с применением современных физико-химических методов исследования (ДСК, РФА, ПЭМВР, низкотемпературная адсорбция азота, ИК-спектроскопия, в том числе зондовая, ТПВ, хемосорбция водорода), а также с помощью каталитических испытаний в гидроизомеризации модельных алкан-ареновых смесей изучено влияние модифицирующей добавки оксида алюминия на фазовое состояние, текстурные и кислотные характеристики, состояние металлического компонента, а также на активность и селективность катализатора гидроизомеризации. На основе полученных данных установлены химический состав и способ приготовления системы  $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$ , обеспечивающие оптимальное соотношение гидрирующих (металлических) и кислотных свойств для проведения процессов гидроизомеризации.

Согласно данным ИКС адсорбированного СО и пиридина при введении оксида алюминия происходит снижение количества БКЦ и ЛКЦ на поверхности катализатора, что связано с более низкой собственной кислотностью  $Al_2O_3$  по сравнению с  $SO_4^{2-}-ZrO_2$ . Снижение кислотности приводит к увеличению селективности реакций изомеризации. При увеличении содержания оксида алюминия возрастает гидрирующая активность катализатора, что может быть связано с увеличением доли частиц платины, расположенных на поверхности оксида алюминия и не отравленных соединениями серы. Оптимальным для гидроизомеризации бензолсодержащих фракций соотношением кислотных и гидрирующих свойств обладает образец, содержащий 68 мас.%  $Al_2O_3$ . В ходе исследовательских испытаний данного катализатора в гидроизомеризации легкой фракции риформинг-бензина изучено влияние основных параметров на показатели процесса.

Для разработки эффективного катализатора гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций планируется:

- отработка основных стадий получения катализатора  $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$  в гранулированном виде на опытной установке. На основании полученных данных будет подготовлена технологическая пропись приготовления катализатора;
- отработка основных стадий получения катализатора  $Pt/SO_4^{2-}-ZrO_2-Al_2O_3$  в гранулированном виде на опытно-промышленном уровне с использованием

оборудования Отдела экспериментальных технологий адсорбентов и катализаторов ИППУ СО РАН;

- разработка на основании полученных данных проекта технологического регламента на производство катализатора гидроизомеризации;
- проведение пилотных испытаний полученных на опытном и опытно-промышленном уровне образцов катализатора в гидроизомеризации легкой фракции риформинг-бензина;
- определение параметров и показателей работы промышленной установки гидроизомеризации легкой фракции риформинг-бензина мощностью 200 тыс. тонн в год;
- оформление заявки на патентование катализатора гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций.

#### **Прогнозируемый результат проекта**

В результате выполнения проекта будет разработан проект технологического регламента на получение катализатора гидроизомеризации и подготовлены исходные данные для проектирования промышленной установки гидроизомеризации легкой фракции риформинг-бензина. Внедрение процесса гидроизомеризации существенно расширит возможности Российских нефтеперерабатывающих предприятий по производству современных экологически чистых марок бензинов. Экономический эффект от внедрения данного процесса связан с увеличением объема производства экологически чистых бензинов на 40-60%, рыночная стоимость которых выше на 10-15%.



## **РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ ТЕРМОСТОЙКОСТЬЮ И ПРОГНОЗИРУЕМЫМ КОМПЛЕКСОМ ФИЗИКО- МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

Корабельников Д. В.  
Бийский Технологический Институт  
659305 г. Бийск, ул. Трофимова д. 27

### **Цель проекта**

Изучение модифицирующего влияния добавок полиметилентриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты на термостойкость и физико-механические характеристики фрикционных композиционных материалов на основе каучуков и стеклопластиков.

### **Основные задачи проекта**

1. Изучение и установление механизма взаимодействия борсодержащего полимера с эпоксидной смолой, а также с серной системой вулканизации;
2. Изучение модифицирующего влияния полиметилентриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты на термомеханические и физико-механические свойства фрикционных материалов и эпоксидных композитов.

Разработка термостойких полимеров и композитов в настоящее время относится к одному из приоритетных направлений развития науки и техники – «Новые материалы и химические технологии». Решение проблемы улучшения физико-механических свойств материалов на основе непредельных каучуков (в частности фрикционных материалов), а также эпоксидных композитов приводит к поиску материалов, удовлетворяющих современным тенденциям развития науки и техники. Для решения возможны, по крайней мере, два подхода: создание принципиально новых, либо модификация известных материалов, например, введением в крупнотоннажные полимеры добавок, меняющих их свойства. Экономическая целесообразность второго способа очевидна, поскольку его реализация не требует больших капитальных вложений. В связи с этим создание модификаторов для придания материалам повышенной термостойкости и обеспечивающих не только сохранение, но и увеличения физико-механических характеристик, является актуальной задачей.

В настоящем проекте впервые предложено использовать в качестве модифицирующей добавки полиметилентриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты. Фундаментальным аспектом работы является исследование механизма взаимодействия ранее не описанного в литературе термостойкого борсодержащего полимера с эпоксидной смолой и с серной системой вулканизации. Кроме того, показано увеличение прочности модельных композиций на основе непредельных каучуков (СКИ и СКД) и волластонита.

Ранее на кафедре ХТВМС Бийского технологического института был синтезирован ряд термостойких полимеров относящихся к классам полиэфиров и полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты [1]. На примере полиметилен-п-трифенилового эфира борной кислоты было показано значительное увеличение прочности фрикционных и эпоксидных композитов. Предварительные исследования механизмов взаимодействия отмеченных полимеров на основе фенолов и борной кислоты с серной и смоляной (эпоксидной) системами отверждения показали, что при взаимодействии полимера с серой происходит образование поперечных связей в о-положения фенильных фрагментов полимера через мостики серы или с раскрытием эпоксидного цикла. В обоих случаях наблюдается образование трехмерной сетки, что указывает на отверждение полимеров.

Полученные результаты объясняют эффект модификации фрикционных и эпоксидных композитов, в частности увеличение прочности последних. При этом не исключено

образование взаимопроникающих сеток.

Величина эффекта модификации напрямую зависит от содержания гель-фракции при отверждении полимера отмеченными выше системами. В связи с этим при изучении всего ряда синтезированных в работе [1] полимеров было установлено, что одним из перспективных модификаторов для отмеченных композитов на ряду с изученным полиметилеи-*n*-трифениловым эфиром также является полиметилентриэфир бисфенола А, фенола и борной кислоты. Об этом свидетельствуют данные, приведенные на рисунке.

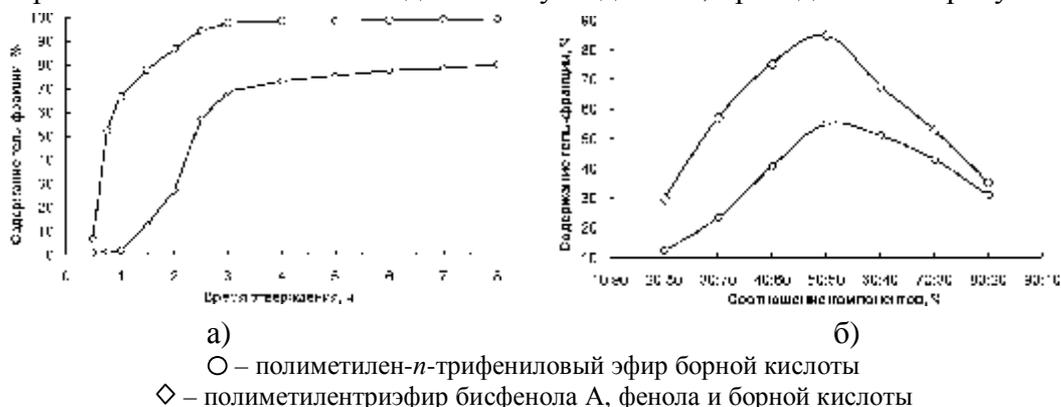


Рисунок 1 – Содержание гель-фракции: а) в зависимости от времени отверждения серной системой при температуре 190 °С, б) в зависимости от соотношения полимер : смола при отверждении эпоксидной смолой при температуре 150 °С в течение 1 ч

Из данных рисунка видно, что предельное содержание гель-фракции полиметилеи-*n*-трифенилового эфира борной кислоты составляет 100 % и достигается при 3 часах отверждения, при этом содержание гель-фракции в случае полиметилентриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты при этом же времени отверждения достигает лишь 70 %. Однако последний полимер отличается лучшей совместимостью с фрикционной композицией, вследствие большего сродства полимера с каучуками, что позволяет увеличить содержание полимера при модификации без потери однородности композиционного материала. При отверждении эпоксидной смолой наоборот максимальное содержание гель-фракции порядка 90 % достигается при 1 часе и соотношении полимер : отвердитель 1:1 для полиметилентриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты, тогда как при этих же параметрах для полиметилеи-*n*-трифенилового эфира борной кислоты содержание гель-фракции составляет порядка 55 %.

При этом, важно отметить, что при модификации стеклопластиковой арматуры добавкой полиметилеи-*n*-трифенилового эфира борной кислоты в количестве 0,75 % масс. изгибная прочность стержня увеличивается приблизительно на 20 % [2]. При модификации фрикционных композиций для полиметилеи-*n*-трифенилового эфира борной кислоты максимальный эффект достигается при 90 минутах отверждения, изгибная прочность возрастает с 25 МПа (контроль) до 60 МПа (7,5 % масс.). Для полиметилентриэфира бисфенола А, фенола и борной кислоты максимальный эффект также достигается при 90 минутах отверждения, изгибная прочность возрастает с 25 МПа (контроль) до 65 МПа (7,5 % масс.). Таким образом, за счет изменения количества модификатора можно регулировать свойства композита.

Рынок сбыта полимерных композиционных материалов в настоящее время чрезвычайно широк. Это связано с необходимостью использования материалов способных в течение определенного времени сохранять высокую прочность при воздействии температур (более 200 °С). Стоимость композитов значительно ниже аналогичных материалов на основе металлов и их сплавов. За счет сохранения основной технологии производства, т.е. использования модификаторов, а также дешевизны материалов для синтеза борсодержащих полимеров можно ожидать значительный экономический эффект для производства стеклопластиков и тормозных накладок.

## Литература

[1]. Ленский, М.А. Полиэфиры и полиметилэфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства, применение: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 02.00.06 / Ленский Максим Александрович. – Бийск, 2007. – 20 с.

[2]. Туисов, А.Г. Повышение прочности стеклопластиков конструкционного назначения модификацией эпоксиангидридного связующего добавкой борполимера: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: 05.02.01 / Туисов Алексей Генадьевич. – Барнаул, 2009. – 19 с.



## РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Корнева О. В.

*Бийский технологический институт  
659305, г. Бийск ул. Трофимова 27*

### Цель проекта

Создание рецептуры термостойких лаков, красок и теплоизоляционных материалов на основе борсодержащих полимеров.

### Основные задачи исследования:

1. Изучение термических характеристик борсодержащих полимеров (механизм термической деструкции) и их поведения при повышенных (более 200°C) температурах.
2. Исследование влияния содержания полимеров в модифицируемом композиционном материале с целью достижения оптимальных огнезащитных (теплоизоляционных) свойств.
3. Разработка технологии получения огнезащитных покрытий и теплоизоляции для широкого использования в различных отраслях промышленности.

Термостойкие полиэфиры и полиметилэфиры борной кислоты в последние годы являются предметом активных исследований. Практическая значимость таких полимеров обуславливается их высокой адгезией к стеклу, дереву и металлам, а также необходимостью сохранения высоких прочностных характеристик материалов различного назначения при повышенных (более 200°C) температурах.

В настоящее время в связи с возрастающими требованиями к изоляционным материалам повышенное внимание уделяется качеству термостойких покрытий. При использовании покрытия на основе борсодержащих полимеров возможно регулирование температуры поверхности аппарата и ее поддержание, на уровне, рекомендуемом Ростехнадзором (не выше 50°C). Применение таких материалов приводит к снижению теплотерь в окружающую среду. В частности это касается крышек аппаратов и фланцев где невозможно

использование оберточных теплоизоляционных материалов, например, асбеста. Основным требованием к изоляционным материалам является отсутствие выделения токсичных веществ в рабочую зону.

Отмеченное выше обуславливает острую необходимость создания универсальной термостойкой основы для композиционных материалов, обеспечивающей требуемые характеристики.

Термические характеристики полимеров определяют возможные диапазоны эксплуатации изделий на их основе. Знание этих характеристик позволяет использовать полимеры в качестве связующих для композиционных материалов в определенных температурных интервалах.

Ранее на кафедре ХТ ВМС Бийского технологического института был синтезирован ряд полимеров относящихся к классам полиэфиров и полиметиленаэфиров фенолов и борной кислоты. Синтезированные полимеры ранее не были описаны в литературе. В связи с этим является интересным изучение их поведения при повышении температуры, как в токе инертного газа, так и при термоокислении, поскольку наличие в их структуре атома бора позволяет сделать предположение о высокой термостойкости данных соединений.

В качестве параметров термостойкости и термоокисления в работе рассматривались:

• степень превращения полимера до наступления высокоскоростной стадии (от  $T_n$  до  $300^\circ\text{C}$ );

• степень превращения при температуре от  $300$  до  $600^\circ\text{C}$ ;

• остаточная масса образца при его прогреве от  $600$  до  $T_k$   $^\circ\text{C}$ .

Наиболее удобным и достаточно информативным методом исследования термических свойств полимеров является дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА), который позволяет не только определить степень деструкции полимеров при различных температурах, но и оценить характер этого процесса.

Деструкция всех исследованных полимеров, как в токе сухого азота, так и в окислительной среде является многостадийной. На дериватограммах полимеров, как правило, наблюдается одна высокоскоростная стадия, сопровождающаяся наибольшей потерей массы образца, а также несколько стадий, протекающих с более низкими скоростями и сравнительно невысокими степенями деструкции.

Термодеструкция всех исследованных полимеров происходит без каких-либо тепловых эффектов. Отсутствие тепловых эффектов при разложении является важным преимуществом теплоизоляционных материалов, поскольку в процессе высокотемпературной эксплуатации изделий на их основе не будет возникать градиента температуры в массе композита, что исключает появление концентраторов напряжений в изделии вследствие местного перепада температур.

В отличие от термодеструкции термоокисление некоторых полимеров сопровождается незначительным выделением тепла.

На начальных (до  $300^\circ\text{C}$ ) стадиях термодеструкции более устойчивыми к тепловому воздействию являются полиметиленаэфирные структуры по сравнению с соответствующими полиэфирными, тогда как при прогреве свыше  $600^\circ\text{C}$  значительного различия в термостойкости полиэфиров и полиметиленаэфиров не наблюдается. При этом триэфирные структуры термически более устойчивы, чем соответствующие им диэфирные.

В окислительной среде до  $300^\circ\text{C}$  полиметиленаэфирные структуры более устойчивы, чем соответствующие полиэфирные, тогда как при прогреве свыше  $600^\circ\text{C}$  наблюдаются существенные различия в термостойкости полиэфиров и полиметиленаэфиров, последние менее устойчивы к воздействию атмосферного воздуха.

По выбранным параметрам термической стойкости все исследованные в работе полимеры можно отнести к классу термостойких соединений, о чем свидетельствует не только отсутствие тепловых эффектов при разложении, но и достаточно высокие значения остаточных масс полимеров при различной температуре.

В результате исследований установлено, что наличие метиленовой группы в структуре элементарного звена полимера обуславливает его термостойкость, т.е. при термодеструкции метиленовая группа приводит к увеличению стабильности полимера, тогда как в окислительной среде имеет место обратный процесс.

На настоящем этапе работы ведется разработка рецептур конкретных теплоизоляционных материалов. Вместе с тем на этапе планирования разработки с точки зрения повышения экономической эффективности производства данных видов продукции, можно ожидать снижение затрат на производство связующих для термостойких материалов при переходе от кремнийорганических к борорганическим соединениям. Поскольку цена на продукты, полученные синтетическим путем тем выше, чем выше стоимость сырья, класс опасности используемых реактивов, время синтеза, количество стадий синтеза и т.д.

При синтезе боорганических полимеров не требуется сложных и дорогостоящих компонентов. Реагентами для производства являются фенол, борная кислота и параформальдегид – крупнотоннажные, относительно недорогие компоненты. Сам синтез прост и не требует сложного аппаратного оформления.

Все выше отмеченное позволяет прогнозировать снижение затрат на производство термостойких материалов создаваемых на основе борорганических соединений по сравнению с другими материалами



## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГЛИОКСАЛЯ

Крейкер А. А.  
ГОУ ВПО «Томский государственный университет»  
634050, г.Томск, пр. Ленина, 36

### Краткая аннотация

Целью проекта является создание технологии получения кристаллического глиоксаля – важного субстрата для производства фармацевтических препаратов и специальных веществ. В проекте будут решены задачи по разработке новых способов очистки и концентрирования глиоксаля, производимого на опытно-промышленной установке в г.Томске. Будет проведен комплекс исследований по разработке способов удаления из растворов глиоксаля воды, примесей спиртов, альдегидов и кислот, а также катионов металлов.

### Введение

В 2009 году в Томске построена опытно-промышленная установка синтеза глиоксаля парофазным окислением этиленгликоля, производительностью 120 кг/час. Установка позволяет получать глиоксаль удовлетворительного качества для нужд лесоперерабатывающей, клеевой, кожевенной и лакокрасочной отраслей промышленности. Содержание основного вещества в продукте после контакта с катализатором составляет 35 – 37 %, при остаточном количестве этиленгликоля 2 – 4 %, кислот 0.5 – 1.0 %, других альдегидов 2 – 5 % (масс.).

Для использования данного продукта в синтезе стратегических материалов (лекарственных средств, бризантных материалов и др.) требуется дополнительная очистка и концентрирование глиоксаля. Согласно патентным данным, зарубежные производители глиоксаля используют различные способы очистки: ректификацию, экстракцию, ионный обмен и др. Однако эти данные разнятся и зачастую не содержат полной информации, что связано со стратегической ценностью глиоксаля.

Поликристаллический глиоксаль представляет собой гидрат  $C_6H_6O_6 \cdot 2H_2O$ , легко растворяющийся в теплой воде. Он более удобен в транспортировке и хранении. Его широко используют в синтезе бризантных веществ, а также в качестве субстрата для фармацевтических препаратов (имидазолы, гликолурил и др.), компонента лаков и др. Высокая реакционная способность глиоксаля и сопутствующих ему примесей обуславливает сложность выделения вещества в чистом виде, в связи с чем актуальны исследования, направленные на разработку методов получения кристаллического продукта.

Целью настоящего проекта является разработка комплексной технологии, обеспечивающей очистку и концентрирование глиоксаля до уровня содержания примесей не более 1 %.

### Характеристика проекта

При разработке технологической схемы установки очистки и концентрирования глиоксаля будет учитываться необходимость ее согласования с действующей опытной установкой синтеза глиоксаля в г.Томске.

Технология получения кристаллического глиоксаля будет включать в себя стадии очистки глиоксаля от катионов металлов и органических примесей, а также стадию удаления воды и кристаллизации продукта в виде  $C_6H_6O_6 \cdot 2H_2O$ . В проекте будут исследованы следующие методы очистки и концентрирования: **ионный обмен** (будут подобраны ионообменные смолы для удаления катионов металлов и органических кислот), **метод обратного осмоса** (будет исследован процесс очистки глиоксаля на установке обратного осмоса со специальными мембранами для удаления молекул с массой более 100 а.е.м.), **экстракция** (в

качестве экстрагирующих фаз будут исследованы бензиловый спирт, диэтиловый эфир, гексан, хлороформ и др.), **азеотропная ректификация** (планируется изучить возможность концентрирования растворов глиоксаля ректификацией с дополнительным компонентом, образующим азеотропную смесь с глиоксалем, водой или этиленгликолем: гексан, хлороформ, четыреххлористый углерод, бутиловый и амиловый спирты) и **химические методы**.

#### **Прогнозируемый результат проекта**

Мировой рынок глиоксаля интенсивно развивается, начиная с 80-х годов прошлого века. В 2008 году произведено более 300 000 тонн этого вещества, из которых более 10 % в виде кристаллического продукта. Стоимость кристаллического глиоксаля фармацевтической чистоты составляет более 5000 руб./кг. По нашим оценкам, потребность отечественных предприятий только фармацевтической и оборонной отраслей в кристаллическом глиоксале составляет более 3 000 тонн в год. В настоящий момент данная потребность удовлетворяется исключительно за счет импорта дорогостоящего зарубежного продукта, однако реализация данного проекта позволит в ближайшие 5-7 лет изменить сложившуюся ситуацию в пользу отечественного кристаллического глиоксаля.



## РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДИАГНОСТИКИ АКТИВНОСТИ РЕПАРАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО КОМПЛЕКСА ЧЕЛОВЕКА

Кузнецов Н. А.  
*Институт химической биологии и фундаментальной  
медицины СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева 8*

### Краткая аннотация

В процессе функционирования клеточная ДНК подвергается воздействию различных факторов, приводящих к ее повреждению. Одними из наиболее агрессивных факторов окружающей среды являются активные формы кислорода, которые индуцируют окислительные повреждения ДНК. Подобные повреждения генетического аппарата обладают цитотоксическим и мутагенным эффектом и способны приводить к развитию сердечнососудистых, нейродегенеративных и онкологических заболеваний. В ходе эволюции образовалась специализированная система защиты клетки от повреждений – система репарации ДНК.

Целью настоящего проекта является разработка нового метода диагностики активности репарационного статуса человека. В рамках представленного проекта на основе анализа данных, полученных методом остановленной струи с регистрацией изменений интенсивности флуоресценции остатков Trp в ферментах и 2-аминопурина или пирролоцитозина в ДНК, а также с использованием нескольких пар флуоресцентных красителей будет разработан метод определения активности основных ферментов репарационно-защитного комплекса человека hOgg1 и Ape1. Разработка такого метода чрезвычайно важна для определения уровня репарационной защиты людей, подверженных повышенным геномным нагрузкам (летчики и подводники, испытывающие окислительный стресс при дыхании кислородсодержащими смесями; работники и спортсмены, подверженные значительному УФ и/или радиационному облучению и др.).

### Введение

Увеличение факторов, оказывающих негативное влияние на организм человека, таких как повышающийся уровень загрязнения окружающей среды, ультрафиолетовое и ионизирующее излучение, действие токсических веществ, приводят к повреждению геномной ДНК. Окисление, алкилирование, дезаминирование, апуринизация/апириимидизация, образование разрывов цепей ДНК – это неполный спектр процессов, которые приводят к повреждению структуры ДНК. Основными продуктами окислительной модификации пуриновых оснований ДНК являются 8-оксогуанин (oxoG) и 2,6-диамино-4-окси-5-формапидопиримидиновые производные аденина (Fapy A) и гуанина (Fapy G).

Удаление остатков 8-оксогуанина из ДНК человека осуществляет фермент 8-оксогуанин-ДНК-гликозилаза hOgg1. Затем апуриновая–апириимидиновая эндонуклеаза Ape1 удаляет оставшийся сахарный фрагмент. Несмотря на то, что в настоящее время химические механизмы реакций, осуществляемых этими ферментами, установлены, все еще неизвестно, каким образом ферменты «находят» единичные повреждения ДНК среди огромного числа немодифицированных оснований. Большое значение в этих процессах должны играть взаимосогласованные конформационные превращения ферментов и ДНК.

### Характеристика проекта

Для того чтобы достичь цели работы, представленной на конкурс, необходимо провести детальное кинетическое исследование конформационных превращений ферментов и ДНК в

реакциях с участием 8-оксогуанин-ДНК-гликозилазы hOgg1 и апурин/апириимидин эндонуклеазы Ape1. Проведенное комплексное исследование позволит глубже понять механизмы белково-нуклеинового узнавания и изучить элементарные стадии перехода ферментов, взаимодействующих с ДНК, в каталитически активное состояние. Полученные данные позволят установить причины, обеспечивающие высокую специфичность и эффективность действия ферментов, установить механизмы сохранения наследственной информации в клетках живых организмов, а также внесут вклад в понимание общих принципов репарации повреждений в геномной ДНК.

В ходе работы будет использован метод предстационарной кинетики – метод остановленной струи («stopped-flow»), который позволяет минимизировать объемы и количество реагирующих веществ. В основе метода лежит быстрое, в течение  $\leq 1$  мс, смешивание взаимодействующих веществ и остановка потока реакционной смеси. Изменение концентрации веществ в ходе химической реакции будет зарегистрировано по изменению интенсивности флуоресценции раствора. Лаборатория, в которой будут проведены исследования, обладает уникальным для России микрообъемным спектрометром остановленной струи фирмы “Applied Photophysics” (Великобритания) модели SX.18MV, позволяющей регистрировать оптическое поглощение, флуоресценцию, поляризацию флуоресценции и круговой дихроизм. С помощью спектрометра остановленной струи SX18.MV будут зарегистрированы изменения спектров флуоресценции от времени в экспериментах по смешиванию ферментов с ДНК-субстратами. Это позволит получить количественные характеристики скоростей различных стадий процесса, таких как узнавание субстрата и элементарных каталитических стадий.

В качестве ДНК-субстратов будут синтезированы дуплексы, состоящие из олигонуклеотидов: СТСТCGCCTTCC (1), СТСТC(охоG)CCTTCC (2), СТСТC(dU)CCTTCC (3), СТСТC(F)CCTTCC (4) и комплементарного им GGAAGGCGAGAA (5). Дуплекс, состоящий из олигонуклеотидов (2) и (5), является специфическим субстратом для hOgg1. Дуплекс (1)/(5) – полностью ему аналогичен, но не содержит окисленных оснований; дуплексы (3)/(5) и (4)/(5) являются аналогами AP-субстрата. Нативный AP-сайт, содержащий гидроксильную группу в 1'-положении рибозы будет получен путем обработки олигонуклеотида, содержащего (dU), дезоксиуридин-ДНК гликозилазой. Такой олигонуклеотид является расщепляемым субстратом для изучения активности ферментов hOgg1 и Ape1. Цепь (4), которая содержит вместо шестого основания остаток 2-оксиметил-3-окси-тетрагидрофурана (обозначено, как F), является нерасщепляемым, т.е. «стоп»-субстратом для исследования этой активности у фермента hOgg1.

Будут синтезированы аналогичные олигонуклеотиды, содержащие рядом с поврежденным нуклеозидом остаток 2-аминопурина или пирролоцитозина.

Будут синтезированы олигонуклеотиды, несущие на концах флуоресцентные красители, подобранные таким образом, что спектр испускания флуоресценции одного красителя перекрывался со спектром оптического поглощения другого, такие как Alexa 488/TAMRA, Alexa 488/Cy3, Cy3/Cy5, TAMRA/Cy5 (Alexa 488,  $\lambda_{\max} = 492$  нм; TAMRA,  $\lambda_{\max} = 560$  нм; Cy3,  $\lambda_{\max} = 549$  нм; Cy5,  $\lambda_{\max} = 648$  нм). Исследование кинетики связывания и разрывания данных типов ДНК-субстратов позволит зарегистрировать процессы, приводящие к изменению расстояния между красителями.

Будут получены кинетических зависимостей степени расщепления субстрата от времени в присутствии ферментов репарации Ape1 и hOgg1. На основе скоростей ферментативной реакции будут получены калибровочные зависимости.

Анализ активности репарационного статуса организма будет основан на активности ферментов репарации Ape1 и hOgg1 в экстрактах лейкоцитов.

#### **Прогнозируемый результат проекта**

При использовании вышеперечисленных ДНК-субстратов будет изучена динамика конформационных превращений ферментов hOgg1 и Ape1 при взаимодействии с субстратами различной специфичности. Исследование будет проводиться методом

остановленной струи с регистрацией интенсивности флуоресценции остатков триптофана фермента и 2-аминопурина или пирролоцитозина в ДНК, а также с использованием нескольких пар флуоресцентных красителей.

На основе полученных данных о механизме ферментативной реакции будет разработан метод диагностики репарационного статуса организма человека.



## МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ РАСТИТЕЛЬНЫХ ФУРАНОКУМАРИНОВ С ПОМОЩЬЮ РЕАКЦИЙ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО АМИНИРОВАНИЯ

Липеева А. В.

Новосибирский институт органической химии им.

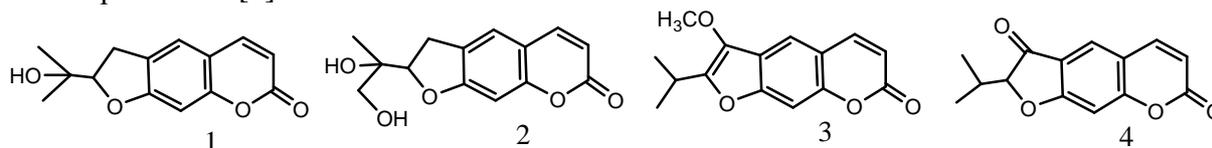
Ворожцова, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 9

### Краткая аннотация

Проект посвящен разработке методов селективной функционализации фуранокумаринов с целью получения противоопухолевых, противовирусных и психотропных агентов. В процессе выполнения работы будут разработаны новые каталитические способы синтеза 2-бис-[метилилиден-аминоалкил(арил)]-замещенных производных ореозелона, 3-аминоалкил(арил)-, 3-амидоалкил(арил)- и 3-алкенилзамещенных производных пеucedанина, а также циклопропилсодержащих производных указанных кумаринов. Работа выполняется в соответствии с программой СО РАН «Химия растительных метаболитов» по направлению «Химические проблемы создания фармакологически активных веществ нового поколения».

### Введение

Современные тенденции создания фармакологически ценных агентов противоопухолевого, противовирусного (анти-ВИЧ) и психотропного действия указывают на перспективность направленных трансформаций доступных растительных метаболитов кумаринового ряда. Линейные дигидрофуранокумарины – широко распространенные метаболиты растений, обладающие выраженной биологической активностью [1-3]. Так, мармезин **1** является эффективным ингибитором с-АМР синтетазы [4] и ацетилхолинэстеразы [5], а прандиол **2** рекомендуется для использования в качестве антидота при укусах змей [6]. В последнее время активно обсуждается вопрос о перспективности кумаринов для создания новых антидепрессантов в связи с их специфической активностью в качестве селективных ингибиторов МАО [7].



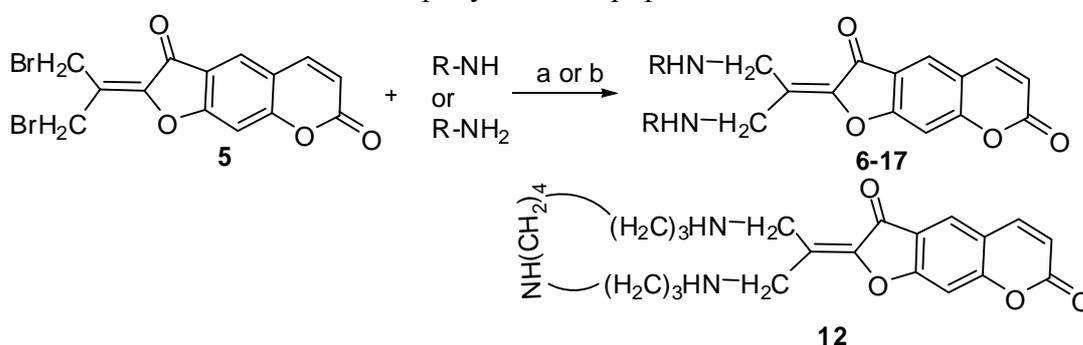
Доступным источником фуранокумаринов является широко распространенный в Западной Сибири горчичник Морисона (*Peucedanum morisonii* Ves). Ранее было показано, что основным метаболит растения - пеucedанин **3** – легко выделяется экстракцией сухого сырья (с выходом до 4%) [8]. В работах [8, 9, 10] описано получение ряда производных пеucedанина и продукта его гидролиза ореозелона **4** путем модификации фуранового цикла.

Цель настоящей работы состоит в создании новых удобных и эффективных методов модификации фуранокумаринов по положениям С-2 и С-3 с использованием реакций кросс-сочетания и каталитического аминирования.

### Характеристика проекта

#### 1. Аминирование 2-(1,3-дибромпропан-2-илиден)-2Н-фууро-[3,2g][1]-бензопиран-3,7-диона 5

В начальной стадии реализации проекта планируется получение ряда аминопроизводных полученного ранее 2-(1,3-дибромпропан-2-илиден)-2Н-фууро-[3,2g][1]-бензопиран-3,7-диона 5 [10]. Установлено, что взаимодействие дибромидов (5) с аминами при нагревании смеси компонентов в диоксане в присутствии пиридина или в присутствии гидроксида натрия в ТГФ позволило получить целевые продукты 6-17 с умеренными выходами. Одним из универсальных методов введения азотного фрагмента в органическую молекулу является катализируемое палладием аминирование. Подбор оптимальных условий аминирования проводится на примере азолов (имидазола, бензимидазола). В результате работы показана значительная зависимость выхода продуктов от природы каталитической системы.



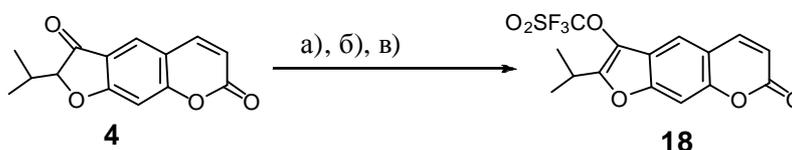
R = MeN(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>; (Et)<sub>2</sub>; (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>; iPrCH(CH<sub>2</sub>OH); EtCH(COOMe); ONPhCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>;  
NH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>NH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>; PhCH(OH)-CHMe; (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OH; 4FC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>; 3,4,5 OMeC<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

a) NaH, THF, 100°

b) Pd(OAc)<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>P, Et<sub>3</sub>N, DMF

#### 2. Превращения трифлата ореозелона

Трифлирование ореозелона проводили с использованием N-фенил-бис-трифторметансульфонимида или ангидрида трифторметансульфокислоты.



Реагенты и условия:

a) NPh(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, NaH, THF

б) NPh(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, N(Et)<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

в) Tf<sub>2</sub>O, Py

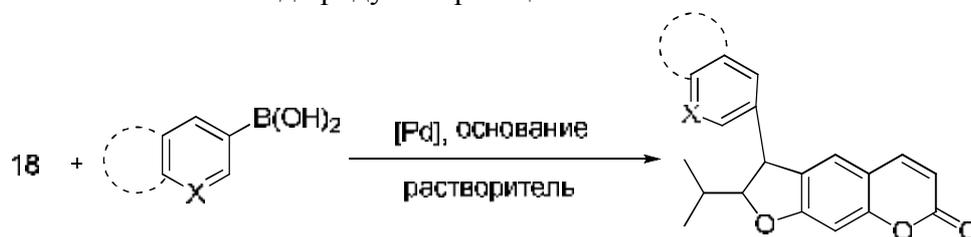
Субстрат 18 будет использован в различных превращениях.

##### 2.1 Амидирование трифлата ореозелона

Для получения 3-амидокумаринов планируется использование каталитической системы Pd(dba)<sub>2</sub>-Xantphos-[9,9-диметил-4,5-бис(дифенилфосфинов)ксантен]-фосфат калия. Эти условия являются пригодными, в том числе для введения в реакцию акриламидов.

##### 2.2 Получение гетероциклических производных

Для синтеза 3-арил(гетарил)производных фуранокумаринов, а также 3-алкенилпроизводных будет проведено изучение реакций кросс-сочетания трифлатов (реакция Хека, Сузуки). Например, реакция гетероарилбороновых кислот с кумарином 18 приведет к образованию соответствующих гетероциклических производных. При этом планируется изучение влияния катализатора и растворителя, а также структуры арилбороновой кислоты на выход продуктов реакции.



### Прогнозируемый результат проекта

В результате выполнения проекта впервые будет осуществлен синтез разнообразных производных фуранокумаринов с использованием металлокомплексного катализа.

Оптимизация условий позволит синтезировать новые типы производных кумаринов и будут получены данные о фармакологических свойствах новых веществ.

Отличительной особенностью проекта является использование для модификации доступных растительных кумаринов, обладающих биологической активностью.

### Литература

- [1]. И.А. Багрянская, Ю.В. Гатилов, С.А. Осадчий, А.А. Мартынов, М.М.Шакиров, Э.Э. Шульц, Г.А. Толстиков, *Химия природных соединений*, №6, 541 (2005).
- [2]. R.D.H. Murray, *Nat. Prod. Rep.*, **12**, 477 (1995).
- [3]. В.М. Маликов, А.И. Саидходжаев, *Химия природных соединений*, №2, 250 (1998); №3, 384 (1998); №4, 560 (1998).
- [4]. O. Thastrup, B. Fjalland, J. Iemich, *Acta Pharmacol. Toxicol.*, **52**, 246 (1983).
- [5]. S.Y. Kang, K.J. Lee, S.H. Sung, M.J. Park, J.C. Kim, *J. Nat. Prod.*, **64**, 683 (2001).
- [6]. R. Tovar-Miranda, R. Cortes-Garsia, N.F. Santos-Sanchez, P. Joseph-Nathan, *J. Nat. Prod.*, **61**, 1216 (1998).
- [7]. L. Santana, H. Gozalez-Diaz, E. Quezada, E. Uriarte, M. Yanez, D. Vina, F. Orallo, *J. Med. Chem.*, **51**, 6740 (2008).
- [8]. Э.Э. Шульц, Т.Н. Петрова, М.М. Шакиров, Е.И. Черняк, Л.М. Покровский, С.А. Нехорошев, Г.А. Толстиков, *Химия в интересах устойчивого развития*, **11**, 683 (2003).
- [9]. С.А. Осадчий, Э.Э. Шульц, М.М. Шакиров, Г.А. Толстиков, *Известия АН, серия химическая*, №2, 362 (2006).
- [10]. А.В. Липеева, Э.Э. Шульц, М.М. Шакиров, Г.А. Толстиков, *Химия природных соединений*, №3, 289 (2009).



## РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ СТЕРЕО- И ЭНАНТИО-СЕЛЕКТИВНОГО СИНТЕЗА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФЛОМИЗОИКОВОЙ КИСЛОТЫ

Миронов М. Е.

Новосибирский институт органической химии им. Н. Н. Ворожцова Сибирского отделения Российской академии наук, 630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 9

### Аннотация

Проект посвящен созданию новых фармакологически ценных агентов уникального строения, включающих структурные фрагменты двух типов – растительного лабданоида и азотсодержащего гетероцикла. В процессе выполнения синтетических трансформаций лабданоидов предусматривается использование методов и подходов современного органического синтеза: органокатализа гетеродиеновых и внутримолекулярных реакций Дильса-Альдера, металлокомплексного катализа при проведении внутримолекулярной гетероциклизации ацетиленовых и нитрильного фрагментов. Работа выполняется в рамках приоритетного направления «Химические проблемы создания фармакологически активных веществ нового поколения» по программе СО РАН «Химия растительных метаболитов. Медицинская химия».

### Введение

Фломизоиковая кислота (1) является фураносодержащим дитерпеноидом и содержится в виде гликозидов в некоторых растениях семейства Lamiaceae (Рисунок 1).

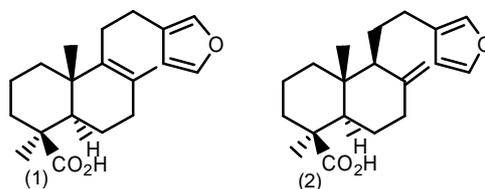


Рисунок 1

Растения, содержащие гликозиды фломизоиковой кислоты применяются в народной медицине в качестве лекарственных средств при лихорадке, кашле, а также используются как местные анальгетики и обладают антиоксидантной активностью [1,2]. Для фломизоиковой кислоты выявлен анальгетический эффект. Следует отметить, что интерес исследователей, проявляемый к ряду фурановых дитерпеноидов в последнее время, во многом обусловлен их уникальными анальгетическими свойствами, проявляющихся в селективности связывания с каппа-опиодными рецепторами [3].

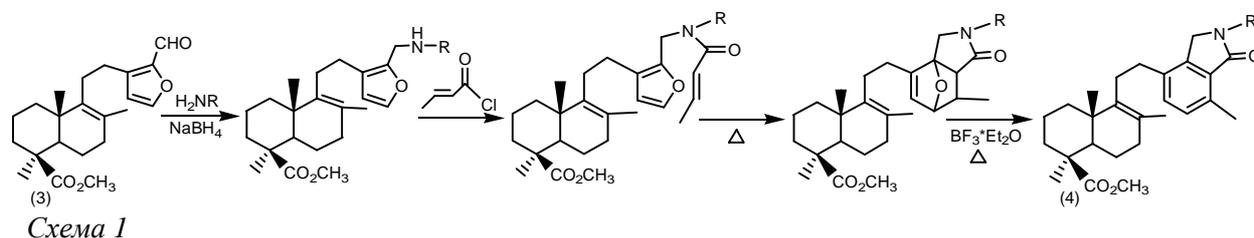
Ранее нами предложен эффективный способ получения фломизоиковой кислоты из метаболита кедра сибирского – ламбертиановой кислоты (2) [4]. Целью настоящего исследования является разработка селективных методов синтеза производных фломизоиковой кислоты, содержащих изоиндолиноновый фрагмент, лабдановых дитерпеноидов, содержащих дополнительный пиперидин-4-оновый фрагмент и макрогетероциклических соединений, включающих пиридиновый фрагмент.

### Характеристика проекта

1. Синтез дитерпеноидов, содержащих изоиндолиноновый фрагмент

На схеме 1 приведена последовательность синтеза изоиндолинонов лабданоидного типа. Восстановительным аминированием 16-формилпроизводного фломизоиковой кислоты (3)

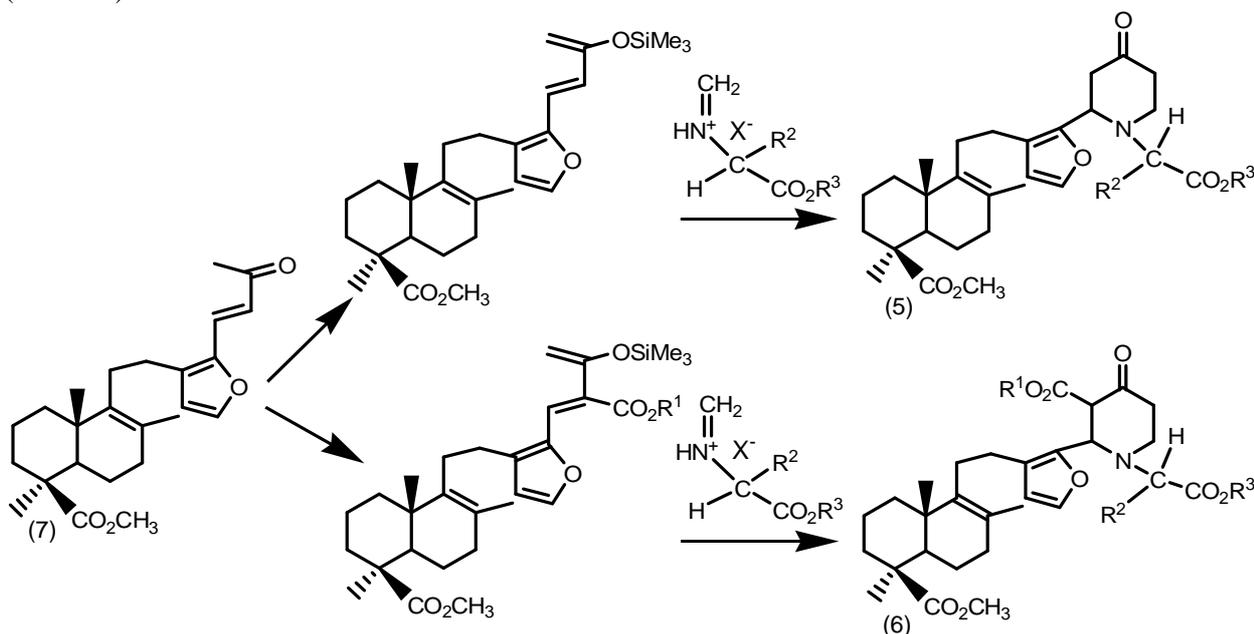
бензиламином, а также метиловыми эфирами аминокислот получали соответствующие фурфуриламины [4]. При взаимодействии фурфуриламинов лабдатриенового типа с малеиновым ангидридом или кротоноилхлоридом будут синтезированы соответствующие фурфуриламиды, которые подвергаются внутримолекулярному [4+2]-циклоприсоединению с образованием окса-аддуктов. Обработка 10-окса-3-азатрицикло[5.2.1.0<sup>1,5</sup>]-деценонов эфиром трехфтористого бора позволит синтезировать N-замещенные изоиндолиноны типа (4).



Планируется получение данных по влиянию структуры аминов, а также ацилирующих агентов на состав и выход продуктов циклизации.

2. Синтез пиперидинов, содержащих терпеновый остаток (реакция Дильса-Альдера по бутадиенильному фрагменту)

Разнообразные производные 4-гидроксипиперидина нашли широкое применение в качестве противоаллергических средств и анальгетиков. Эти вещества относят к так называемым «привилегированным структурам», поскольку они служат основой для создания лекарств со множеством различных видов активности [5]. Нами предлагается разработка общего способа получения - (терпенил)замещенных производных пиперидин-4-она (5), (6) на основе реакции Дильса-Альдера дитерпеноидных силосидиенов, полученных из 16-(3-оксобут-1-енил)лабдатриена (7), с иминиевыми солями, генерируемыми из различных аминов (аминокислот) и формальдегида (Схема 2).



Для проведения стереоселективного циклоприсоединения предполагается приложение каталитических методов (катализа кислотами Льюиса, органокатализа различными аминсоединениями). Органокатализ с помощью хиральных аминокислот и алкалоидов будет использован для проведения асимметрического диенового синтеза.

3. Синтез гетеромакроциклических соединений внутримолекулярной циклосополимеризацией ацетиленов с нитрилами

Впервые предпринимается попытка внутримолекулярной „сборки-модификации“ молекулы дитерпеноида с использованием катализируемой переходными металлами реакции циклосотримеризации. Эта реакция успешно применяется при синтезе пиридинов из ацетиленов и

линейных нитрилов [6]. Успех внутримолекулярной реакции, очевидно, будет определяться в том числе и длиной „спейсера“, т. е. структурой ангулярного амидного заместителя. Условия получения разнообразных амидов лабдатриеновых кислот разработаны нами ранее [7]. В качестве катализаторов циклосотримеризации будут изучены различные низковалентные комплексы кобальта и никеля. Пример такого превращения приведен на схеме 3.

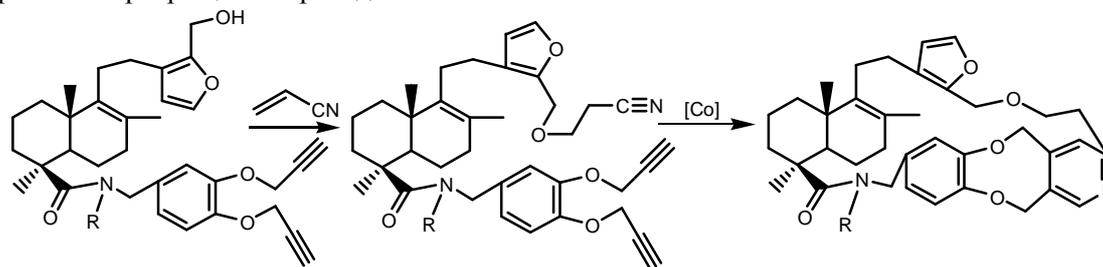


Схема 3

### Прогнозируемый результат проекта

Реализация проекта позволит:

- на основе исследования реакционной способности доступных дитерпеновых метаболитов разработать подходы, позволяющие вводить структурные изменения, необходимые для синтеза на основе природных веществ целевых фармакологически ценных структур;

- выявить ряд закономерностей, связывающих фармакологические (анальгетические) свойства модифицированных лабданоидов с их строением.

Получаемые в ходе выполнения проекта гетероциклические производные лабданоидов представляют интерес как потенциальные биологически активные соединения.

### Литература

[1]. Delazar A., Moderassi M., Shoeb M., Nahar L., Reid R.G., Kumarasamy Y., Majinda R.T., Sarker S., Eremostachiin: a new furanolabdane diterpene glycoside from *Eremostachus glabra* // *Natural Product Research*. - 2006. - V. 20. - Iss. 2. - P. 167-172.

[2]. Katagiry M., Ohtani K., Kasai R., Yamasaki K., Yang C.R., Tanaka O., Diterpenoid Glycosyl Esters from *Phlomis Younghusbandii* and *P. Medicinalis* Roots // *Phytochemistry*. - 1993. - V. 35. - № 2. - P. 439-442.

[3]. Prisinzano T.E., Rothman R.B., Salvinorin A Analogs as Probes in Opioid // *Pharmacology, Chem. Rev.* - 2008. - V. 108. - Iss. 5. - P. 1732-1743.

[4]. Миронов М.Е., Синтез оптически активных N-замещенных изоиндолинонов // *Материалы XLVI МНСК*. - 2009.

[5]. Wies R., Kungl A., Seebacher W., Synthesis of new analogues of diphenylpyraline // *Tetrahedron*. - 2003. - 59. - P. 1403-1411.

[6]. Bönnemann H., Brinkmann R., Eine Kobalt-katalysierte Einstufen-Synthese von Dupyridinen // *Synthesis*. - 1975. - № 9. - P. 600-602.

[7]. Миронов М.Е., Получение 8(9),13(16),14-лабдатриен-18-оевой кислоты и ее амидов // *Материалы XLVI МНСК*. - 2008. - С. - 35.



## ОРГАНИЧЕСКИЕ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИЕ ДИОДЫ (OLED) И ФОТОЭЛЕМЕНТЫ (OPV)

Мостович Е. А.

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.*

*Ворожцова СО РАН,*

*630090, г. Новосибирск, пр-т Акад. Лаврентьева, 9*

### Краткая аннотация

Проект направлен на разработку новых органических полимерных и дендримерных материалов с определенными физическими, оптическими и электронными свойствами. Полученные соединения будут использованы для создания полупроводниковых светоизлучающих устройств (OLED) и источников фотоэлектричества (OPV). Предполагается создание базы от органического синтеза и производства гибких подложек на полимерной основе с проводящим слоем (ITO (индий-олово оксид), либо углеродных нанотрубок), до сборки готовых осветительных устройств и солнечных батарей индивидуального пользования.

### Введение

OLED-ы это плоские, тонкие светоизлучающие устройства, основанные на органических полупроводниковых материалах. Началу активного исследования по применению полимерных материалов положила статья Френда (1990) описывающая светодиод в основе которого лежал слой поли(п-фениленвинилена) (PPV) помещенный между индий-олово оксидным и алюминиевым электродом и излучавший желто-зеленый свет при приложении постоянного тока. Эффективность полученного устройства наряду с низким значением рабочего напряжения сулили скорое коммерческое применение открытой технологии. С того времени органические светоизлучающие диоды возможно стали одной из самых актуальных и интересных задач на стыке органической химии и физики. Сотни исследовательских групп по всему миру открыли различные классы органических электролюминесцентных материалов и что еще более актуально нашли новое применение органическим молекулам в виде химических сенсоров и источников фотоэлектричества. Все эти события послужили толчком к рождению таких исследовательских фирм как Cambridge Display Technologies (CDT, отделилась от Кембриджского университета), Covion Organic Semiconductors (в настоящий момент времени Merck OLED Materials), UNIAX Corp. (отделилась от Университета Калифорнии г. Санта-Барбара, в настоящий момент, DuPont Displays) и др., которые занимают одни из лидирующей позиций в области органических электролюминесцентных материалов.

Использование OLED в качестве светоизлучающих панелей открывает новые возможности в технологиях освещения. Они легкие, потенциально обладают гибкостью и могут быть сделаны прозрачными для солнечного света, что например, позволяет их использовать как в качестве окон в дневное время суток, так и в качестве источника света в ночное время. Помимо этого научные данные показывают, что современные OLED-технологии позволяют снизить энергопотребление как минимум в два раза по сравнению с флуоресцентными лампами, а срок службы составляет от десятков тысяч до сотен тысяч часов, что на порядок превышает аналогичный показатель, как у обычных, так и у современных энергосберегающих ламп.

Технологии OPV применимы те же преимущества что и для OLED. Хотя в данной области применения органических материалов еще много предстоит изучению, к настоящему моменту некоторые опытные образцы позволяют проводить конверсию света в электричество с эффективностью 7%, что можно считать отправной точкой для выхода этой технологии на рынок. Использование органических материалов в качестве

полупроводниковых фотоэлементов позволит многократно удешевить технологии их производства по сравнению с таковыми на основе кремния и др. неорганических материалов. Простота и дешевизна получения тонкопленочных органических солнечных элементов может быть сведена к простой "покраске" поверхности, например крыши или окон, что позволит использовать как можно большую поверхность для генерирования фотоэлектричества.

### **Характеристика проекта**

Проект находится на начальном этапе разработки. Осуществляются наработки органических полимерных и дендримерных материалов и их очистка. Для производства опытных образцов OLED-устройств предполагается использовать коммерчески доступную полимерную подложку из PET с нанесенным слоем ИТО. В качестве базовых соединений для отработки технологий получения тонких пленок выбраны сопряженные полимеры на основе флуорена, п-фениленвинилена, карбазола, бисоксодиазола, бензотиадиазола и тиофена с различными заместителями.

В качестве простейшей технологии получения тонких пленок органических полимеров на первом этапе будет использована методика центрифугирования (*spin-coating*). Последующим этапом развития методов нанесения будет создание чернил для применения их в методе струйной печати, как одного из наиболее оптимального способа получения OLED-устройств на основе органических полимерных материалов.

### **Прогнозируемый результат проекта**

С учетом того, что при использовании полимерных материалов в производстве OLED-устройств отпадает необходимость в технологии вакуумного напыления (применяемой в полупроводниковой промышленности и для OLED-устройств основанных на «малых молекулах»), стоимость производственной линии уменьшается на порядки. Сведение технологии к «простой покраске» видится очень перспективной и позволит значительно снизить затраты на производство.

Цель проекта завоевание ниши осветительных устройств, элементов светосигнализации и простейших индикаторов информации. Типичный потребитель представлен как обычными, рядовыми гражданами, так и государственными учреждениями. Плоские, разноцветные панели OLED могут быть применимы в домашнем интерьере, декоративной подсветке, дублирующем освещении, рекламе, светосигнальных знаках и др. Приблизительная оценка рынка показывает ежегодный спрос от нескольких тысяч, до десятков тысяч единиц продукции.

Гибкость, легкость, экономичность и простота получения, как исходных материалов, так и готовых устройств являются основными конкурентными преимуществами данных технологий, что позволяет применять их в очень широком сегменте рынка осветительной техники и фотоэлементов.



## РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ PdAu/C ДЛЯ ВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Симонов А. Н., Пыряев П. А.  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090, Новосибирск, пр-т Лаврентьева, 5

### Краткая аннотация

Настоящий проект направлен на разработку методов синтеза и исследование биметаллических электрокатализаторов PdAu/C для низкотемпературных водородных топливных элементов. В рамках проекта будут разработаны методы закрепления на поверхности углеродного носителя высокодисперсных биметаллических палладий-золотых частиц, каталитическая активность которых в реакции электроокисления водорода в присутствии CO будет превосходить активность “классических” PtRu/C катализаторов.

### Введение

Низкотемпературные топливные элементы являются наиболее перспективными портативными источниками электроэнергии. Среди них особо стоит выделить водородные топливные элементы (ВТЭ), которые могут работать с высоким коэффициентом полезного действия при комнатной температуре, отличаются компактностью, бесшумностью работы, низким уровнем вредных выбросов, а непрерывность их функционирования обеспечивается постоянной подачей реагентов к электродам. Однако широкому применению ВТЭ препятствует высокая стоимость вырабатываемой ими энергии, связанная, среди прочего, с высоким содержанием платины в катализаторах. Кроме того, применение Pt в качестве анодного катализатора ВТЭ накладывает чрезвычайно высокие требования к чистоте водородного топлива, так как поверхность Pt очень легко отравляется примесями монооксида углерода, содержащегося в наиболее доступном водородном топливе в количестве до 0.1%.

Перспективным подходом к разработке катализаторов анодов ВТЭ, устойчивых к отравлению, является создание сплавных катализаторов, слабо адсорбирующих CO. В работе [1] было впервые продемонстрировано, что энергии адсорбции CO на поверхности сплавов Pd-Au значительно ниже энергий адсорбции CO на чистых Pt и Pd. Позже была продемонстрирована заметно большая активность катализаторов PdAu/C в окислении водорода, загрязненном CO, по сравнению с Pt катализаторами [2-4]. Однако в этих работах для синтеза PdAu/C катализаторов были использованы методы, применение которых в промышленных масштабах маловероятно ввиду их сложности и высокой чувствительности к условиям эксперимента. В настоящее время катализаторы PdAu/C преимущественно готовят осаждением на носитель коллоидных полиметаллических частиц [5]. Однако такие способы требуют использования сильно разбавленных растворов или органических растворителей, нетрадиционных восстановителей, а также серу- или азотсодержащих ПАВ для стабилизации коллоидов, которые трудно удаляются с поверхности наночастиц металла в конечных катализаторах и могут их дезактивировать.

Для синтеза катализаторов PdAu/C в данном проекте предлагается принципиально новый подход. В качестве соединений-предшественников золота будут применяться комплексы Au(III) с неорганическими лигандами, которые способны прочно закрепляться на поверхности углеродных материалов посредством реакций лигандного или ионного обмена с функциональными группами носителя. Нанесение палладия на заранее приготовленные высокодисперсные матрицы Au/C будет реализовано за счет адсорбции неорганических комплексов палладия на поверхности частиц золота с последующим восстановлением. Также будет опробована обратная последовательность нанесения металлов.

Целью проекта является разработка удобных в практическом отношении методов синтеза катализаторов PdAu/C, обладающих высокой активностью в реакции электроокисления H<sub>2</sub> и устойчивых к действию примеси CO в водородном топливе.

### **Характеристика проекта**

К настоящему времени в Лаборатории исследования поверхности Института катализа СО РАН при непосредственном участии автора проекта Пыряева П.А. разработаны способы синтеза наноструктурированных систем Au/C [6,7] и разрабатываются различные подходы к получению биметаллических PdAu/C катализаторов. Проводятся активные исследования влияния природы предшественников металлов и условий их нанесения на дисперсность, структуру и морфологию активного компонента синтезируемых катализаторов. Другим участником проекта, Симоновым А.Н., проводятся электрокаталитические испытания синтезированных образцов PdAu/C. На момент подачи заявки авторами получены приоритетные результаты, свидетельствующие о перспективности предлагаемых подходов к приготовлению PdAu/C катализаторов для реакции электроокисления H<sub>2</sub>, загрязненного CO.

Для дальнейшего успешного развития данного исследования в рамках предлагаемого проекта планируется решение следующих задач:

1. Исследование влияния условий нанесения на углеродный носитель палладия и золота на фазовый и поверхностный состав, морфологию и структуру биметаллических PdAu частиц, а также на электронное состояние атомов металлов в этих частицах. Основными варьируемыми параметрами будут состав поверхностных функциональных групп углеродного носителя, соединения-предшественники палладия и золота, способ и последовательность их нанесения, условия восстановительной обработки. Все приготовленные катализаторы будут охарактеризованы методами низкотемпературной адсорбции N<sub>2</sub>, элементного анализа, РФА, ПЭМБР, РФЭС, XANES, EXAFS, электрохимическими методами (предпотенциальное осаждение меди, окисление адсорбированного монослоя CO), позволяющими получить информацию о поверхностном составе биметаллических частиц.

2. Определение оптимального поверхностного состава PdAu частиц, обеспечивающего максимальную удельную каталитическую активность в реакции электроокисления водорода в присутствии и отсутствии примеси CO, на примере модельных каталитических систем, полученных электрохимическим нанесением Pd на поверхность частиц Au высокодисперсных катализаторов Au/C.

3. Исследование зависимости активности катализаторов PdAu/C в реакции электроокисления водорода в присутствии и отсутствии CO от состава и структуры биметаллических частиц. Сравнение активности PdAu/C катализаторов с активностью PtRu/C, Pt/C и Pd/C.

4. Синтез лабораторного образца катализатора PdAu/C с общим содержанием металлов не менее 10% и оптимальным фазовым и поверхностным составом биметаллических частиц. Испытание лабораторного образца в газодиффузионном электроде.

### **Прогнозируемый результат проекта**

Несмотря на то, что создание технологии производства топливных элементов является стратегически важной задачей, в России, к сожалению, отсутствуют широкомасштабные и координированные исследования по топливным элементам [8]. Мировыми лидерами в разработке топливных элементов являются Япония и страны Евросоюза. В настоящий момент в России сложилась ситуация, когда есть все предпосылки для разработки конкурентоспособных отечественных ВТЭ. Их рыночная стоимость может быть значительно снижена относительно мировых стандартов благодаря разработке новых электрокатализаторов на основе палладия, стоимость которого более чем в пять раз ниже стоимости платины. В связи с этим можно небезосновательно рассчитывать, что созданные в рамках проекта катализаторы будут конкурентоспособными на мировом рынке.

**Литература**

- [1]. D.D. Eley, P.B. Moore, Surface Science, 111 (1981) 325.
- [2]. T.J. Schmidt, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, P.N. Ross, Electrochimica Acta, 48 (2003) 3823.
- [3]. T.J. Schmidt, Z. Jusys, H.A. Gesteiger, et al., J.Electroanal.Chem., 501 (2001) 132.
- [4]. P. Ruvinsky, S. Pronkin, V. Zaikovskii, P. Bernhardt, E. Savinova, Phys.Chem.Chem.Phys., 10 (2008) 6665.
- [5]. Патент Японии JP4062763
- [6]. П.А. Пыряев, Б.Л. Мороз, А.В. Нартова, В.И. Зайковский, Э.М. Мороз, В.И. Бухтияров, Тез. докл. VI Российской конференции «Научные основы приготовления и технологии катализаторов», 4-9 сентября, 2008, 65-66.
- [7]. Pyryaev P. A., Moroz V. L., Bukhtiyarov V. I., Novel technique for preparation of highly-dispersed Au/C catalysts, Angewandte Chemie, (2009), submitted.
- [8]. Труды II Международного Симпозиума по Водородной Энергетике, Москва, 1-2 ноября 2007.



## ТЕРАПИЯ НЕВОСПРИИМЧИВОСТИ К ЛАКТОЗЕ ФЕРМЕНТОМ ЛАКТАЗОЙ

Седых С. Е.

*Институт химической биологии и фундаментальной  
медицины Сибирского отделения РАН  
630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 8*

### Краткая аннотация

Предлагается разработать способ получения фермента лактазы из продуцентов бактериальной или грибковой природы для терапевтического применения при генетически обусловленной недостаточности данного фермента. Для этого предполагается получить штаммы бактерии *E. coli* или грибов рода *Aspergillus* или *Kluyveromyces*, с повышенной экспрессией генов лактазы. Разработать методы наращивания продуцентов лактазы в значительных объемах. Разработать методы выделения фермента лактазы в препаративных количествах.

### Введение

Лица, страдающие невосприимчивостью к лактозе не способны переваривать значительные количества лактозы ввиду генетически обусловленной недостаточности фермента лактазы. Симптомами невосприимчивости к лактозе являются: боли в животе, вздутие живота, метеоризм, значительное выделение газов из кишечника, жидкий стул. Перечисленные симптомы появляются у лиц, страдающих невосприимчивостью к лактозе после приема пищи, содержащей лактозу. Невосприимчивостью к лактозе, по разным оценкам страдают около 15% взрослого населения Европы, до 80% латиноамериканцев и негров, и до 100% индейцев Америки и жителей Азии. У жителей Европы непереносимость лактозы обычно развивается после 20 лет.

Наиболее действенным способом борьбы с непереносимостью лактозы считают исключение из рациона продуктов, содержащих лактозу. Например, молочных продуктов, изготовленных из цельного и переработанного молока.

Фермент лактаза в норме находится в ворсинках тонкого кишечника и расщепляет молекулы дисахарида лактозы на мономеры глюкозы и галактозы, которые далее поступают в кровь. В случае, когда фермента в ворсинках кишечника недостаточно, нерасщепленная лактоза остается в просвете кишечника и повышает осмотическое давление, что приводит к увеличению содержания воды в просвете, таким образом, вызывая жидкий стул. Нерасщепленная лактоза также может усваиваться бактериями кишечника, при этом может происходить выделение газов, накапливающихся в просвете кишечника, что приводит к вздутию живота и болезненным явлениям.

Кроме того, при некоторых дизбактериозных состояниях, может ухудшаться всасывание лактозы или ее расщепление, что также приводит к болезненным и неприятным симптомам.

Таким образом, представляется востребованным разработать способ терапевтического применения фермента лактазы для компенсации генетически обусловленной недостаточности этого фермента у взрослых пациентов.

Настоящий проект предполагает разработку методов получения продуцентов лактазы из продуцентов бактериального (*Escherichia coli*) или грибкового (дрожжи рода *Aspergillus*, *Kluyveromyces*) происхождения. Обычные штаммы бактерий и дрожжей экспрессируют гены лактазы лишь в случае недостатка глюкозы в питательной среде. Предполагается получить штаммы, экспрессирующие соответствующие гены конститутивно, в повышенных объемах.

В перспективе лактаза может быть использован как биологически активная добавка к пище, для компенсации генетически обусловленной недостаточности фермента, либо при дизбактериозных состояниях. Прием таких препаратов поможет лицам, страдающим от

невосприимчивости к лактозе (потенциально до трех миллиардов жителей планеты) употреблять значительные количества продуктов питания, содержащих лактозу (в первую очередь, молочных продуктов).

### **Характеристика проекта**

Предполагается исследовать уровни синтеза фермента лактазы у бактерии *E. coli* и дрожжей рода *Aspergillus*, *Kluyveromyces*, для которых достоверно известно о наличии соответствующего гена в геноме. Среди приведенных видов микроорганизмов предполагается выбрать наиболее подходящий для дальнейших исследований как с точки зрения выхода фермента, так и с точки зрения дальнейшей наработки в значительных количествах.

Предполагается создание генно-инженерных конструкций, увеличивающих уровни экспрессии гена лактазы, либо переводящих соответствующий ген в состояние повышенной конститутивной экспрессии. Предполагается патентование полученных генно-инженерных конструкций, повышающих уровень экспрессии лактазы.

Предполагается разработка методов наращивания полученных продуцентов фермента лактазы в значительных количествах для дальнейшего получения препаратов фермента.

Предполагается разработка методов выделения и очистки фермента лактазы из бактериальной (дрожжевой) культуры. Методы выделения и очистки предполагается патентовать.

На последнем этапе работы предполагается определение терапевтических количеств фермента, позволяющих компенсировать генетически обусловленную недостаточность собственного фермента лактазы и использование полученного фермента в качестве биологически активной добавки к пище.

### **Прогнозируемый результат проекта**

В результате данного проекта предполагается получить штаммы бактерий или дрожжей, являющихся продуцентами фермента лактазы, а также разработать методы выделения и очистки фермента. В перспективе возможна препаративная наработка фермента лактазы для использования в качестве биологически активной добавки к пище для терапии наследственной невосприимчивости к лактозе.

По разным оценкам, до трех миллиардов жителей планеты не могут усваивать лактозу - дисахарид, содержащийся в значительных количествах в молочных продуктах, которые кроме лактозы содержат кальций, витамины А и Д, рибофлавин и фосфор. Таким лицам в качестве альтернативы отказа от полезных молочных продуктов станет добавка к пище, содержащая фермент лактазу.



## РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Симонова И. А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630060, Россия, Новосибирск, пр-т Ак.Лаврентьева, 5

### Краткая аннотация

Основным направлением данного проекта является разработка методов химической функционализации поверхности многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) для увеличения их реакционной способности и дисперсионных характеристик с целью оптимизации их взаимодействия с полимерными материалами за счет изменения сродства поверхности УНТ к органическим молекулам матрицы. В ходе выполнения проекта будут получены новые сведения о физико-химических свойствах полученных функционализированных МУНТ и композиционных материалов на их основе, а также разработаны научные основы приготовления композиционных материалов с заданными параметрами.

### Введение

Уникальные свойства углеродных нанотрубок (высокие электро- и теплопроводность, прочность, нелинейные оптические характеристики и др.) делают их объектами перспективными для использования в различных областях науки и техники. Так, например, УНТ могут применяться в составе новых конструкционных материалов, для защиты от электростатических разрядов и электромагнитного излучения, материалов для Li-ионных батарей, суперконденсаторов, в биомедицинских целях – для доставки лекарств в живой организм, в качестве биосенсоров и др.. Тем не менее, использование углеродных нанотрубок в некоторых приложениях затруднено из-за инертности и гидрофобности их поверхности. Для того чтобы улучшить взаимодействие МУНТ с другими молекулами, в частности с полимерами, необходимо химически модифицировать их поверхность, а именно создать на их поверхности реакционноспособные группы.

### Характеристика проекта

В настоящее время в Группе синтеза поверхностных соединений Института катализа СО РАН в рамках государственного контракта № 02.523.12.3020 от 2 сентября 2008 г. по Федеральной целевой программе «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2012 годы» разработаны методы высокопроизводительного синтеза МУНТ (до 100 г МУНТ/г кат×ч), позволяющие получать углеродные нанотрубки с варьируемым средним диаметром (от 7 до 30 нм), а также различной морфологией вторичных образований в значительных количествах (до 500 г/месяц). Кроме того, разрабатываются методы синтеза полимерных композиционных материалов на основе МУНТ, позволяющие получать композиты с улучшенными свойствами. Кислородсодержащие группы, перспективные с точки зрения улучшения взаимодействия нанотрубок с различными полимерными матрицами, растворителями и

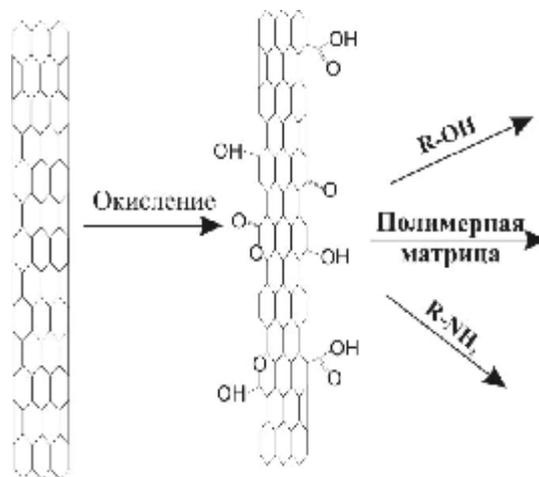


Рис. 1. Химическая функционализация поверхности углеродных нанотрубок.

другими веществами, образуются на поверхности УНТ при воздействии на них различных окислителей, например:  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $H_2O_2$ ,  $O_3$ ,  $KMnO_4$ ,  $NaClO$ ,  $SOCl_2$  и т.п. (Рис. 1). В зависимости от типа окислителя на поверхности МУНТ могут быть получены карбоксильные, карбонильные, фенольные, лактонные и другие группы, которые в свою очередь определяют химические свойства функционализированных МУНТ и, соответственно, область их применения.

В рамках выполнения данного проекта планируется решение следующих задач:

1. *Химическая функционализация поверхности МУНТ* с целью оптимизации условий их диспергирования в растворителях и взаимодействия с другими молекулами – подбор оптимальных условий окисления (тип окислителя, время, способ воздействия). Будет проведено исследование зависимости количества и типа поверхностных групп от морфологии МУНТ и типа окислителя.
2. *Хлорирование*. Обработка МУНТ хлорирующими агентами, например, хлористым тионилем ( $SOCl_2$ ), может приводить к образованию на поверхности углеродного материала хлорсодержащих функциональных групп. При этом возможна дальнейшая функционализация по образовавшимся группам – например, аминирование, присоединение органических радикалов и т.п. Вместе с тем, хлор-функционализация может существенным образом изменять характер и силу взаимодействия МУНТ, как с растворителями, так и с компонентами полимерных материалов, а также электронную структуру нанотрубок.
3. *Обработка кремнийорганическими соединениями*. Обработка поверхности МУНТ различными хлорзамещенными силанами ( $CH_3SiCl_3$ ,  $(CH_3)_2SiCl_2$ ) может приводить к образованию связей Si-O-C и существенному изменению поверхностных свойств материала. Использование Si-функционализированных МУНТ может быть перспективным для получения композитных материалов на основе полисилоксанов.
4. *Развитие методов диспергирования функционализированных МУНТ* в различных средах с целью получения максимальной степени разбивания агломератов нанотрубок, стабильных суспензий и смесей с различными растворителями (углеводороды, ацетон, спирты, диметилформамид, N-метилпирролидон, предшественники полимерных материалов – метилметакрилат, эпоксидные смолы) для дальнейшего синтеза МУНТ-содержащих композиционных материалов. Исследование физико-химических свойств полученных суспензий МУНТ (распределение частиц по размерам, временная и термическая стабильность и т.п.) в зависимости от типов используемых нанотрубок (средний диаметр, длина, тип функциональных групп), растворителей, условий приготовления.
5. *Наработка представительных партий образцов* функционализированных МУНТ и композитов на их основе с целью тестирования конечными потребителями. На данный момент времени заключены соглашения о сотрудничестве с такими организациями, как ТГУ, НИОСТ, СПГУТД и др., заинтересованными в получении, использовании и исследовании функционализированных МУНТ и композитов на их основе.

В настоящий момент проведены предварительные эксперименты по окислению МУНТ со средним внешним диаметром 20 – 22 нм в различных средах, показано наличие на их поверхности кислородсодержащих групп. Окисленные нанотрубки охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов ПЭМ, СЭМ, ДТА/ТГА. Кроме того, в Группе синтеза поверхностных соединений наработаны опытные партии МУНТ с различным средним диаметром, что позволяет рассчитывать на выполнение поставленных задач в срок.

### **Прогнозируемый результат проекта**

В ходе выполнения данного проекта планируется создать научно-технический задел для получения функционализированных углеродных нанотрубок и полимерных композитов на их основе в количествах, достаточных для использования на следующих этапах научных и исследовательских работ. В частности, возможно использование полученных материалов для создания покрытий, экранирующих электромагнитное излучение, функциональных

материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами и т.п.

В настоящее время в России рынок наноуглеродных материалов развит незначительно. Основное количество работ с использованием углеродных нанотрубок проводится в США, Европе и Японии, где существует большое количество компаний, производящих МУНТ и материалы на их основе. Стоимость 1 грамма химически модифицированных МУНТ достигает 200 долларов США. Можно рассчитывать на существенно более низкую стоимость функционализированных МУНТ по сравнению с зарубежными аналогами, что делает их конкурентоспособными на российском и, в перспективе, на мировом исследовательских рынках.



## РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ МОДЕЛИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ ДЛЯ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ

Смышляева Ю. А.

Томский политехнический университет  
634050, г. Томск, пр. Ленина 30, ТПУ, ХТФ, ХТТ

### Краткая аннотация

Целью данного исследования является разработка компьютерной моделирующей системы (КМС) для оптимизации процесса компаундирования товарных бензинов, в основе которой будет заложено математическое описание процесса компаундирования и которая станет основой системы автоматизации узла смешения на нефтеперерабатывающих заводах (НПЗ). Математическое описание будет построено с учетом межмолекулярного взаимодействия углеводородных компонентов смеси и механизма действия антидетонационных присадок.

### Введение

В схеме современного НПЗ всегда присутствует процесс компаундирования. Этот процесс обеспечивает получение товарного бензина, чьи физико-химические характеристики и содержание различных компонентов (бензола, МТБЭ, ароматических и олефиновых углеводородов) отвечают требованиям ГОСТ.

На сегодняшний момент отсутствуют методики, позволяющие рассчитать оптимальное соотношение потоков и концентрацию антидетонаторов для получения товарного бензина нужной марки. Во избежание получения некондиционных партий заводы вынуждены превышать содержание дорогостоящих компонентов, что в свою очередь ведет к повышению себестоимости данного процесса (табл.1).

Большинство методик по автоматизации процесса компаундирования не учитывают неаддитивность детонационной стойкости, возникающую в результате межмолекулярного взаимодействия углеводородов бензинов. Однако проводить расчеты октановых чисел смешения по закону аддитивности нецелесообразно, так как абсолютная погрешность в таком случае составляет 8-10 пунктов. Поэтому при разработке математической модели процесса необходим анализ причин отклонения октановых чисел смешения, а также учет физико-химических основ процесса смешения.

Литературный и патентный поиск показали, что в основе существующих на сегодняшний момент систем автоматизации компаундирования лежат методики расчета октановых чисел смешения, построенные в результате регрессионного анализа зависимости детонационной стойкости от каких-либо физико-химических характеристик товарных бензинов. Такие методики не только являются не чувствительными к изменениям углеводородного состава потоков, направляемых на узел смешения, но и требуют постоянного пересчета коэффициентов регрессии.

### **Характеристика проекта**

Разработанная нами модель, была построена на основе анализа причин отклонения октановых чисел смешения. Анализ углеводородного состава бензинов показал, что в состав бензина входят углеводороды (ароматические, олефиновые углеводороды и углеводороды с разветвленной структурой), молекулы которых являются полярными и вследствие этого склонные к межмолекулярному взаимодействию. Чем более полярны молекулы, тем сильнее они притягиваются и тем сильнее ориентационное взаимодействие. Поскольку октановое число является характеристикой, напрямую зависящей от структуры молекул, то октановое число бензина, получаемого после узла смешения, нельзя спрогнозировать, зная только октановые числа углеводородов, входящие в состав смешиваемых потоков.

На основе экспериментальных данных была выявлена зависимость отклонения октановых чисел смешения от концентрации углеводородов, наиболее склонных к межмолекулярному взаимодействию. Отличие данной зависимости заключается в том, что кинетические коэффициенты определяются индивидуально для каждого углеводорода, соответственно не требуется их пересчет при изменении состава сырья или углеводородного состава компонентов компаундирования, что делает модель чувствительной к изменениям состава сырья.

Данная модель была заложена в основу компьютерной моделирующей системы, позволяющей рассчитать октановые числа бензинов, основываясь на данных с НПЗ по потокам смешения и оптимальное соотношение потоков для получения бензина требуемой марки. Погрешность расчетов не превышает одного пункта, что соответствует требованиям ГОСТ 511-82 о воспроизводимости результатов определения октанового числа по моторному методу. Разработанная КМС процесса компаундирования является пилотным вариантом программы оптимизации процесса компаундирования. В настоящее время ведутся работы по усовершенствованию и доработке данной программы.

### **План проведения научно-исследовательской работы:**

- *Сбор новых теоретических основ.*

Проведение расчетов дипольных моментов всех углеводородов, входящих в состав товарного бензина, для дальнейшего их использования в математической модели для определения величины отклонения октановых чисел смешения. Для решения этой задачи будет использован программный пакет GAUSSIAN. Данные расчета будут заложены в базу данных КМС компаундирования для дополнительного расчета коэффициентов, входящих в модель и характеризующих степень склонности различных углеводородов к межмолекулярному взаимодействию.

- *Математическое описание механизма действия присадок*

Планируется дальнейшее проведение работ по анализу механизма действия присадок, вовлекаемых в процесс компаундирования. На сегодняшний момент рассчитаны термодинамические характеристики реакций, протекающих при добавлении металлосодержащих антидетонаторов (Fe, Mn, Li). По рассчитанным константам скоростей этих реакции можно судить об эффективности действия присадки и динамики прироста октанового числа от концентрации присадки. Расчеты будут включать оценку эффективности присадок в бензинах разных марок и разного углеводородного состава.

Результаты, полученные в ходе расчетов, будут использованы в КМС компаундирования для оптимизации данного процесса с учетом механизма действия присадки.

- *Добавление новых функций программы*

Разработка экономического блока, который позволит оценивать экономические составляющие при оптимизации компаундирования. Для этого будет необходимо заложить в базу данных экономическую информацию о стоимости присадок, высокооктановых компонентов и т.д. Также в программу будут заложены ограничения по содержанию различных компонентов, согласно требованиям ГОСТ. Улучшение интерфейса. Создание системы автоматизации.

### Прогнозируемый результат проекта

Усовершенствованная компьютерная система позволит:

- рассчитать октановые числа бензинов, основываясь на данных с НПЗ по потокам смешения;
- рассчитать оптимальное соотношение потоков для получения бензина требуемой марки
- определять влияние на октановое число различных присадок, применяемых в производстве бензинов;
- выбирать более эффективные и экономически выгодные условия проведения процесса компаундирования.

Таблица 1. Затраты на дополнительный расход добавки (прирост ОЧ 0,1 ед.) тыс. руб.

Наименование присадки или добавки	Производительность 600 тыс. т в год	Производительность 1 млн. т в год
АДА	351,87	586,45
АДА-М	422,814	704,691
АДА-МД	288,723	481,206
ФеррАДА	210,665	351,109
Метилтретбутиловый эфир (МТБЭ)	1141,2	1902



## СОЗДАНИЕ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ 1,3-ПРОПАНДИОЛА ИЗ БИОМАССЫ МИКРОВОДОРОСЛЕЙ

Сорокина К. Н.<sup>1,2</sup>, Розанов А. С.<sup>2</sup>, Пилигаев А. В.<sup>1,3</sup>,  
Кукушкин Р. Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5

<sup>2</sup> Институт цитологии и генетики СО РАН, 630090,  
Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 10

<sup>3</sup> Новосибирский Государственный Университет, 630090,  
Новосибирск, ул. Пирогова, 2

### Краткая аннотация

Разработка нового экологически безопасного и эффективного способа переработки отхода производства биодизельного топлива (глицерина), получаемого из биомассы микроводорослей, с целью получения ценных химических мономеров для синтеза высококачественных полимеров, производства волокон, композитных материалов и антифризов.

### Введение

В связи с увеличением в последнее мировое энергопотребления и стоимости ископаемых источников сырья и энергии, возникла необходимость замены классических промышленных технологий на энерго-, и ресурсосберегающие биотехнологические производства. Химическая и топливная промышленность представляют собой крупнейший рынок для сбыта веществ, получаемых путем ферментации: ее доля составляет приблизительно 82% объема и 36% оборота данного рынка. В данной работе в качестве альтернативного источника сырья рассматривается использование дешевых отходов производства биодизельного топлива получаемого из биомассы, а именно глицерина. Возобновляемым сырьем, использованным в данной работе, является биомасса микроводорослей, поскольку в сравнении с традиционными масличными культурами, имеет максимальное содержание липидов (вплоть до 40%), а также не конкурируют с сельскохозяйственными культурами за посевные площади, таким образом, позволяет увеличить эффективность производства биодизеля. Глицерин, получаемый из липидов биомассы, является исходным сырьем для получения 1,3-пропандиола, использующегося в синтезе новейших высококачественных полимеров и волокон. Однако дороговизна и многостадийность классических промышленных каталитических процессов его производства, препятствует его массовому использованию.

Известно, что не некоторые виды бактерий способны преобразовывать глицерин в 1,3-пропандиол с гораздо большей эффективностью, нежели традиционный химический синтез. За рубежом коммерческий биотехнологический процесс с использованием микроорганизмов для получения 1,3-пропандиола из возобновляемых источников сырья (зерна) был создан компанией DuPont совместно с сельскохозяйственной компанией Cargill в настоящее время внедрен в производство Dupont (используется в производстве полимера «Sorona»). Однако, в одной из стадий этого процесса используется сахар, что делает производство сильно зависимым от цен на него.

В данной работе представлен новый процесс получения 1,3-пропандиола из возобновляемых ресурсов (биомассы микроводорослей), ранее не реализовывавшийся в промышленном масштабе. Подходы, использованные в данной работе, могут быть применимы к решению задач получения других веществ из глицерина биосинтетическим путем, таких как 1,2-пропандиол,  $\gamma$ -бутиролактон и 2,3-бутандиол.

### Характеристика проекта

На первом этапе происходит культивирование микроводорослей, которое проводят в сконструированном фотобиореакторе, где необходимыми факторами для роста являются свет, CO<sub>2</sub> (который может быть получен из отходов ТЭЦ) и состав питательной среды. Путем оптимизации параметров культивирования удалось сократить время культивирования и достичь продуктивности 0.5 г/л сухой биомассы/сутки и содержания липидов 10-20% в зависимости от вида микроводоросли. В настоящее время ведется поиск веществ, позволяющих увеличить продуктивность культуры.

Из сырой биомассы после сушки экстрагируют липиды и затем получают глицерин путем переэтерификации в присутствии метилата натрия. Полученный глицерин отделяют от эфиров жирных кислот и используют для ферментации выделенным нами штаммом – продуцента 1,3-пропандиола *Klebsiella spp.*, использующего в качестве субстрата для роста глицерин. Максимальная продукция 1,3-пропандиола составляет 16.2 г/л при концентрации 30 г/л глицерина в ферментационной жидкости, или 54 моль/моль 1,3-пропандиол/глицерин, что близко к мировым аналогам. Следует отметить, что по сравнению с предлагаемым способом, традиционные промышленные технологии производства 1,3-пропандиола из этиленоксида или пропилена (являющимися продуктами нефтеперерабатывающей промышленности) сопряжены с применением высоких давлений и дорогостоящих катализаторов, а также получением в процессе переработки экологически небезопасных отходов. При этом выход конечного продукта составляет не более 65-80%, в зависимости от способа производства. Таким образом, предложенный способ является не только экологически чистым, но и по эффективности близок к промышленному, при этом обладая меньшими энергозатратами. В числе положительных моментов также стоит отметить создание дополнительных производств биодизельного топлива, обладающих высокой производительностью.

### Прогнозируемый результат проекта

В качестве потенциальных заказчиков можно выделить предприятия, заинтересованные в использовании биомассы в качестве сырьевой базы для производства химических веществ и биотоплива. Использование глицерина представляется перспективным, поскольку в связи с развитием биодизельных производств тенденция к перепроизводству глицерина и значительное падение цен на него (вплоть до 12 000 р/т), делает его привлекательным первичным сырьем для химической промышленности. Суммарные объемы производства биодизельного топлива (побочным продуктом которого является глицерин) в странах Евросоюза, являющегося основным рынком сбыта отечественного биодизельного топлива, возрастут с 7,8 млн. тонн в 2007 г. до 13,5 млн. тонн в 2010 г. Мировой рынок производных глицерина (полиэфиры и нейлон) оценивают в от 1 до 3.5 миллиардов долларов в год, с объемами производства до 20 миллионов тонн.

В России в настоящее время не существует производств 1,3-пропандиола, также он ограниченно применяется в промышленности. Таким образом, положительный экономический эффект будет достигнут в том числе за счет импортозамещения и создания новых производств в России, а также расширения экспорта. В настоящее время стоимость тонны 1,3-пропандиола в России составляет 1,443 тыс. рублей. Однако, при снижении затрат на производство, 1,3-пропандиол сможет конкурировать с 1,2-пропандиолом (71000 р/т) за рынок сбыта, так как обладает лучшими свойствами в составе пластиков и волокон, и имеет те же области применения. Таким образом, потенциально рынок сбыта может составить не менее 600 т/месяц, таким образом экономический эффект составит не менее 432 млн. руб. в год.



## **РАЗРАБОТКА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОМ НИКЕЛЯ, ДЛЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ПРЯМОГОННОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ НЕФТИ В ВЫСОКООКТАНОВЫЙ БЕНЗИН**

Уржумова Е. В.

*Институт химии нефти СО РАН,  
634021, г. Томск, пр. Академический, 3*

### **Краткая аннотация**

Предлагаются катализаторы на основе цеолитов ZSM-5 для процесса переработки прямогонной бензиновой фракции нефти.

#### *Использование катализаторов*

Технология переработки прямогонного бензина характеризуется низкими энергетическими затратами, обеспечивает высокий выход целевого продукта (высокооктанового бензина), удовлетворяющего современным экологическим требованиям.

#### *Преимущества катализаторов*

§ В качестве модифицирующих элементов используются наноразмерные частицы никеля, получаемые газофазным способом.

§ Катализаторы разработаны на основе экологически чистой системы, не содержат драгоценных и тяжелых металлов.

§ Отработанные катализаторы не представляют опасности для окружающей среды и могут использоваться в качестве наполнителя для дорожных покрытий.

Предлагаемые нами катализаторы позволяют получать большой выход (85-88 %) готового автомобильного бензина АИ 90.

#### *Цель проекта:*

разработка высокоэффективных цеолитных катализаторов для процесса переработки прямогонной бензиновой фракции нефти.

#### *Для осуществления поставленной цели необходимо решить ряд задач:*

- синтез цеолитов;
- исследование и оптимизация состава катализаторов;
- поиск оптимальных условий проведения процесса переработки прямогонного бензина.

### **Введение**

В мировом производстве автомобильных бензинов наблюдается закономерная тенденция к повышению их октановых чисел и улучшению экологических характеристик, главным образом, за счет снижения содержания ароматических углеводородов, обладающих канцерогенными свойствами. В настоящее время каталитический риформинг уже не справляется с поставленными задачами. Альтернативным решением получения бензинов требуемого качества является процесс переработки прямогонных бензиновых фракций с использованием катализаторов на основе цеолитов типа ZSM-5, модифицированных нанопорошком никеля. Высококремнеземные цеолиты (ВКЦ), модифицированные катионами металлов, обладают бифункциональными свойствами: с участием кислотных центров самого цеолита протекают реакции крекинга, изомеризации и ароматизации исходных молекул углеводородов, а катионы модифицирующих металлов способствуют интенсификации реакций отрыва и переноса протонов.

#### **Характеристика проекта**

Создана лабораторная установка по получению катализаторов. Разработаны методики синтеза и модификации катализаторов, получены первые экспериментальные образцы,

проведены основные исследования их свойств, обрабатывается технология переработки прямогонного бензина в лабораторных условиях.

Синтез ВКЦ с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$  осуществляли гидротермальным способом из щелочных алюмокремнегелей. Для модификации свойств катализатора в него вводили НРП никеля путем механического смешения. Смешение ВКЦ и рассчитанного количества НРП никеля проводилось в шаровой вибрационной мельнице в течение 2 часов. Концентрация НРП никеля в ВКЦ изменялась от 0,1 до 1,5 мас. %. НРП никеля был получен газофазным способом в Институте физики металлов УрО РАН (г. Екатеринбург). Преимущественный размер частиц составлял 70 нм. Все образцы подвергались прессованию, измельчению и затем отбиралась фракция 1-2 мм.

Исследование кислотных свойств синтезированных катализаторов проводили методом термопрограммированной десорбции аммиака. Силу кислотных центров рассчитывали по температурным максимумам на термодесорбционных кривых. Концентрацию кислотных центров в исследуемых образцах определяли по количеству аммиака, десорбирующегося в момент фиксации десорбционных пиков, и выражали в микромолях на 1 г катализатора.

Каталитическую активность приготовленных цеолитов исследовали на установке проточного типа. Испытания проводили при атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья  $2 \text{ ч}^{-1}$ , температура реакции варьировалась от 300 до 380 °С. В качестве сырья использовали прямогонную бензиновую фракцию с октановым числом 64 пункта. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом.

Проведенные исследования показали, что добавка к цеолиту небольшого количества НРП никеля (0,1 – 0,25 %) позволяет увеличить выход высокооктанового бензина на 10 % и снизить на 20 – 40 °С температуру начала процесса превращения прямогонной бензиновой фракции.

### Прогнозируемый результат проекта

Реализация данной разработки даст возможность получать катализатор, внедрение которого будет способствовать улучшению экологической обстановки в стране за счет снижения вредных выбросов в атмосферу, образующихся при сжигании топлива в двигателях внутреннего сгорания, и получению из легких бензиновых фракций более дешевого высококачественного автомобильного бензина.

В результате реализации данного проекта планируется получить экспериментальную партию катализатора со следующими заданными техническими характеристиками:

внешний вид	экструдаты белого цвета
термическая устойчивость	до 800 °С
насыпная плотность	0.5-0.9 г/см <sup>3</sup>
удельная поверхность	~150-200 м <sup>2</sup> /г
время работы в межрегенерационном цикле	до 60 часов
срок службы	~200 часов
себестоимость	~1.8 тыс.руб/кг

### Расчет себестоимости на 1кг. продукции.

Наименование	Цена	Количество	Стоимость, тыс.руб.
Цеолит	~0.5 тыс.руб/кг	~ 1 кг	
Модификатор (НГФП)	~0.5 тыс.руб/100г	~ 100 г	
Эл-энергия	~1.88 р/КВтч	~ 10 КВтч	
Заработная плата	600 руб/день		
		Итого	~1.8

В ближайшие годы предполагается выход с продуктом на рынки Западно- и Восточно-сибирского регионов.



## РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И «ЧИСТОГО» ВОДОРОДА ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Чичкань А. С.  
Новосибирский государственный технический университет,  
630092, Новосибирск, Пр. Карла Маркса 20

### Краткая аннотация

В работе предполагается разработать новые методы получения и выделения «чистого» водорода из природного газа. Метод получения водорода будет основан на каталитическом разложении метана на углеродные нанотрубки и водород. В настоящем проекте предполагается разработать высокоэффективные катализаторы получения углеродных нанотрубок из природного газа. Катализаторы должны иметь рабочие температуры 700-750°C, которые являются оптимальными для равновесной реакции разложения метана. Предполагается также разработать каталитический реактор для проведения процесса разложения метана на водород и углеродные нанотрубки. Предусматривается провести поиск наиболее эффективных методов выделения водорода из реакционных смесей.

### Введение

В настоящее время актуальна проблема получения водорода и углеродных наноструктур. Комплексное решение поставленной задачи являются наиболее оптимальным и экономичным. Водород очень востребован в химической промышленности. Существуют различные способы получения водорода. Однако все они имеют существенные недостатки. Так, например, электролиз воды для получения водорода требует большого количества электроэнергии и является дорогостоящим процессом. При реализации процессов газификации угля и парового риформинга природного газа в продуктах реакции содержатся оксиды углерода, которые являются ядами для многих катализаторов синтеза аммиака и катализаторов гидрирования. В этих случаях водород нуждается в дополнительной очистке, которая повышает его стоимость. Альтернативным может являться метод получения водорода среднетемпературным пиролизом метана и других углеводородных газов с использованием эффективных катализаторов. В ходе данной реакции помимо водорода происходит образование полезного углеродного продукта – углеродных нанотрубок.

### Характеристика проекта

Привлекательным представляется процесс, в котором продуктами реакции являются водород и углеродные нанотрубки. Предварительные исследования, проведенные в реакторе с весами Мак-Бена, показали, что перспективной каталитической системой является Fe-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Было установлено, что этот Fe-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор обладает высокой активностью. Особенностью углеродных нанотрубок является их низкая (0,07-0,08 г/см<sup>3</sup>) насыпная плотность. Поэтому для получения значительных количеств водорода и углеродных нанотрубок надо или чаще проводить перезагрузку катализатора, или увеличивать размеры реактора. Другим решением этой проблемы является создание установки непрерывного действия. В связи с этим для реализации проекта в 2009 году планируется создание оригинальной установки непрерывного действия для получения водорода и углеродных наноматериалов из природного газа. Объем реактора 1 л.

В следующем 2010 году планируется провести длительные эксперименты по отработке режимов работы установки. Предварительные оценки показывают, что при разложении природного газа будет образовываться не только водород, но и оставаться неразложившийся метан в количестве 15-20%. Поэтому при производстве чистого водорода требуется очистка

его от метана. В связи с этим будет исследована возможность разделения смесей, содержащих водород и остатки углеводов. Для этого предполагается при температурах от  $-30^{\circ}\text{C}$  до  $0^{\circ}\text{C}$  адсорбировать остатки углеводорода из  $\text{H}_2\text{-CH}_4$  смесей на углеродных адсорбентах. В качестве адсорбентов предполагается использовать микропористые угли: АГН, СКТ-2а, СКТ-6а, БАУ, ТЛ-830, а также уникальные активированные угли, разработанные в Институте катализа. Активированные угли были получены методом химической активации рисовой шелухи. Удельная поверхность активированных углей по БЭТ может достигать  $3500\text{ м}^2/\text{г}$ , объемом пор –  $3,0\text{ см}^3/\text{г}$ , а объемом микропор –  $1,9\text{ см}^3/\text{г}$ . Полученный материал имеет сорбционную емкость по метану до 40 вес.% при температуре  $0^{\circ}\text{C}$  и 60 атм, что делает перспективным их применение для очистки водорода от остатков углеводов.

### **Прогнозируемый результат проекта**

К концу 2010 г. будет разработана технология получения «чистого» водорода и углеродных нанотрубок из природного газа.

Благодаря своим уникальным свойствам углеродные нанотрубки имеют широкий спектр возможного применения:

- наполнители для высокопрочных композиционных материалов и волокон;
- электронные приборы и устройства (диоды, транзисторы, катоды полевых эмиттеров электронов, элементы памяти для сверхбыстрой и сверхмалой цифровой техники, усилители и генераторы для сотовой связи);
- материалы для химических источников тока, аккумуляторов водорода, электролитических конденсаторов;
- неразрушающиеся нанозонды в сканирующих микроскопах, нанопипетки, предназначенные для введения в клетки живых организмов с целью изучения их химической природы, химические сенсоры газов;
- нанотрубки могут быть также использованы, как сорбенты и носители для создания катализаторов.

В настоящее время на мировом рынке стоимость 1 г углеродных нанотрубок составляет порядка 60 евро. Производство углеродных нанотрубок является актуальным. Например, компания-исследователь Байер является одним из ведущих производителей углеродных нанотрубок. "Байер МатериалСайенс", один из трех субконцернов Байер АГ – одно из немногих предприятий, которое производит углеродные нанотрубки в промышленном масштабе при стабильно высоком качестве. Уже с 2007 года в Бад-Лауфенбурге работает пилотная установка с годовой мощностью в 60 тонн, использующая каталитический метод.

За счет реализации как углеродных нанотрубок, так и водорода, предлагаемый процесс среднетемпературного каталитического пиролиза углеводов является перспективным с экономической точки зрения.



## МОДЕЛИРУЮЩАЯ СИСТЕМА ПРОЦЕССА ФТОРИСТОВОДОРОДНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ВЫСШИМИ МОНООЛЕФИНАМИ

Шнидорова И. О.

*Томский политехнический университет, Химико-технологический факультет, Кафедра химической технологии топлива, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30*

### Краткая аннотация

Целью проекта является разработка технологической моделирующей системы (ТМС) процесса фтористоводородного алкилирования бензола высшими олефинами с получением линейных алкилбензолов (ЛАБ), являющихся основным сырьем для производства синтетических моющих средств (СМС). Компьютерная программа будет являться аналогом действующей установки; ее использование позволит повысить эффективность промышленного процесса путем подбора оптимальных технологических условий его проведения.

### Введение

Устойчивый рост спроса на синтетические моющие средства и дефицит производственных мощностей привел к необходимости поиска методов увеличения выпуска этой продукции, а также глубины переработки сырья.

В связи большими материальными затратами на исследование производственных объектов экспериментальным путем, разработка интеллектуальных систем моделирования нефтехимических процессов является одним из наиболее перспективных направлений развития отечественной науки.

Математическое моделирование процесса алкилирования бензола представляется наиболее актуальным, так как именно строение ЛАБ влияет как на биологическую разлагаемость получаемых СМС, так и на их растворимость, моющие характеристики.

Модель данного процесса может также послужить средством для определения оптимального типа катализатора процесса алкилирования и анализа рациональности перевода действующих установок с жидкого катализатора на использование твердых, обладающих рядом экологических и экономических преимуществ.

### Характеристика проекта

Основными этапами производства СМС являются стадии дегидрирования олефинов, гидрирования побочных продуктов и алкилирования бензола моноолефинами.

На кафедре химической технологии топлива Томского политехнического университета уже разработаны технологические моделирующие системы (ТМС) процессов дегидрирования  $n$ -парафинов  $C_{10}$ - $C_{14}$  (с учетом закоксовывания Pt-катализатора) и гидрирования диолефинов. Моделирующая система для процесса алкилирования бензола  $n$ -олефинами разрабатывается впервые.

Математическое описание процесса алкилирования учитывает механизмы и термодинамические особенности всех протекающих реакций, а также гидродинамический режим в аппарате, благодаря чему позволяет описывать процесс в широком интервале параметров, прогнозировать его протекание и определять оптимальные условия проведения процесса, с точки зрения максимального выхода и качества целевого (доля линейного изомера в ЛАБ, содержание 2-фенилалканов, бромный индекс) и побочного продукта – тяжелого алкилата (ТА).

Характерной особенностью процесса алкилирования является, во-первых, его многокомпонентность, а во-вторых, колебание состава перерабатываемого сырья,

поступающего в реактор с блока гидрирования. Это вызывает нестационарность процесса и отрицательно сказывается на качестве продукта, селективности процесса и конверсии сырья. К тому же, концентрация катализатора – фтороводорода, а, значит, его активность, меняется в ходе процесса (за счет разбавления тяжелым алкилатом). Поэтому одним из дальнейших этапов работы будет являться учет влияния кислотности среды на скорость реакций, а также объединение математических моделей стадий дегидрирования, гидрирования и алкилирования в единую технологическую моделирующую систему, которая позволит провести комплексное исследование, касающееся влияния взаимосвязанных параметров всех стадий производства на выход и качество продуктов.

Помимо повышения эффективности процесса получения длинноцепочных алкилбензолов, данная модель может являться основой моделирования и оптимизации процессов получения алкилбензолов с короткими боковыми цепями (стирол, кумол, дивинилбензолы).

Заложенный в модель механизм превращений углеводородов в процессе алкилирования позволит использовать модель для исследования протекания процесса с использованием гетерогенных катализаторов (суперкислотных, металлических, на основе алюмосиликатов и молекулярных сит), более экономически выгодных и экологически безопасных, выбора наиболее эффективных из них, что может послужить отправной точкой при переводе действующих гомогенных реакторов алкилирования на гетерогенные катализаторы.

### Прогнозируемый результат проекта

С использованием модельных расчетов было установлено, что режим проведения процесса при температуре 59 С, соотношении бензол : олефины = 9,4 : 1 и соотношении парафины : олефины = 3 : 1 является наиболее предпочтительным, чем базовый вариант, реализованном на заводе ЛАБ-ЛАБС «ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез» (температура входного потока 57,5 С; мольное соотношение бензол : олефины = 6,92 : 1; массовое соотношение парафины : олефины = 8,96 : 1; расход сырья 221908,5 кг/ч).

Проведение процесса в оптимальном режиме не потребует дополнительных затрат на подогрев 197076,63 кг/ч сырья, а наоборот, снизит затраты на 563, 26 руб./сутки за счет снижения массы сырья. Снижение дохода за счет падения выхода ТА с 314,9 до 226,9 кг/ч составит около 48153,6 руб./сутки. Затраты на дополнительное количество бензола (0,816 т/сутки) составят 16483,2 руб./сутки. Экономический эффект от повышения выхода ЛАБ с 7276,9 до 7418,2 кг/ч составит около 142430,4 руб./сутки (стоимость ЛАБ и ТА принята равной 42000 руб./т. и 22800 руб./т. соответственно).

Таким образом, экономический эффект (с учетом издержек) от изменения технологических условий составит 78356,86 руб./сутки.

Цену выполняемой НИР определим по формуле:

$$Ц = C_{НИР} + \frac{\Phi_{зн} \cdot R}{100\%} \cdot k_o$$

где  $C_{НИР}$  - себестоимость НИР, руб.;  $\Phi_{зн}$  - фонд заработной платы работников, непосредственно занятых выполнением НИР, руб.;  $R$  - нормативная рентабельность, примем равной 20%;  $k_o$  - коэффициент, учитывающий заработную плату обслуживающего и управленческого персонала, примем равным 10 %. Получаем  $Ц=388792,92$  руб.

Рассчитаем эффективность внедрения данного программного продукта по формуле:

$$E_s = Э / З = \frac{78356,86}{388792,92} = 0,202$$

Таким образом, стоимость программного продукта окупится через 5 суток работы установки.



## РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ СЕРООЧИСТКИ, ОСНОВАННЫХ НА РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА КИСЛОРОДОМ

Шуваева М. А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090, г. Новосибирск, Пр. Акад. Лаврентьева, 5*

### Краткая аннотация

Реакции окисления сероводорода до серы или до сернистого ангидрида играют большую роль в технологических процессах обезвреживания сернистых газов. Реакция селективного окисления  $H_2S$  до серы используется для очистки отходящих газов процесса Клауса, природных и других технологических газов. Катализаторы, активные в реакциях окисления  $H_2S$ , могут использоваться в качестве защитного слоя в реакторах процесса Клауса. Основными недостатками используемых в настоящее время Fe-содержащих катализаторов селективного окисления является их дезактивация, существующие катализаторы защитного слоя неактивны в реакции Клауса, гидролиза COS и  $CS_2$ .

Цель нашего проекта – разработка научно обоснованных подходов для создания стабильных катализаторов селективного окисления сероводорода в технологических газах различного происхождения (отличающихся количеством водяного пара) и разработка катализатора защитного слоя процесса Клауса, характеризующегося высокими защитными свойствами наряду с высокой активностью в реакциях Клауса, гидролиза COS и  $CS_2$ .

Для осуществления поставленной цели будут решаться следующие задачи:

- Проведено исследование влияния предшественника активного компонента, способа нанесения и условий термообработки на фазовый состав, каталитические свойства и устойчивость Fe-содержащих катализаторов селективного окисления.
- Проведено исследование влияния водяного пара на каталитические свойства Fe, Mn-содержащих катализаторов в реакциях окисления  $H_2S$  и углеводородных газов с целью оценки перспектив использования данных систем для очистки от  $H_2S$  отходящих газов процесса Клауса, природных и других технологических газов.
- Проведен синтез катализаторов на основе оксида алюминия, содержащих в качестве промоторов соединения Fe, Co, Ni; изучено влияние природы предшественника, условий приготовления и термообработки на состояние активного компонента, защитные и каталитические свойства полученных образцов в реакциях Клауса, гидролиза COS и  $CS_2$ .

### Введение

Крупнейшими источниками загрязнения атмосферы соединениями серы являются кислые газы, получаемые в результате очистки нефти и природного газа. В мировой и отечественной практике нефтепереработки наметилась устойчивая тенденция увеличения содержания серы в сырой нефти. Развитие нефтегазового комплекса предусматривает все более широкое внедрение различных схем утилизации попутных газов, которые составляют до 10% от количества добываемой нефти, взамен их сжигания. Все известные способы их утилизации потребуют предварительной очистки от серосодержащих соединений.

Процесс Клауса эффективно используется только для очистки кислых газов с высокой концентрацией  $H_2S$ . Перспективным решением проблемы извлечения  $H_2S$  из низкоконцентрированных газов является его селективное окисление. Технология получила распространение только для очистки отходящих газов процесса Клауса, в основном из-за отсутствия катализаторов, характеризующихся высокой селективностью в реакции

окисления  $H_2S$  в серу и устойчивостью в условиях, предусматривающих эксплуатацию при стехиометрическом соотношении кислорода и сероводорода.

Вторым аспектом работы является разработка катализаторов для защиты от сульфатации традиционных алюмооксидных катализаторов процесса Клауса, которые дезактивируются в присутствии следов кислорода из-за образования сульфатов. Данные катализаторы не подлежат регенерации, и перегрузка одной установки приводит к появлению 160-240 тонн токсичных и дурно-пахнущих отходов. Современные катализаторы защитного слоя характеризуются низкой активностью в реакциях Клауса, гидролиза  $COS$  и  $CS_2$ . Актуальность данной проблемы подтверждается предложением ОАО «Катализатор» о проведении совместных работ по разработке эффективного катализатора защитного слоя.

Таким образом, актуальность разработки эффективных катализаторов сероочистки в будущем будет только возрастать, стимулируемая с одной стороны ужесточением требований к содержанию вредных примесей в газовых выбросах промышленных производств (с введением экономических санкций), а с другой стороны – увеличением объемов и ассортимента серосодержащих газов, нуждающихся в очистке.

### Характеристика проекта

Автор предлагаемого проекта имеет значительный экспериментальный задел в данной области исследований. В частности, изучены каталитические свойства и устойчивость к сульфидированию ряда оксидов и сульфидов переходных металлов (Fe, Mn, Co, Ni, Cr, Cu и Zn) в реакциях окисления  $H_2S$  кислородом, при этом состояние активного компонента до и после реакции контролировалось с помощью методов РФА и РФЭС.

Установлено, что соединения Cu, Zn и Cr характеризуются незначительной активностью. Поведение сульфидов различных металлов отличается существенным образом:  $FeS_2$  обеспечивает селективное окисление  $H_2S$  до  $SO_2$ ;  $MnS$  обеспечивает селективное окисление  $H_2S$  в серу; в присутствии  $CoS_2$  и  $NiS_2$  сероводород превращается в  $SO_2$  и серу. Катализаторы, содержащие оксиды Co, Mn и Ni, оказываются неустойчивыми в реакционной среде и в ходе проведения реакции превращаются в соответствующие сульфиды. Наиболее активным и селективным в реакции окисления  $H_2S$  оказался катализатор  $Fe_2O_3/SiO_2$ , после реакции не наблюдается образование  $FeS_2$ . Таким образом, выявлены соединения, обеспечивающие преимущественное превращение  $H_2S$  в серу или в сернистый ангидрид.

Для разработки катализатора селективного окисления  $H_2S$  в серу планируется:

- Провести исследование влияния предшественника активного компонента, способа нанесения и условий термообработки на каталитические свойства и устойчивость Fe-содержащих катализаторов в реакции селективного окисления  $H_2S$ .
- Провести исследование влияния водяного пара на каталитические свойства Fe, Mn-содержащих катализаторов в реакциях окисления сероводорода.
- Провести исследование каталитических свойств Fe, Mn-содержащих катализаторов в реакциях окисления углеводородных газов с целью оценки перспектив использования данных систем для очистки от  $H_2S$  природных и попутных газов.

Для разработки катализаторов защитного слоя планируется:

- Провести приготовление катализаторов на основе оксида алюминия, содержащих в качестве промоторов соединения Fe, Co, Ni;
- Исследовать влияние природы предшественника, условий приготовления и термообработки на состояние активного компонента;
- Провести сравнительное исследование защитных свойства полученных образцов в условиях первого, второго и третьего конвертора процесса Клауса;
- Провести сравнительное исследование каталитических свойств полученных образцов в реакциях Клауса, гидролиза  $COS$  и  $CS_2$ ;
- Выбрать оптимальный состав и способ приготовления катализатора, оформить лабораторный регламент и заявку на патентование катализатора защитного слоя.

**Прогнозируемый результат проекта**

По разработанной технологии будет организовано производство катализаторов защитного слоя в ОАО «Катализатор». Увеличение срока эксплуатации алюмооксидных катализаторов Клауса на 4 года (в 2 раза) на двухступенчатой установке получения серы 1У350 позволит сэкономить 400тыс \$ (100 т\* 4000\$) на замене катализатора и уменьшить количество техногенных отходов. Полученные в ходе выполнения проекта результаты послужат основой для разработки катализаторов окисления сероводорода в серу в различных технологических газах.

## Критерии для рейтингового голосования при отборе участников молодежного научно-инновационного конкурса

Оргкомитет программы УМНИК понимает, что эксперты прекрасно представляют какими критериями руководствоваться при отборе участников программы. Поэтому приводимый ниже перечень является сугубо ориентировочным и иллюстрирует в качестве примера лишь один из возможных вариантов набора критериев.

1. Уровень инновационности идеи (предложения, метода, способа ...).

1.1. Идея должна быть новой, впервые сформулированной именно самим номинантом. В этом смысле все номинанты равны. Остальные просто не могут быть номинированы на участие в этой программе.

1.2. Уровень наукоемкости тем выше, чем более:

- основательны научные исследования, в результате которых она появилась;
- основательны дальнейшие научные исследования, необходимые для ее реализации.

(Идее застешки «молния» (не говоря уже о канцелярской кнопке) при всей ее революционирующей роли не предшествовали основательные научные исследования);

1.3. Техническая значимость тем выше, чем большее влияние ее реализация окажет на уровень техники. «Пионерные» идеи (изобретения)

- пенициллин, лазер, синтез алмазов - открывают новые отрасли науки и техники.

Идеальная по инновационности идея неожиданна для рынка. Поэтому она им не может быть сейчас востребована, она сама формирует новую потребность и нишу рынка.

Высокий технический уровень имеют решения, например, многоотраслевого использования.

Оригинальные технические решения дают новые принципы решения известной задачи.

Есть решения, позволяющие решить проблему еще одним, дополнительно к известным, способом. Но и в этом случае, если уже известно 10 способов решения задачи, то новый способ может и не давать существенных преимуществ в решении задачи или давать их только в очень ограниченном по масштабам применения числе случаев.

А может быть и просто рацпредложение.

1.4. Масштабность использования предложения тоже может сильно различаться - от решения локальной задачи одного местного потребителя до ...

Грубый способ оценки масштабности экспертами - возможный полный объем производства продукта на основе данного предложения -  $10^6$ ,  $10^7$ ,  $10^8$ ,  $10^9$ ,  $10^{10}$ ,  $10^{11}$  рублей "

1.5. Срок превращения идеи в конечный продукт с выходом его на рынок:

2-3 года - не в УМНИК, а в СТАРТ

10-15 лет - пока на гранты РФФИ

5-7 лет в УМНИК (новизна, рискованность идеи, объем необходимых научных исследований не позволяют уложиться в 2-3 года, но и не требуют 10-15 лет)

1.6. Идея тем актуальней, чем меньше вероятность того, что за 5-7 лет в результате научных исследований появятся и «раскрутятся» до продукта другие более эффективные пути решения задачи.

Организационная схема превращения идеи в продукт неважна - сам ли УМНИК создаст и «раскрутит» малую фирму; организует реализацию, оставаясь в университете или институте РАН; придет на «Северсталь» (условно) и организует там производство; продаст лицензию INTEL (условно) и INTEL ее реализует; другой ли путь, решает он сам.

## 2. Инновационность личности УМНИКА:

- лидер (харизматик);
  - командный человек;
- способен оптимально сочетать научную, техническую и организационную деятельность;
- представляет, что свои права (включая права на интеллектуальную собственность) надо защищать и за них придется бороться;
  - видит (и правильно) риски (и не только научные) на пути превращения его идеи в продукт;
  - реально оценивает свои возможности;
  - хотя бы укрупненно представляет, как он уложится в срок 5-7 лет с выводом продукта по его идее на рынок. И почему не в 2-3 года и не за 10-15 лет?;
  - увлек вас своей идеей, ясно ли ее излагает;
  - хочет разбогатеть на своей идее и обогатить свою команду;
  - видит, чем ему «поможет» поддержка по программе и собирается оптимально использовать средства;
  - видит пробелы в своем образовании, которые ему будут мешать;
  - отличается самостоятельностью и творческой инициативой в проведении исследований;
  - владеет экспериментальной техникой и активен в привлечении новых методов исследований;
  - правильно оценивают существующий в мире уровень науки и техники в зоне использования своей идеи.

Для рекомендуемых экспертами участников программы просьба очень четко указать, за какую собственно идею (предложение) они отобраны.

НИОКР по реализации предложенного способа (метода, идеи) программа и будет поддерживать. Пример: «За предложенный способ (метод, идею) ... расширения энергетического диапазона детектора..., отличающийся...».

Совсем не обязательно, чтобы «гранта» программы (по 200 тыс. рублей два года подряд) полностью хватало на необходимый НИОКР.

УМНИК сам организует работу по привлечению необходимого финансирования. Программа оказывает ему поддержку на начальном этапе работы над его идеей.

**Научное издание**

**Материалы молодежного научно-технического форума**

**«СибХИТ-2009»:**

**«Сибирь – Химия, Инновации, Технологии»**

Материалы опубликованы в авторской редакции

Ответственный за выпуск:

к.х.н. А.А. Ведягин

Компьютерная верстка:

к.ф.-м.н. Д.Ф. Хабибулин