Всероссийская конференция лауреатов Фонда имени К.И. Замараева

Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа



МБНФ им. К.И. Замараева - 10 лет

16-19 мая 2007 года

Тезисы докладов



Новосивирск 2007

Международный благотворительный научный фонд имени К.И. Замараева

Институт катализа имени Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук

Всероссийская конференция лауреатов Международного благотворительного научного фонда им. К.И. Замараева

«Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа»

16-19 мая 2007 года, Новосибирск

Тезисы докладов

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

Финансовую поддержку конференции оказали:

РОССИЙСКИЙ ФОНД ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ



ФОНД СОДЕЙСТВИЯ РАЗВИТИЮ МАЛЫХ ФОРМ ПРЕДПРИЯТИЙ В НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКОЙ СФЕРЕ (КОНКУРС У.М.Н.И.К.)



CATACON, Новосибирск



Оргкомитет

Академик Асеев А.Л. Институт физики полупроводников СО РАН,

Новосибирск

Д.х.н. Бухтияров В.И. Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,

Новосибирск

Д.х.н. Дзюба С.А. Институт химической кинетики и горения

СО РАН, Новосибирск

Д.х.н. Иванова И.И. Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, Москва

Член-корр. РАН Лихолобов В.А. Омский научный центр СО РАН, Омск

Академик Лунин В.В. Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, Москва

Член-корр. РАН

Институт химии твердого тела и механохимии

Ляхов Н.З. СО РАН, Новосибирск

К.х.н. Минюкова Т.П. Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,

Новосибирск

Академик Молин Ю.Н. Институт химической кинетики и горения

СО РАН, Новосибирск

Академик Сагдеев Р.3. Международный Томографический центр

СО РАН, Новосибирск

К.х.н. Скубневская Г.И. Институт химической кинетики и горения

СО РАН, Новосибирск

К.х.н. Ведягин А.А. Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН,

Новосибирск

Академик Пармон В.Н., Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск – председатель Оргкомитета

К.ф.-м.н. Замараева Л.А., Институт элементоорганических соединений имени А.Н. Несмеянова РАН, Москва – руководитель проекта

Замулина Т.В. – Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, секретарь Оргкомитета

Уважаемые участники конференции!

Международный благотворительный научный Фонд имени К.И. Замараева рад приветствовать Вас в дни празднования своего 10-летнего юбилея!

Наш Фонд организован 4 августа 1997 года в память о выдающемся российском учёном Кирилле Ильиче Замараеве с целью финансовой поддержки молодых отечественных учёных-химиков, занимающихся фундаментальными исследованиями в химическом катализе и смежных областях науки.

МБНФ им. К.И. Замараева – один из первых в России благотворительных научных фондов, он не получает средств из бюджета. Это уменьшает число возможных стипендиатов Фонда, но во многом благодаря этому нам удаётся сохранить свою независимость. Стипендии присуждаются Экспертным Советом Фонда на конкурсной основе, в состав рецензентов входит более 40 видных российских учёных-химиков, что обеспечивает на наш взгляд объективность в оценке представленных на конкурс работ.

За 10 лет работы Фондом профинансировано свыше 130 именных стипендий для студентов и аспирантов из разных городов России. Фонд многократно принимал участие в работе 2-х крупнейших Международных студенческих конференций в МГУ и НГУ, организовывал благотворительные концерты памяти выдающихся Российских учёных.

В этом году МБНФ им. К.И. Замараева впервые проводит Всероссийскую конференцию своих лауреатов под названием «Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа» – к 10-летию основания Фонда. В этой конференции приняло участие около 40% всех наших стипендиатов. Принимая во внимание, что стипендиаты живут в разных удалённых от Новосибирска точках России, это не мало.

Наша конференция аккредитована Фондом поддержки развития малых форм предприятий (Фонд Бортника), что также является доказательством признания эффективности работы Фонда имени К.И. Замараева. Мы присоединяемся к словам И.М. Бортника: «Страна с такой численностью населения и раскинувшаяся на ог-

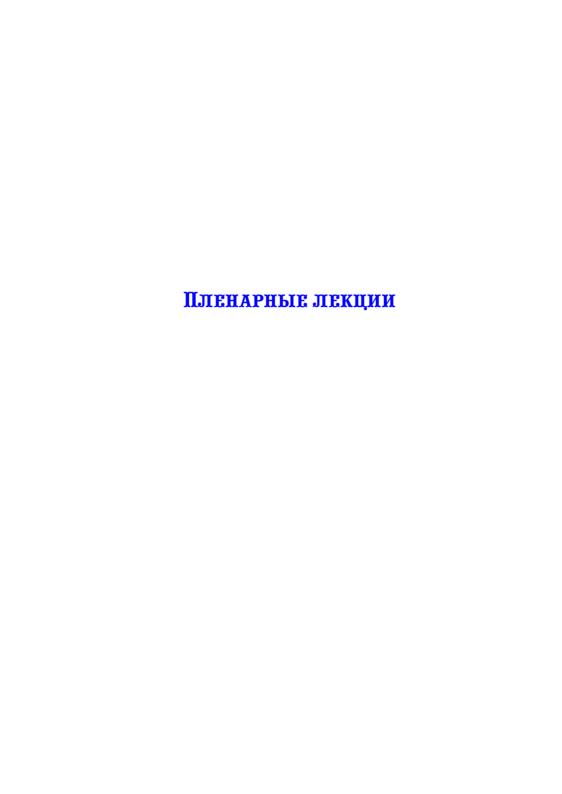
ромной территории не может выжить без национальной промышленности». Добавим, что национальная промышленность в свою очередь не может выжить без национальной науки. Фонд имени К.И. Замараева помогает развитию отечественной науки, поддерживая самую перспективную её часть — молодых учёных, и, сотрудничая с Фондом Бортника, напрямую способствует развитию национальной наукоёмкой промышленности.

Желаем всем участникам Конференции успехов и плодотворного сотрудничества!

До новых встреч!

С уважением,

Исполнительный директор МБНФ имени К.И. Замараева Людмила Александровна Замараева



In Situ ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

А.Г. Степанов

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Новосибирск, Россия
E-mail:stepanov@catalysis.ru

Исследование на молекулярном уровне процессов, протекающих на поверхности гетерогенных катализаторов с участием углеводородов, трудно сегодня представить без применения современной ЯМР спектроскопии твердого тела. Более, чем 40 летний прогресс в развитии метода ЯМР с целью получения спектров высокого разрешения для твердых тел и адсорбированных молекул сделал возможным детальный анализ углеводородов на поверхности катализаторов, а также привел к возможности проведения ЯМР исследований химических реакций *in situ*.

В докладе представлены общие принципы регистрации спектров высокого разрешения для молекул углеводородов, адсорбированных на поверхности твердых катализаторов и проведения *in situ* мониторинга химической реакции на поверхности. Суть методики получения спектров высокого разрешения состоит во вращении исследуемого образца под «магическим углом» и применении высокомощного протонного подавления для регистрации спектров углерода ¹³С (ЯМР ВМУ). Будут продемонстрированы общие подходы для получения спектров ЯМР ВМУ образцов, чувствительных к воздействию атмосферной влаги, а также в случае записи спектров в контролируемой газовой атмосфере. Будут приведены примеры использования ЯМР ВМУ in situ для анализа продуктов и интермедиатов превращения углеводородов на поверхности кислотных гетерогенных катализаторов, а также примеры исследования активации алканов и установления механизмов реакций. Особое внимание уделено демонстрации возможности проведения ЯМР кинетических исследованией in situ в области высоких температур (~300 °C), где протекает большинство каталитических реакций.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОМАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ

Э.М. Мороз

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия E-mail: Emoroz@catalvsis.ru

Основным физическим методом исследования объемной структуры твердых тел остается рентгеновская дифракция. Рентгенографические методы дают информацию о фазовом составе образцов, о кристаллической структуре (параметрах элементарной ячейки, координатах атомов, заселенности позиций), о размерах областей когерентного рассеяния (ОКР), микроискажениях, плотности дислокаций, Однако общая дифракционная картина характеризует только усредненную структуру материалов.

Особых подходов требует изучение наноматериалов поскольку такие материалы дают дифракционную картину, характерной особенностью которой является, как правило, большой фон, широкие и мало интенсивные дифракционные пики из-за малых ОКР и плохой окристаллизованности. Локальная структура наноматериалов часто отличается от усредненной, однако именно она может определять такие их важные свойства, как термостабильность, прочность, каталитические свойства.

Рентгенографический метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП), основанный на анализе не отдельных дифракционных пиков, а всей дифракционной картины в широкой области углов Вульфа-Брэгга, дает информацию о локальной структуре - межатомных расстояниях, координационных числах, статических искажениях. Он чувствителен к изменениям этих параметров в области, протяженностью 1-3 элементарных ячеек. Кроме того, метод РРЭП может быть использован для обнаружения фаз с размерами ОКР менее 3 нм, которые не выявляются при обычном фазовом анализе, поскольку каждая фаза обладает своим набором межатомных расстояний и координационных чисел и кратчайшие расстояния проявляются всегда из-за обязательного

наличия ближнего порядка. При анализе наноматериалов выявляется зависимость значений координационных чисел от размеров наночастиц. Такая зависимость может быть положена в основу определения размеров наночастиц, меньших, чем 3 нм.

Другой структурный метод, рентгеноспектральный, основанный на анализе тонкой структуры спектра края поглощения, - метод EXAFS-спектроскопии, в принципе дает такую же информацию. Несмотря на явное его преимущество перед методом РРЭП в части селективности, в отличие от последнего, метод EXAFS не дает абсолютных значений величин межатомных расстояний и имеет трудности в определении координационных чисел особенно для дальних координационных сфер в структуре.

Метод РРЭП, имеющий название метода парных функций распределения (PDF-analysis), ранее применяемый для изучения структур жидкостей и сплавов, в последнее десятилетие стал бурно развиваться в связи с большим количеством структурных исследований наноматериалов: нанообъектов и наноструктур. В Институте катализа СО РАН накоплен большой опыт по изучению методом РРЭП локальной структуры высокодисперсных катализаторов и носителей, типичных представителей наноматериалов.

В лекции приводятся разнообразные примеры применения метода РРЭП для изучения локальной структуры как нанообъектов (высокодисперсных гидроксидов, оксидов, металлов, нанесенных на различные носители), так и наноструктурированных материалов –, синтезированных различным путем.

НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ ДЛЯ СОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ

<u>Левченко Л.М.</u>*, Митькин В.Н.*,**

 * Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск ** ОАО "Новосибирский завод химконцентратов", Новосибирск, E-mail: luda@che.nsk.su

Принципы и методы получения новых классов наноструктурированных неорганических полимерных углеродных и фторуглеродных матриц (УМ и ФУМ) для новых поколений высокопористых сорбентов и катализаторов основаны на химической сшивке матриц с наноблоками функциональных материалов (ФМ) с заданными свойствами. Главными задачами при создании гетеронанокомпозитных матриц для сорбентов или катализаторов являются: трансформация гидрофобной поверхности ФУМ в гидрофильную, а также окисление поверхности УМ. Основным приемом для получения гидрофильных матриц, пригодных к иммобилизации ФМ, является контролируемый гидролиз связей sp³-C-F на поверхности частиц ФУМ с их заменой на кислородсодержащие группы sp³-C-OH, sp²-COOH, sp²-C=O и др.

В докладе представлены результаты физико-химических исследований новых материалов на основе мезопористых нанокомпозитных углерод-углеродных (УУНКМ) и углерод-фторуглеродных матриц (УФУНКМ), импрегнированных аморфной и кристаллической сурьмяной кислотой (СКА и СКК), а также каталитически активных функциональных материалов на основе оксидов Ni(II-III) и Bi(V). Показано, что СКА и СКК фиксируются в порах матриц УУНКМ и УФУНКМ в виде химически сшитых с поверхностью нанослоев оксидов Sb(V), с получением гетеронанокомпозитных ионообменных сорбентов нового типа HУМС-O-Sb, ФС-O-Sb и ФУКМ-O-Sb. Новые сорбенты устойчивы с действию сильных окислителей и испытаны в процессах извлечения ионов Na^+ и Ca^{2+} из водных растворов LiCl. Статическим методом определена их

обменная емкость по натрию, достигающая до 20 мг Na на 1 г сорбента Φ УКМ-O-Sb.

Разработаны гранулированные гетеронанокомпозитные катализаторы разложения ClO^- в щелочных растворах LiCl- УКН-2 и УКН-М, превосходящие известные суспензионные катализаторы на основе соединений Fe-Ni(II-III). Созданы новые типы гетеронанокомпозитных катализаторов ФУКМ-М и ФУКМ-МТ (системы "C - CF_x- MnO₂") для окисления тиолов в дисульфиды, а также катализаторы "C - CF_x- Bi(V)" для разложения гидразина.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КАТАЛИЗЕ НАНЕСЕННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ

В.И. Бухтияров

Институт катализа им.Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия E-mail: vib@catalysis.ru

Использование наноматериалов в катализе имеет давнюю историю и началось задолго до активного использования приставки "нано". В качестве примера следует упомянуть катализаторы на основе частиц благородных металлов нанометрового размера (Pt, Pd, Rh), диспергированных на оксидных носителях. Долгое время основной причиной использования металлов в высокодисперсном состоянии была оптимизация их использования за счет увеличения соотношения поверхность/объем (каталитические реакции протекают на поверхностных центрах). Однако позже было выяснено, что переход к нанометровым частицам металла может вызывать изменение удельной каталитической активности (УКА). Речь идет о появлении размерного эффекта в структурночувствительных каталитических реакциях, скорость которых в отличие от структурно-нечувствительных реакций меняется с изменением среднего размера частиц активного компонента. В данном сообщении будут представлены результаты двух недавних исследований, проводимых в лаборатории исследования поверхности Института катализа СО РАН, которые демонстрируют возможность использования размерных эффектов для увеличения активности наноразмерных катализаторов.

В качестве первой тестовой реакции для демонстрации возможных масштабов увеличения скорости реакции на наноразмерных частицах платины была выбрана реакция полного окисления метана на платине. Для серии катализаторов Pt/Al_2O_3 была обнаружена ярко выраженная корреляция между активностью катализаторов в реакции полного окисления метана и размером частиц активного компонента, так что в диапазоне средних размеров платиновых частиц 1-2 нм активность Pt/Al_2O_3 катализаторов увеличивалась на несколько порядков. Обнаружить данный эффект удалось, только после разработки способов синтеза образцов катализаторов с

монодисперсными частицами активного компонента, размер которых варьировался от $0.6\ \mathrm{дo}\ 22\ \mathrm{hm}.$

Второй пример касается каталитической системы, которая в настоящий момент может быть названа классическим примером "наноразмерного" эффекта в катализе – реакция окисления СО на золотых катализаторах. В 90-х годах прошлого столетия было открыто, что золото, которое всегда считалось одним из самых инертных металлов, при его диспергировании на диоксиде титана до размера частиц менее 5 нм проявляет в окислении СО более высокую каталитическую активность, чем традиционно используемая для этих целей платина. Целью нашей работы была разработка методов приготовления наноразмерных частиц золота на оксиде алюминия и исследование их каталитических свойств в реакциях низкотемпературного окисления СО. Были использованы четыре способа нанесения золота на оксид алюминия: методы пропитки по влагоемкости, нанесение-осаждением, химической прививки из жидкой или газовой фазы с использованием ацетилацетонатных комплексов золота. Последующее охарактеризование синтезированных образцов показало, что наноразмерные частицы золота могут быть получены только с помощью второго и четвертого способа приготовления. Как следствие, соответствующие катализаторы проявили высокую активность в низкотемпературном окислении СО. Сделан вывод о том, что технологичный носитель, как оксид алюминия может быть использован для приготовления высокоактивных золотых катализаторов окисления СО. Набором физикохимических методов изучены причины высокой термической стабильности приготовленных катализаторов.

ПЛ-5

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ



Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия E-mail:okunev@catalysis.ru

За одно десятилетие топливные элементы из известных только специалистам устройств превратились в перспективный источник энергии для огромного количества приложений. Наверное, секрет успеха топливных элементов заключается в сочетании простоты их использования с высокой экологической чистотой, удовлетворяющей строгим требованиям нового тысячелетия.

В первой части доклада рассмотрен принцип действия низкотемпературных топливных элементов, а также влияние активности катализаторов, транспортных свойств мембран и конструкции на характеристики водородо-воздушных и метанольных топливных элементов на твердополимерных электролитах. Ключевым компонентом таких устройств является мембранно-электродная сборка газоплотная протонпроводящая мембрана, на одной из поверхностей которой нанесен катализатор окисления топлива, а на другой – катализатор восстановления молекулярного кислорода. Окисление топлива на мембранно-электродной сборке происходит без прямого контакта с кислородом, при этом перенос протонов осуществляется через мембрану, а электронов - по электрической цепи, производя полезную электрическую работу.

Несмотря на кажущуюся простоту, топливные элементы являются высокотехнологичными устройствами, каждый компонент которых вносит существенный вклад в эффективность. Де-факто стандартом является использование в качестве катализаторов дорогостоящих систем на основе благородных металлов на угле с содержанием активного компонента 40 и более вес. %. Наиболее распротонпроводящих пространенным мембран типом

нафион — сульфонированный фторуглеродный полимер с высокой протонной проводимостью. Несмотря на достигнутый КПД преобразования химической энергии в электрическую более 60 %, что превышает КПД других способов получения электричества, на пути более широкой коммерциализации топливных элементов по прежнему немало препятствий. Актуальными фундаментальными проблемами остаются: для метанольных топливных элементов создание мембран с низкой проницаемостью по метанолу и разработка эффективных катализаторов окисления метанола; для водородовоздушных топливных элементов поиск активных каталитических систем с пониженным содержанием благородных металлов и толерантных к СО, разработка новых протонпроводящих мембран с термостойкостью выше 100°С. Следствием этих проблем является высокая стоимость топливных элементов и необходимость создания новой топливной инфраструктуры.

Во второй части доклада сделан обзор современного состояния способов получения водорода для водородо-воздушных топливных элементов с твердополимерной мембраной. Несмотря на большое разнообразие предложенных способов получения водорода, главной проблемой остается создание компактных и эффективных устройств (топливных процессоров) для конверсии углеводородного топлива в водород с содержанием СО менее 0,001 об.%. Чаще всего в топливных процессорах небольшой производительности используют промышленной способ конверсии углеводородов, включающий паровую или паровоздушную конверсию топлива и стадии средне- и низкотемпературной паровой конверсии СО. Для дальнейшей очистки водорода наиболее активно используют селективное окисление СО, хотя интенсивно развиваются также альтернативные мембранные и адсорбционные методы очистки.

В последней части доклада приведены несколько развивающихся проектов с использованием новых технологий, в том числе разработка портативных устройств для питания ноутбуков и мобильных телефонов на основе метанольных топливных элементов, создание водородомобилей на твердопомерных топливных элементах и сети заправочных станций, пилотный запуск бытовых коге-

ПЛ-5

нераторов (одновременное производство тепловой и электрической энергии) на твердополимерных топливных элементах.

Автор выражает признательность за поддержку его исследований в области топливных процессоров Фонду «Глобальная Энергия» (грант МГ 2006/04/5) и РФФИ (гранты №06-08-00258, 06-08-08089).



ФИЗИКОХИМИЯ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Арымбаева А.Т.

Российская академия наук, Сибирское отделение, Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия E-mail: Arymbaeva@mail.ru

Наночастицы металлов и их соединений являются основными исходными компонентами для получения материалов с новыми свойствами, поверхностных структурно-организованных слоев, а также для проведения с их помощью высокочувствительных аналитических процедур молекулярного распознавания. Наноструктурные материалы, содержащие наночастицы благородных металлов, имеют хорошие перспективы практического использования, так как проявляют необычные оптические, электрические, магнитные и каталитические способности.

Направленный синтез наночастиц с заданными характеристиками в значительной степени предопределяет их полезные технологические свойства. Наряду с другими системами для синтеза наночастиц благородных металлов широко используются обратномицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ). Успех мицеллярного синтеза связан с возможностью регулирования размера и состава полярной полости — главного компонента мицеллярного нанореактора. Цель представленной работы заключалась в исследовании физико-химических закономерностей процесса получения наночастиц золота в мицеллах оксиэтилированного (Triton N-42) и анионного (АОТ) ПАВ.

В работе исследована динамика роста зародышевых кластеров золота в обратных мицеллах, а также влияние таких параметров как гидродинамический радиус и толщина поверхностного слоя мицелл, концентрация восстановителя (моногидрат гидразина) и поверхностный потенциал наночастиц на стабильность мицеллярных систем. Показано, что рост зародышей золота происходит за счет поверхностного восстановления золота (III) до полного заполнения полярной полости мицеллы. Последующие изменения мицеллярной системы зависят от энергии взаимодействия наночастиц золота. Рассчитаны кинетические константы скорости восстановления и определены зоны

устойчивости наночастиц в обратных мицеллах в зависимости от структурных параметров наночастиц и мицелл.

Установлено, что стабильность систем зависит от гидродинамического радиуса мицелл, концентрации восстановителя, поверхностного потенциала и энергии межчастичного взаимодействия. Расчет энергии межчастичного взаимодействия показал, что наибольший вклад в стабилизацию вносит осмотическая составляющая расклинивающего давления, обусловленная отталкиванием углеводородных радикалов. Разработаны способы регулирования стабильности мицеллярных систем с наночастицами золота. В частности, в качестве дестабилизатора (коагулянта) был использован диоктилсульфид (ДОС). ДОС уменьшает толщину адсорбционного слоя ПАВ; в результате наночастицы могут подойти ближе и «свалиться» в потенциальную яму, создаваемую ван-дер-ваальсовским взаимодействием.

Проведенные физико-химические исследования дают возможность анализа перспектив практического использования полученных результатов с целью развития новых наукоемких технологий.

Во-первых, полученные наночастицы золота (а также серебра и других благородных металлов), могут быть использованы в качестве модельных систем для решения ряда каталитических проблем.

Во-вторых, обнаруженные зависимости кинетики восстановления и коагуляции от концентрации диоктилсульфида дают возможность использования наночастиц золота в качестве удобных тестсистем для определения сульфидных соединений в органических растворителях, например, в моторных топливах.

В третьих, исследования электроповерхностных свойств показали наличие положительного заряда и высокой электрофоретической подвижности наночастиц золота в мицеллах АОТ (электрокинетический потенциал составил 42 мВ). Наличие заряда позволяет проводить электрофоретическое концентрирование наночастиц непосредственно в органической фазе; оно основано на отделении мицелл с наночастицами золота от «пустых» мицелл. Предварительные эксперименты показали, что наночастицы выделяются на катоде в виде стабильного жидкого концентрата малого объема; причем процесс полностью обратим. Смена полярности электродов приводит к обратному движению наночастиц. Содержание золота в концентрате оказалось в 1000 раз выше исходного. Отметим, что это весьма не рядовые показатели (относительно из-

вестных методов концентрирования). Задача предполагаемого инновационного исследования заключается в том, чтобы стадию синтеза наночастиц предварить стадией дополнительного экстракционного концентрирования золота (III) из разбавленных (по золоту) водных растворов с высоким кислотно-солевым фоном. Такой подход даст в перспективе возможность: 1) получать наночастицы благородных металлов из дешевого сырья; 2) извлекать и концентрировать золото из разбавленных и сверх разбавленных водных растворов.

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ В СИСТЕМЕ «ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ, **ЛИСПЕРГИРОВАННЫЙ В НАНОПОРАХ»**

Новосибирск, пр. академика Академика Лаврентьева 5, Ê-mail:glaznev@catalysis.ru

В Институте катализа СО РАН разработан новый класс сорбентов воды «гигроскопичная соль в нанопористой матрице» (так называемые Селективные Сорбенты Воды - ССВ) [1]. Высокая сорбционная емкость, низкая температура регенерации и возможность целенаправлен- но варьировать сорбционные свойства в широком диапазоне обуславливают повышенный интерес к ССВ и, как следствие, стремительный рост работ по их изучению в мире. Они оказались перспективны для применения в адсорбционных тепловых насосах (АТН) [2], устройствах поддержания постоянной влажности, осушки газов [3] и др.

АТН сегодня рассматривают как реальную альтернативу компрессионным насосам [4], в которых используются газы, вносящие вклад в парниковый эффект и разрушение озонового слоя (Монреальский и Киотские протоколы). Эти устройства экологически безопасны и позволяют в качестве источника энергии использовать

низкопотенциальное тепло (например, солнечную энергию, тепло выхлопных газов и воды из системы охлаждения различных двигателей, тепловые отходы промышленности и пр.).

Несмотря на повышенный интерес к ССВ, кинетику сорбции такими композитами ранее подробно не изучали, хотя именно она часто определяет динамические характеристики реальных адсорбционных устройств. В двухкомпонентных сорбентах значительная доля воды поглощается введенной в поры



гигроскопичной солью. Это может приводить к новым кинетическим эффектам, связанным с химическим взаимодействием воды с солью, особенностями пространственного распределения соли в матрице, образованием водного раствора соли в порах и пр. В связи с этим актуальным является детальное изучение кинетики сорбции воды в новых материалах типа «соль в пористой матрице», в том числе в условиях, близких к реальному АТН, что и является основной целью работы.

В данной работе термогравиметрическим методом изучены изотермическая и неизотермическая кинетика поглощения воды в единичном зерне композитных сорбентов « $CaCl_2$ /силикагель КСК» и « $CaCl_2$ /оксид алюминия» и определены количественные характеристики этого процесса.

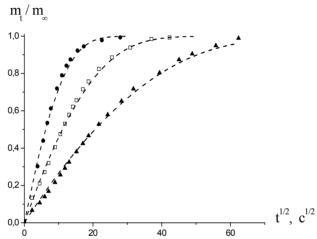


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции воды зернами $CaCl_2(34 \text{ масс.}\%)/KCK$ различного среднего размера: (• - 0.39 мм, $\langle \square$ - 0.78 мм, $\int \triangle$ - 1.3 мм. Пунктир — расчет по изотермической диффузионной модели. T=59.0 °C и $P_{H2O}=20.2$ мбар.

Установлено, что процесс, как правило, лимитируется Кнудсеновской диффузией воды в порах матрицы с (рис. 1). Показано, что коэффициент диффузии воды в порах не зависит от температуры и содержания $CaCl_2$ и его среднее значение равно $(3.3\pm0.8)\cdot10^{-7}$ м²/с. Показано, что в присутствии соли диффузия протекает в 1.5-3 раза медленнее, причиной чего является увеличение извилистости пор из-за их частичной блокировки солью (ее раствором). Несмотря на эту блокировку, изученные сорбенты по скорости адсорбции воды, не уступают коммерческому силикагелю Fuji Davison RD, который в настоящее время используют в ATH (рис. 2).

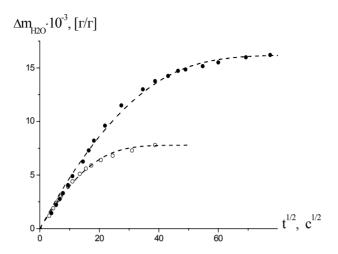


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции зернами размером 0.78 мм $CaCl_2(34\%)/KCK$ (•) и 0.9 мм Fuji Davison RD (∘), пунктир — изотермическая диффузионная модель. Т=49.0°C, P_{H2O} =19.5 и $\hat{I}P_{H2O}$ =1.5 мбар.

Предложена новая методика и создана экспериментальная установка (рис. 3), позволяющая измерить кинетику поглощения воды в единичном зерне и слое адсорбента в условиях, близких к реальным условиям работы адсорбционного теплового насоса.

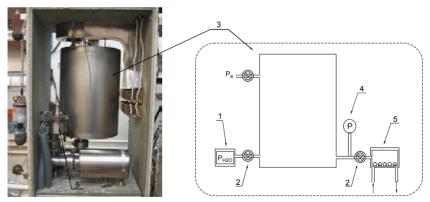


Рис. 3. Установка для изучения кинетики сорбции: 1 - испаритель (генератор паров используемого адсорбата), 2 - краны, 3 - буфер паров адсорбата постоянного объема, 4 - высокоточный датчик давления, 5 - термостатируемый адсорбер с сорбентом, пунктир - термостатируемый шкаф.

С ее помощью изучено влияние скорости нагрева (охлаждения) адсорбента, размера его гранул, количества соли и давления неконденсируемых газов (рис. 4) на кинетику адсорбции. Эти данные могут быть непосредственно использованы для конструирования и оптимизации АТН. Полученные в работе данные позволят сформулировать требования к сорбенту и технологии конструирования АТН, что, таким образом, позволит разработать и внедрить в России новый эффективный экологически безопасный метод получения энергии.

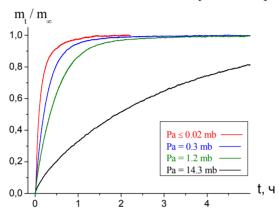


Рис. 4. Замедление скорости сорбции зернами размером 1.5 мм $CaCl_2(34\%)/KCK$ при их охлаждении с T_0 =60°C до 35°C в присутствии атмосферного газа Pa. $P_{\rm H2O}$ =10.2 мбар.

Работа выполнена при частичной поддержке Международного благотворительного фонда им. К.И. Замараева, фонда Глобальная энергия (МГ-2005/ 04/3) и РФФИ (гранты 05-02-16953, 05-03-34762 и 06-08-00982).

Список литературы:

- 1. Yu.I. Aristov, New Composite Adsorbents for Conversion and Storage of Low Temperature Heat: Activity in the Boreskov Institute of Catalysis, J. Heat Transfer Society of Japan, 2006, v. 45, No. 192, pp. 12-19.
- 2. G.Restuccia, A.Freni, S.Vasta, Yu.I.Aristov, Selective Water sorbents for solid sorption chiller: experimental results and modelling, Int.J.Refrig., 2004, v. 27, N 3, pp. 284-293.
- 3. Ю.И.Аристов, Селективные Сорбенты Воды для осушки воздуха: от пробирки до заводского адсорбера, Катализ в промышленности, 2004, N 6, C. 36-41.
- 4. F. Meunier, Solid sorption heat powered cycles for cooling and heat pumping applications, Appl. Therm. Engn., v. 18 (1998) pp. 715-729.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ТОКСИЧНЫХ ХЛОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

У°<u>Грайфер Е.Д.,</u> Генцлер А.Г., Нецкина О.В., Комова О.В.,

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск, Россия E-mail:catherine.graifer@gmail.com

Известно, что полихлорированные ароматические соединения (ПХАС) представляют опасность для человека и животных, поскольку при попадании в организм вызывают поражение многих внутренних органов. ПХАС содержатся в сточных водах предприятий, производящих пестициды, гербициды, красители и другие технологические продукты, поэтому очистка воды от хлорорганических соединений является актуальной проблемой. Особенно остро этот вопрос стоит в связи с существующей угрозой техногенных катастроф и терроризма, когда нужно проводить очистку сильнозагрязненных объектов окружающей среды в короткие сроки.

В данной работе впервые предложен инновационный универсальный адсорбционно-каталитический метод очистки воды от высокотоксичных загрязнителей, позволяющий последовательно (1) извлечь опасное соединение из воды путем адсорбции и (2) переработать его в каталитической реакции гидрогенолиза (гидродехлорирпования). Эти подходы применяются при очистке газов, однако, в настоящее время нет аналогичной технологии, позволяющей проводить очистку воды от ПХАС. Преимущества адсорбционно-каталитического способа в том, что процесс гидрогенолиза протекает в мягких условиях и исключает образование диоксинов, позволяет регенерировать адсорбент, и, следовательно, является экономически выгодным. Кроме того, в дальнейшем предложенный подход может быть использован для извлечения и обезвреживания опасных веществ из почвы и воздуха.



Основной задачей создания адсорбционно-каталитического процесса очистки является разработка оптимального состава катализатора-адсорбента. Носитель катализатора-адсорбента должен обладать высокой адсорбционной емкостью по отношению к загрязнителю, а активный компонент - обеспечивать высокую активность в реакции гидродехлорирования.

Для исследования были выбраны углеродные материалы российского производства, позволяющие сделать разрабатываемую технологию рентабельной и масштабной. С одной стороны, углеродные материалы хорошо адсорбируют органические вещества, с другой стороны, являются оптимальными носителями для катализаторов процессов гидрогенолиза хлорорганических соединений. С этой точки зрения были изучены активные угли производства ФГУП «ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь АГ-2000, ФАС, МеКС и А, а также углеродный материал Сибунит производства ИППУ СО РАН. В качестве модельного соединения использовался хлорбензол. В работе исследованы отдельно стадия адсорбции на углеродных материалах и стадия реакции гидродехлорирования хлорбензола, а далее проведены испытания полного адсорбционнокаталитического цикла очистки воды от хлорбензола.

Адсорбционные испытания показали, что использование микропористых углеродных материалов с высокой удельной поверхностью МеКС, Φ AС, AГ-2000 позволяет полностью извлечь хлорбензол из воды. Эти углеродные материалы были выбраны для синтеза катализаторов – адсорбентов.

Для того чтобы выбрать оптимальный углеродный носитель для проведения реакции гидродехлорирования были проведены предварительные испытания катализаторов на углеродных материалах, содержащих в качестве активного компонента 1%Pd. Синтезированные катализаторы были протестированы в реакции гидродехлорирования хлорбензола молекулярным водородом в водной среде и в среде органических растворителей. Было установлено, что наиболее эффективно хлорбензол дехлорируется в присутствии катализатора на основе активного угля АГ-2000.

Для осуществления полного адсорбционно-каталитического цикла очистки воды предложена следующая схема: (1) адсорбция хлорбензола из воды на катализаторе-адсорбенте, (2) перенос катализатора-адсорбента с хлорбензолом в пористом пространстве из воды в среду органических растворителей и (3) реакция гидродехлорирования хлорбен-

зола молекулярным водородом в органической среде в присутствии водного раствора щелочи при 23-50 0 C.

Полученные результаты показывают, что адсорбционнокаталитический метод позволяет эффективно очищать воду от опасных загрязнителей и многократно использовать катализаторадсорбент. В разработанных катализаторах-адсорбентах содержание драгоценного металла не превышает 1%. Дальнейшие работы в этом направлении предполагают переход к катализаторам, не содержащим благородный металл, и расширение круга веществ, которые возможно обезвредить таким способом.

РАЗРАБОТКА АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ ПИТАНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

<u>Лысиков А.И.</u>, Трухан С.Н., У Окунев А.Г.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН пр. Ак. Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия, 630090, 8(383)330-95-73, E-mail:lyanig@gmail.com

В настоящее время большое внимание уделяют разработкам топливных элементов. Эти портативные устройства, способные работать автономно, переводят энергию химической реакции в электроэнергию и при этом обладают рядом преимуществ, таких, как высокий КПД, экологичность и бесшумность работы, перед другими электрогенераторами.

Но для стабильной и эффективной работы топливного элемента необходимо использовать водород высокой степени очистки. Так, содержание в водороде углекислого газа (для щелочных топливных элементов) и окиси углерода (твердополимерные топливные элементы) должно быть менее 10 ppm (0.001 об.%). Используемые в промышленности методы получения водорода обладают рядом недостатков. Так, при каталитической паровой конверсии углеводородов на выходе получают равновесную смесь продуктов следующих реакций (на примере метана):

 $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$ (паровая конверсия метана);

 $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ (паровая конверсия CO).

Содержание СО в такой смеси может составить от 1 до 10 об.%. Поскольку такой водородсодержащий газ не пригоден для питания топливного элемента, проводят дополнительную стадию чистки H_2 . При этом как часть метана, оставшегося в смеси, так и СО, из которого потенциально можно получить водород, безвозмездно теряются, что приводит к уменьшению эффективности подобной схемы.

В предлагаемом нами способе получения водорода по реакции паровой конверсии УВ используется высокотемпературный погло-

[·] У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

титель углекислого газа, смешанный с катализатором, который работает в периодическом режиме:

 $CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$ (стадия удаления CO_2); $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$ (стадия регенерации поглотителя).

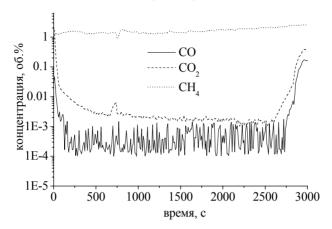


Рис. 1. Концентрации побочных продуктов реакции паровой конверсии углеводородов на выходе адсорбционно-каталитического процессора.

В результате удаления одного из продуктов реакции удается сдвинуть равновесие каталитических стадий процесса с одновременным увеличением выхода водорода и удалением ненужных углеродсодержащих компонент в виде CO_2 , что позволяет получать водород высокой степени очистки. Ключевыми вопросами при реализации данного способа являются:

- разработка стабильного высокотемпературного поглотителя СО₂,
- выбор стабильного катализатора с достаточно высокой активностью,
- технические решения при конструировании процессора,

что позволит максимально повысить его эффективность. Ранее нами уже был решен ряд вопросов. Так был разработан гранулированный поглотитель на основе CaO, имеющий в условиях процесса не менее 15 вес.%. Одним из этапов работы стало тестирование процесса в реакторе с неподвижным слоем объемом 2 л, в ходе которого изучали паровую конверсию метана, этанола, пропанобутановой смеси на смеси нового поглотителя CO_2 и промышленного катализатора НИАП-18. Оптимальными условиями для проведения процесса являются температура 550-800 °C, давление 1-3 атм на

стадии конверсии и 1 атм на стадии регенерации. Было показано, что в этих условиях возможно одностадийное получение водорода чистотой 98+ об.% и содержанием СО, СО $_2$ менее 100 ppm при производительности 20 г H_2 /час/л реактора (Рис. 1), что составляет примерно 700 Вт-э/л реактора. Дополнительная стадия метанирования на промышленном катализаторе НИАП-07 при температуре ниже 400°С позволяет снизить концентрацию CO_x до уровня ниже 10 ppm, требуемого для питания низкотемпературных топливных элементов (рис. 2). Таким образом, такое малогабаритное мобильное устройство, рассчитанное на мощность 1-50 кВт, может служить в качестве источника дешевой автономной электроэнергии, получаемой из доступного углеводородного сырья.

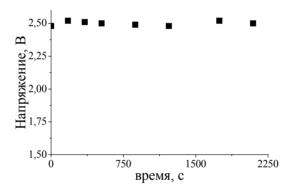


Рис. 2. Стабильность выходного напряжение твердополимерного топливного элемента *Heliocentris NP-20*, работающего на продуктах адсорбционно-каталитической конверсии этилового спирта. Напряжение в контрольном эксперименте на чистом водороде составляло 2,5 В.

Перед внедрением необходимо решить вопросы, связанные с выбором катализатора, обладающего стабильностью в циклическом рабочем режиме, выбором оптимальной схемы реактора и, в конечном итоге, автоматизацией всего процесса.

Все три поставленные задачи планируется разрешить за ближайшие 3–4 года. Их результатом будет опытное производство электрогенераторов мощностью несколько киловатт, работающих на природном или сжиженном газе.

Авторы благодарят за поддержку работы РФФИ (гранты №06-08-00258, 06-08-08089) и Фонд «Глобальная Энергия» (грант МГ 2006/04/5)

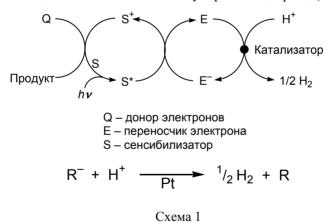
YMH-5

СИСТЕМЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ ВОДОРОДА, ИСКУССТВЕННОГО ФОТОСИНТЕЗА И ИНГИБИТОРЫ ПРОТЕАЗЫ ВИЧ НА ОСНОВЕ КЛЕТОЧНЫХ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА

У°Новиков В<u>.В.</u>, Волошин Я.З.

Институт элементоорганических соединений имени А.Н.Несмеянова РАН 119991, Москва, ул. Вавилова, 28 E-mail: voloshin@ineos.ac.ru

Ограниченность традиционных энергетических ресурсов, а также проблемы экологического характера привели к тому, что поиск альтернативных источников энергии является одним из приоритетных направлений современной науки. Весьма перспективным с этой точки зрения представляется процесс фотокаталитического разложения воды с выделением молекулярного водорода (Схема 1).



В качестве переносчика электронов в фотовосстановительном цикле используется метилвиологен, обладающий такими достоинствами как термическая и фотохимическая стабильность, высокая устойчивость в двух степенях окисления и высокая скорость переноса электрона. Од-

стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

нако использование метилвиологена в практических целях осложняется тем, что он неустойчив в условиях гидрогенизации. Этого недостатка лишены альтернативные переносчики электронов, обладающие высокой фото- и химической устойчивостью - клеточные комплексы переходных металлов, в частности, с инкапсулированным ионом кобальта (Схема 2). Особенности электронной структуры этого иона в клатрохелатах и экранирование его инкапсулирующим лигандом определяют уникальные окислительно-восстановительные свойства соединений кобальта этого типа.

$$R' = \begin{cases} R' \\ R' \\ R' \\ R' \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} R' \\ R' \\ R' \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} R' \\ R' \\ R' \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} R' \\ R' \\ R' \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} R' \\ R' \\ R' \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} R' \\ R' \\ R' \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} R' \end{cases}$$

$$R' = \\ R' \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} R' \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} R' \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} R' \end{cases}$$

$$R' = \\ R' \end{cases}$$

$$R' = \begin{cases} R' \end{cases}$$

$$R'$$

Фотосенсибилизаторы и переносчики электронов в фотокаталитических системах генерации молекулярного водорода из воды на основе апикально- и реберно-функционализированных клеточных комплексов кобальта (Схема 2) превосходят используемые в настоящее время соединения как по доступности, так и по ценовым характеристикам. Дополнительным преимуществом макробициклических комплексов с инкапсулированным ионом кобальта как фотосенсибилизаторов и переносчиков электронов является простота направленной модификации этих соединений в двух ортогональных направлениях: введение дополнительных хромофоров-заместителей в апикальные и реберные фрагменты увеличивает эффективность процесса фотосенсибилизации на несколько порядков и позволяет направленно изменять редокс-потенциал пары Со^{n+/(n+1)+}.

Полученные нами клеточные соединения кобальта являются также элементами систем с фотоиндуцированным донорно-акцепторным разделением заряда для высокоэффективных и высокоустойчивых систем искусственного фотосинтеза и молекулярных компьютеров.

Принципиально новое направление в лекарственной терапии вирусного иммунодефицита человека (ВИЧ) использует апикально- и реберно-функционализированные клатрохелаты переходных металлов для ингибирования одного из ключевых ферментов — протеазы ВИЧ. Механизм ингибирования включает связывание молекулы клатрохелата в области активного центра фермента с последующим блокированием образования комплекса «ферментсубстрат». Подобный механизм известен для ингибиторов протеазы ВИЧ на основе производных фуллерена С₆₀, однако клеточные комплексы переходных металлов более доступны, технологичны и предоставляют значительно больше возможностей для направленного дизайна структуры ингибитора.

НАНОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Au/Al₂O₃ И Au/СИБУНИТ: АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ В ГИДРИРОВАНИИ БУТАДИЕНА-1,3

№ Пыряев П.А., Мороз Б.Л., Зайцева Н.А., Молчанов В.В., Бухтияров В.И.

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090, Россия E-mail: pyrjaev@fir.catalvsis.ru

Селективное гидрирование бутадиена-1,3 используется в промышленности для очистки бутан-бутиленовой фракции газов нефтепереработки, из которой далее получают кристаллический полибутен-1 и сополимеры бутена-1 с этиленом, пропиленом и другими мономерами. В настоящее время с этой целью применяются нанесенные Pd и Ni катализаторы, однако они в большинстве случаев недостаточно селективны в отношении бутенов и способствуют изомеризации бутена-1 в бутены-2. Таким образом, создание высокоэффективных катализаторов селективного гидрирования бутадиена остается актуальной задачей. Не так давно было обнаружено [1], что высокую селективность и неплохую активность в реакциях гидрирования органических ненасыщенных соединений могут проявлять катализаторы, содержащие наночастицы металлического золота. В связи с этим в Институте катализа им. Г.К. Борескова исследуется возможность создания высокоселективных катализаторов гидрирования диенов в α-олефины на основе наноразмерного золота. В настоящем докладе обсуждается начальные результаты этой работы.

В качестве первого шага были приготовлены нанокомпозиты, содержащие 1-2 масс.% Au на γ -оксиде алюминия, которые получали, пропитывая γ -Al $_2$ O $_3$ водным раствором HAuCl $_4$ либо обрабатывая носитель раствором HAuCl $_4$ +NaOH с последующим восстановлением или термолизом нанесенных соединений [2]. Системы Au/ γ -Al $_2$ O $_3$ со средним размером частиц Au \leq 5 нм показывают довольно высокую каталитическую активность в гидрировании бутадиена-1,3 в проточных условиях при 180-300°C, давлении 0.1 МПА и соотношении H $_2$ /C $_4$ H $_6$ =5/1. При 80%-ной конверсии бутадиена селективность его превращения в бутены составила \sim 100%. Основным продуктом реакции в присутствии Au катализаторов был бутен-1, а не бутены-2. Со временем активность катализаторов

 Au/γ - Al_2O_3 постепенно снижается. Вероятной причиной дезактивации является блокировка рабочей поверхности катализатора продуктами олигомеризации ненасыщенных углеводородов, которая протекает на кислотных центрах Al_2O_3 .

Замена Al₂O₃ на углеродный носитель типа сибунит позволяет увеличить длительность работы катализатора гидрирования бутадиена [3]. Нанося золото на сибунит способами, применявшимися для приготовления катализаторов Au/Al₂O₃, мы получили композиты, в которых золото находится преимущественно на внешней поверхности зерна носителя в виде частиц с d = 20-50 нм, образующихся из анионных хлоридных или гидроксохлоридных комплексов Au(III) в процессе их нанесения за счет восстановительных свойств поверхности угля. Повышение концентрации кислородсодержащих групп на поверхности углеродного носителя путем ее обработки азотной кислотой приводит к увеличению содержания наночастиц $Au\ (d=3-5\ hm)$ в композите Au/сибунит. Этот результат указывает на то, что малые частицы Au формируются из комплексов Au(III), взаимодействующих с поверхностными кислородсодержащими группами сибунита. Катализаторы Ац/сибунит, содержащие только крупные кристаллиты Au либо характеризующиеся бимодальным распределением частиц Au по размерам (d_1 = 3-5 нм, d = 15–20 нм) были значительно менее активны по отношению к гидрированию бутадиена, чем нанодисперсные системы Au/γ-Al₂O₃.

На основании полученных результатов мы предположили, что для получения нанодисперсных катализаторов Au/сибунит следует взять соединение, которое содержит золото в катионной форме и имеет более низкий редокс-потенциал (E°), чем у HAuCl₄ (E°=1.0 В). В качестве такого соединения был выбран [Au(NH₃)₄](NO₃)₃ (E°=0.325 В), способный к ионному обмену с углеродным носителем. С использованием этого комплекса в качестве предшественника удалось получить композиты, в которых поверхность сибунита равномерно покрыта наночастицами Au со средним линейным значением размера частиц $\langle d_l \rangle = 1.7 \pm 0.6$ нм. В настоящее время мы исследуем каталитические свойства этих композитов по отно-

шению к селективному гидрированию бутадиена. Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционной междисциплинарной программы СО РАН (грант № 79).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. M. Haruta // Catalysis Today 1997, V. 36, pp. 153-166.
- В.Ф. Ануфриенко, Б.Л. Мороз и др.// ДАН, 2007, т. 413, № 4.
 Е.Г. Хренов, Е.А. Перминова и др. // Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. Обзорная информация. М.:ЦНИИнефтехим, 1993, вып. 2.

ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ ПОЛИКЕТОНОВ ПУТЕМ КАРБОКСИДИРОВАНИЯ КАУЧУКОВ ЗАКИСЬЮ АЗОТА

У<u>°Семиколенов С.В.</u>, Дубков К.А., Иванов Д.П., Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Бабушкин Д.Э., Панов Г.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5. E-mail: sersem@catalysis.ru

Недавно был разработан эффективный способ жидкофазного некаталитического окисления алкенов закисью азота (N_2O) в карбонильные соединения (альдегиды и кетоны). Этот метод основан на способности N_2O вступать в прямое взаимодействие с двойной связью алкена с образованием C=O групп:

$$R_1$$
-CH=CH- R_2 + N_2 O \longrightarrow R_1 -C-CH₂- R_2 + N_2

Реакция протекает при температурах 150-250°C с высокой селективностью, во многих случаях превышающей 95%. Наличие в составе многих полимеров двойных углерод-углеродных связей позволяет использовать аналогичный подход для образования функциональных карбонильных групп в их составе.

В представленной работе исследовалась реакция полибутадиенового и полиизопренового каучуков с закисью азота. Показано, что взаимодействие каучуков с N_2O при температуре $180\text{-}230^{\circ}C$ и давлении 20-80 атм. приводит к образованию нового типа функциональных каучуков, содержащих карбонильные группы. Небольшая доля C=C связей, реагирующих с N_2O , разрывается в ходе реакции, что ведет к уменьшению молекулярной массы полимера. В результате этот метод позволяет получать новые олигомерные материалы — жидкие ненасыщенные поликетоны с регулируемой молекулярной массой, узким молекулярно-массовым распределением и заданным содержанием C=O групп. Предлагаемый способ получения является принципиально новым и отличается простотой и эффективностью. Таким образом, инновационная со-

^{° 🕊} стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

ставляющая проекта заключается как в "продукте" исследовательской разработки, т.е. новом композиционном материале, так и в методике его получения.

Одной из перспективных областей применения жидких поликетонов является их использование для модификации и пластификации высокомолекулярных каучуков, а также в качестве модифицирующих добавок к резинам с целью улучшения их технологических и эксплуатационных характеристик. Исследование технических и технологических свойств, таких как сопротивление раздиру, морозостойкость, вязкость и т.д., получаемых композиций было проведено согласно ГОСТ на соответствующем оборудовании, имеюраспоряжении Сибирского государственного шемся технологического университета, г. Красноярск. Данное исследование показало, что, например, добавление поликетона в обкладочные композиции на основе полиизопренового каучука (марки СКИ-3), используемые, в частности, в производстве автомобильных шин, практически не сказывается на вулканизационнокинетические и физико-механические характеристики композитов. При этом установлено, что введение поликетона повышает прочность связи резины с металлокордом, что может позволить увеличить эксплуатационный ресурс таких модифицированных резинокордных систем.

В распоряжении соискателя имеется Рагг реактор объемом 2000 мл, позволяющий в ближайшее время наработать крупные — до 10 кг в месяц или до 0.2 кг в одном опыте — партии продукта (для сравнения: стандартный лабораторный реактор имеет производительность до 0.5 кг продукта в месяц). Данный реактор позволяет провести масштабирование технологии получения жидких поликетонов, таким образом, может рассматриваться в качестве «пилотной установки», позволяющей получать опытные партии продукта, безусловно, уже представляющие коммерческий интерес для представителей промышленности. Все это открывает широкие перспективы для среднесрочной (до 5-7 лет) коммерциализации полученных научных результатов, а именно, методик получения новых композиционных материалов с улучшенными свойствами.

Представленный проект реализуется в рамках одного из приоритетных направлений фундаментальных исследований СО РАН 2007 – 2009 гг № 16 «Механизмы химических реакций и физикохимические методы управления химическими процессами», про-

грамма 16.1. «Разработка химических методов активного управления скоростью и селективностью химических превращений. Катализ.». Подтверждением соответствия тематики представленной работы приоритетным научным направлениям и критическим технологиям является создание в 2006 году Особой экономической зоны технико-внедренческого типа в городе Томске, одно из основных направлений деятельности которой обозначено как "Разработка и создание технологической базы промышленного производства современных высокоэффективных катализаторов и новых полимерных материалов".

Широкий диапазон перспективных практических применений новых материалов, полученный научный задел (научные разработки) и технические возможности, имеющиеся у соискателя, позволяют надеяться на успешную реализацию инновационной составляющей работы, в том числе и в плане среднесрочной коммерциализации научных результатов.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

<mark>У°Штерцер Н.В.</mark>, Хасин А.А., Сопова Е.В. Чермашениева Г.Н., Юрьева Т.М.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail:nat@catalysis.ru

Проблема влияния структуры соединения-И состава предшественника на каталитические свойства катализатора в отношении медьсодержащих оксидных катализаторов синтеза метанола обсуждается в связи с тем, что многими авторами показано образование в условиях реакции на поверхности катализаторов разного состава наночастиц металлической меди и отсутствие при этом постоянства удельной активности металлических частиц. Установление причин такой зависимости требует тщательного изучения состава, структуры и свойств катализатора в восстановительных условиях реакции, что возможно, прежде всего, для модельных катализаторов, в которых свойства можно приписать только к одному состоянию меди, например благодаря тому, что катализатор содержит медь только в одном химическом соединении. Для синтеза метанола такие данные получены для традиционно считающегося наиболее эффективным медноцинкалюминиевого катализатора – показано, что гидроксосоединение меди-цинка-алюминия со структурой гидроцинкита, образуя твердый раствор ионов меди в дефектном оксиде цинка при прокаливании, в восстановительной среде образует нано-частицы меди плотообразной формы, способные при окислении малоконцентрированным кислородом обратимо возвращаться в структуру дефектного оксида цинка. В настоящей работе с привлечением методов РФA in situ, РФA ex situ, TEM, магнитной восприимчивости изучена трансформация меди под воздействием восстановительной среды для двух гидросиликатов меди со структурой типа хризоколлы и меди-цинка со структурой



цинксилита с различным отношением Cu/Zn, и Cu-Zn-Al- и Сu-Сr-оксидных катализаторов. Проведены сравнительные исследования свойств в отношении окислительно-восстановительных обработок металлических наночастиц, образующихся в при восстановлении, и изучены их каталитические свойства в отношении реакций (1) синтеза при давлении 20 атм и (2) дегидрирования метанола в метилформиат и (3) разложения метилформиата до СО и Н₂ при атмосферном давлении. Полученные результаты позволили структуры соединениявпияние состава И предшественника на морфологию наночастиц меди, образующихся при активации в водороде, их адсорбционные и каталитические свойства в синтезе и превращении метанола как следствие изменения электронного состояния наночастиц меди в результате взаимодействиях их с поверхностью катализатора. Найденные закономерности позволили подойти к направленному подбору катализатора алкилирования анилина метанолом. В результате найден состав катализатора и оптимальные условия осуществления процесса получения метиланилина – антидетонационной добавки к бензинам, что является инновационным результатом.

Для дальнейшего развития работы необходимо провести исследования:

(1) выяснение технологических особенностей приготовления эффективного катализатора для процесса алкилирования анилина метанолом. (2) определение оптимальных условий осуществления технологического процесса.

В настоящее время ОАО «Пигмент» (г. Тамбов) выразил интерес к настоящей разработке.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕМ ГАЗЕ

<u>У°Докучиц Е.В. *,***</u>, Хасин А.А.**, Бученко Н.А.**, Садофеева Н.И.**, Юрьева Т.М.**

* - Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, Новосибирск, ул Пирогова, 2

** - Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5. e-mail: dawnstyle@gmail.com

На сегодняшний день отсутствие недорогой технологии получения чистого водорода (содержание СО не более 20 ррт) из доступного углеводородного сырья на небольших установках является сдерживающим фактором для широкого внедрения топливных элементов с протонно-обменными мембранами (ПОМТЭ) на транспорте, в быту и промышленности. Использование для тонкой очистки от СО стадии предпочтительного метанирования, в отличие от реакции селективного окисления СО кислородом воздуха, исключает разбавление топливного газа азотом. При этом образовавшийся в аппарате гидрирования метан после прохода через батарею ПОМТЭ может эффективно использоваться для подогрева углеводородного топлива, т.е. в этом случае не происходит безвозвратной потери водорода в энергоустановке при удалении СО.

Цель настоящей работы – разработка катализатора для высокоэффективной технологической стадии тонкой очистки водородсодержащего газа от СО по реакции предпочтительного метанирования. Целевая реакция $CO + 3 H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ ($\Delta H = -206$ кДж/моль) протекает с высокой скоростью на поверхности дисперсных частиц металлического никеля, кобальта и ряда благородных металлов, однако те же катализаторы проявляют высокую активность в нежелательном процессе восстановления СО2 до СО.



Мы исследовали каталитические свойства широкого круга образцов с целью выявления наиболее эффективного катализатора. Для оптимизированного по составу высокоактивного (GHSV = 6000-13000 ч⁻¹) никельсодержащего катализатора в узкой температурной области (190-210°С) было получено необходимое содержание СО (10-20 ррт) при высокой предпочтительности (более 30%), а длительные непрерывные испытания в течение 320 часов показали, что катализатор не имеет тенденции к ухудшению свойств. Эти эксперименты проводили в кинетической области на гранулах катализатора размером 0,25-0,5 мм. Однако было установлено, что при переходе на более крупные гранулы размером 2-3 мм и тем более таблетки 5х5 мм, происходит размером умень шение селективности. То есть количество метана, по-

Однако было установлено, что при переходе на более крупные гранулы размером 2-3 мм и тем более таблетки 5x5 мм, происходит резкое уменьшение селективности, то есть количество метана, полученного гидрированием CO_2 , возрастает в несколько раз. Такое уменьшение селективности является следствием влияния внутренней диффузии на соотношение CO/CO_2 вблизи поверхности катализатора. Следовательно, для реализации селективного процесса требуется обеспечить условия интенсивного массообмена. Решением проблемы может быть создание каталитически активного материала, в котором обеспечивается стабилизация мелких

Решением проблемы может быть создание каталитически активного материала, в котором обеспечивается стабилизация мелких гранул катализатора, омываемых потоком газа, и обладающего необходимой прочностью. Вторым существенным требованием к такому материалу является высокая теплопроводность, которая должна обеспечить отсутствие заметного перепада температуры в слое катализатора, поскольку селективное гидрирование СО происходит только в узкой температурной области. Для обеспечения протекания реакции в кинетической области предлагается использовать проницаемый композитный материал (ПКМ), состоящий из каталитически активного компонента, металлической меди и порообразующего компонента. В ПКМ стабилизированы омываемые газом гранулы катализатора размером 100-200 мкм. ПКМ имеет высокую проницаемость (300 мДарси), которая обеспечивается системой транспортных пор размером 2-20 мкм. Высокая прочность и теплопроводность 5÷10 Вт/м/К обеспечивается металлическим каркасом. Одной из возможных геометрических форм является полый цилиндр с радиальным направлением потока газа (Рисунок 1). Лабораторные испытания первых образцов ПКМ показали перспективность предлагаемого подхода. Приведенные на Рисунке 2 зависимости содержания СО на выходе и предпочтительности показывают, что в области температур 200-220°С ПКМ обеспечивают эффективную очистку.



Рис. 1. Внешний вид катализатора в форме проницаемого композитного материала (ПКМ)

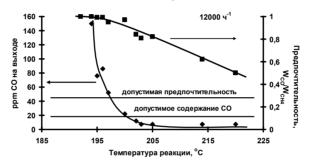


Рис. 2. Каталитические свойства ПКМ

Инновационными в нашей работе являются два результата:

- (1) новая экологически безопасная технология получения никельсодержащего катализатора из дешевого и доступного сырья. Разработана лабораторная технология получения катализатора. Ангарский завод катализаторов и органического синтеза проявил интерес в ее освоении. В связи с этим требуется работа по адаптации нашей разработки к оборудованию и условиям
- (2) новый проницаемый композитный материал на основе разработанного катализатора. Для освоения и практического применения катализатора в форме ПКМ требуется продолжение исследований для решения вопросов оптимизации состава, геометрической формы и метода изготовления ПКМ, способа крепления ПКМ в реакторе и разработка самого реактора для применения катализатора в форме ПКМ. Производство ПКМ может быть освоено в цехах порошковой металлургии существующих металлургических заводов (например, Выскунского металлургического завода).

Кроме реакции предпочтительного гидрирования СО, применение катализатора в форме ПКМ несомненно будет эффективно для осуществления других селективных каталитических процессов гидрирования, чувствительных к степени диффузионных торможений. В дальнейшей работе мы предполагаем исследовать ПКМ на основе никель-содержащих катализаторов в реакции гидрирования бензола с целью получения циклогексана — сырья для производства нейлона. Интерес к данному процессу вызван необходимостью повышения селективности с 0,995 до 0,9998, что позволит исключить из процесса дорогостоящую стадию очистки циклогексана от побочных продуктов.

КОНСТРУИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ И МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ МАКРОЦИКЛОВ

<u>Дьяконов В.А.</u>, Хафизова Л.О., Гилязев Р.Р., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, 450075, Уфа, пр. Октября, 141 e-mail:ink@anrb.ru

Как известно, природные макролидные антибиотики, ионофоры и душистые вещества, а также другие гетероатомные макроциклические соединения широко применяются в медицине, парфюмерной промышленности, в гидрометаллургии для разделения, выделения и очистки благородных, редких и радиоактивных элементов.

Синтетические методы синтеза макроциклов многостадийны, чрезвычайно сложны, требуют применения дорогостоящих реагентов и их реализация в промышленном масштабе экономически малоперспективна.

Как правило, указанные классы макроциклических соединений как у нас в стране, так и за рубежом получают биотехнологическими методами, применяя специальные природные штаммы, продуцирующие эти вещества.

Нами разработаны перспективные для промышленной реализации однореакторные методы синтеза ранее труднодоступных макроциклических соединений на основе доступных мономеров и эффективных металлокомплексных катализаторов.

Реализация выдвинутой идеи опиралась на ранее открытую нами реакцию каталитического циклоалюминирования α -олефинов и ацетиленов и цикломагнирования алленов и ацетиленов с помощью алкильных производных Mg и Al в присутствии комплексных катализаторов, приготовленных из Cp_2ZrCl_2 и Cp_2TiCl_2 .

$$Cp_{2}ZrCl_{2} \xrightarrow{Mg, 2R'} Cp_{2}Zr \xrightarrow{R'} Cp_{2}Zr \xrightarrow{R'} Cp_{2}Zr \xrightarrow{R'} R'$$

В основу разработанного метода положена реакция межмолекулярного циклометаллирования α, ω -диалленов, α, ω -диацетиленов и α, ω -диолефинов с помощью доступных магний- и алюминийорга-

нических соединений в присутствии наноразмерных катализаторов на основе комплексов Ті и Zr с получением гигантских металлоорганических металлоциклов, построенных из чередующихся магний- и алюминийциклопентановых фрагментов с чередующимися двойными связями.

$$(CH_{2})_{0} = \underbrace{[Ti], Mg}_{EtMgBr} (CH_{2})_{n}$$

$$(CH_{2})_{0} = \underbrace{[CH_{2})_{n}}_{EtMgBr} (CH_{2})_{n}$$

$$(CH_{2})_{0} = \underbrace{(CH_{2})_{n}}_{(CH_{2})_{n}}$$

$$(CH_{2})_{n} = \underbrace{(CH_{2})$$

Последующая функционализация синтезированных металлоорганических металлоциклов с помощью нуклеофильных и электрофильных реагентов, а также малыми молекулами, приводит к получению макроциклических гетероатомных соединений, перспективных в качестве селективных ионофоров, комплексообразователей, сорбентов, экстрагентов, жидкокристаллических материалов, проводников тока, ферромагнетиков.

Высокая селективность образования макроциклов, доступность катализаторов и исходных мономеров, а также простота выделения целевых соединений делают эти методы исключительно перспективными для организации производства полифункциональных макроциклов многофункционального назначения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 05-03-32367, НШ-7470.2006.3)

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

<u>Ивашкина Е.Н.</u>, Юрьев Е.М., Фалеев С.А., Ясюкевич О.М.

Томский политехнический университет, г. Томск (Россия) E-mail:ivashkinaen@rambler.ru

Математическое моделирование процессов нефтепереработки и нефтехимии является одним из приоритетных научных направлений в России и за рубежом, так как решение проблем повышения эффективности работы действующего оборудования существенных материальных и временных затрат, а также проектирования новых установок стало возможным с разработкой технологических моделирующих систем процессов нефтепереработки и нефтехимии, т.е. на стыке наук математики, информатики, химической технологии, физикохимии и катализа. Особенно актуально данное направление является предприятий ДЛЯ нефтегазопромысловой, нефтегазоперерабатывающей и нефтехимической отрасли Томской области.

Целью настоящего проекта является разработка технологических моделирующих систем (ТМС) процессов нефтепереработки и нефтехимии (каталитического риформинга бензинов, дегидрирования высших парафинов и алкилирования бензола моноолефинами при производстве синтетических моющих средств) на основе разработанных нестационарных математических моделей рассматриваемых процессов.

Такие ТМС позволят не только решать инжиниринговые задачи проектирования новых производств, которые успешно решаются аналогичными программными средствами западных производителей (PRO-II, HYSYS и др.), но и прогнозировать работу действующих установок и химико-технологической схемы в целом, решать задачи реконструкции устаревшего оборудования и в режиме реального времени определять оптимальные технологические параметры проведения процесса. Это позволит существенно повысить глубину переработки дорогостоящего углеводородного сырья в целом при фиксированном

потребительском спросе на товарную продукцию, обеспечить ею население с учетом его платежеспособного спроса.

Выполнение данного проекта вписывается в научноисследовательскую деятельность кафедры химической технологии топлива Томского политехнического университета и включает следующие этапы:

- построение нестационарных математических многокомпонентных каталитических процессов на основе агрегирования компонентов по реакционной способности в псевдокомпоненты; составлении схемы превращения агрегированных компонентов; установлении зависимости реакционной способности углеводородов, принадлежащих одной гомологической группе, от их детонационной стойкости;
- разработка кинетических моделей дезактивации катализаторов, с учетом: одновременно протекающих явлений коксообразования, старения, отравления примесями в сырье; влияния технологических условий процесса и углеводородного состава перерабатываемого сырья на дезактивацию катализатора;
- программная реализация и разработка технологических моделирующих систем процессов нефтепереработки и нефтехимии;
- оценка с использванием разработанных ТМС качественных показателей процесса, (октановое число бензина, выход жидких углеводородов и водорода и др.);
- тестирование катализаторов процессов нефтепереработки и нетфехимии с учетом специфики технологий конкретного завода и состава перерабатываемого сырья по критериям производительности, селективности и стабильности;
- расчет вариантов реконструкции действующих установок.

Внедрение автоматизированной системы контроля работы Рt-катализаторов риформинга бензинов, разработанной на кафедре XTT ТПУ, например, в ООО «ПО «Киришинефтеоргсинте» на установку каталитического риформинга бензинов ЛЧ-35-11/1000 позволило увеличить длительность сырьевого цикла до 1800 тыс.т. в год при работе на оптимальной активности. В то время как средняя длительность сырьевого цикла составляла около 1500 тыс. т. в год при отклонении текущей активности от оптимальной в среднем на 30-35 %. Естественно, это гарантирует принципиальное повышение экономической эффективности этой установки, так как дополни-

тельное время ее работы обеспечит предприятию прибыль около 3 млрд. 125. млн. руб. (дополнительно 300 тыс. т. переработанного сырья позволит получить около 250 тыс. т. бензина с октановым числом 95 пунктов).

Кроме того, с использованием разработанной ТМС возможно рассмотрение различных вариантов реконструкции действующей установки. В частности, изменение радиального направления потока в первом по ходу реакторе каталитического риформинга позволит увеличить степень использования катализатора на 17–20 %, что даст возможность повысить выход жидких углеводородов на 1-1,5 %, это соответствует экономическому эффекту в 250 млн. руб., и снизить коксообразование на поверхности катализатора во втором и в третьем реакторе на 2–3 % за счет более равномерного распределения скоростей газо-сырьевого потока и температур при работе на оптимальной активности (еще дополнительно 166850 т бензина с октановым числом 95 пунктов). При этом усовершенствованная заводская система регулирования технологических параметров путем внедрения разработанного технологического моделирующего комплекса позволит оперативно производить прогнозирование процесса риформинга бензинов.

Таким образом, для решения задач повышения эффективности действующего производства экономически более выгодно и практически приемлемо применение специализированных технологических моделирующих систем (ТМС). Эти системы формируются с использованием методологии метода математического моделирования, т.е. на основе иерархического подхода, с описанием на каждом этапе количественных закономерностей процессов в реальных условиях.

СЕЛЕКТИВНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ КЛАСТЕРОВ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

<u>Туктаров А.Р.</u>, Ахметов А.Р., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук, 450075, Уфа, пр. Октября, 141; e-mail: ink@anrb.ru

В докладе обсуждаются новые, перспективные для практического применения методы селективной функционализации углеродных кластеров, основанные на реакциях 1,2-гидроаминирования первичных и вторичных аминов, а также [2+3]-циклоприсоединения третичных аминов и фосфинов к C_{60} под действием металлокомплексных катализаторов.

Впервые осуществлена катализируемая комплексами Ti, Zr и Hf реакция 1,2-гидроаминирования C_{60} -фуллерена первичными и вторичными аминами с получением соответствующих алкил-, арил- и гетероариламинодигидрофуллеренов. Установлено, что при взаимодействии фуллерена[60] с диэтиламином под действием 15 мол Cp_2TiCl_2 в условиях (20 °C, 18 ч, толуол) образуется 1-(N-диэтиламино)-2-гидро-1,2-дигидро[60]фуллерен с выходом 20 %. В найденных условиях дипропиламин, диаллиламин, дициклогексиламин, дифениламин, пипиридин и морфолин гидроаминируют фуллерен[60] под действием катализатора Cp_2TiCl_2 с получением соответствующих 1-амино-2-гидро-1,2-дигидро[60]фуллеренов с выходами 60-90 %. Без катализатора в выбранных условиях реакция не идет.

Разработан каталитический метод синтеза фуллеропирролидинов с высокими выходами [3+2]-циклоприсоединением третичных аминов различной структуры к C_{60} -фуллерену в присутствии комплексов Cp_2MCl_2 (M = Ti, Zr, Hf). Показано, что при взаимодействии фуллерена[60] с триэтиламином под действием 15 мол %

Ср $_2$ MCl $_2$ (M= Ti, Zr, Hf) в условиях (\sim 20 °C, 48 ч, толуол) образуется N-этил-2,5-диметил-3,4-фуллеро[60]пирролидин с выходом \sim 90 %. Этот же выход может быть достигнут за 3 ч при проведении реакции при 60 °C. В найденных условиях реакция циклоприсоединения N-алкилпиперидинов, N-алкилморфолинов и N,N-диалкил-N-аллиламинов к фуллерену[60] под действием катализатора Ср $_2$ MCl $_2$ приводит к соответствующим 3,4-фуллеро[60] пирролидинам с выходами 75-80%. Катализируемая Ср $_2$ MCl $_2$ (M=Ti, Zr, Hf) реакция циклоаминирования сопровождается одновременным окислительным депротонированием, что способствует образованию фуллеро[60]пирролидинов, не содержащих атомов водорода на фуллереновой сфере. Без катализатора реакция не идет.

 $[M] = Cp_2TiCl_2, Cp_2ZrCl_2, Cp_2HfCl_2 \qquad R= alkyl; \quad X=CH_2, O; R'=Et, CH_2CH=CH_2, CH_2CH=CH(CH_2)_3CH=CH_2 \\ = CH_2CH=CH_2 \\ = CH_2CH=CH$

По аналогии с третичными аминами впервые осуществлен синтез 3,4-фуллеро[60]фосфоланов [3+2]-циклоприсоединением третичных алкилфосфинов к С₆₀-фуллерену под действием наноразмерных катализаторов на основе комплексов Ti, Zr и Hf. В разработанных условиях диэтилфенилфосфин в присутствии катализатора Cp₂MCl₂ (20 мол %, M = Ti, Zr, Hf) вступает в реакцию с эквимольным количеством C_{60} (20 °С, толуол, 72 ч) с образованием 1-фенил-2,5-диметил-3,4фуллеро[60]фосфолана с выходом >80 %. УФ спектр целевого продукта содержит максимум при λ 424 нм, характерный для закрытых [6,6]-моноаддуктов. Масс-спектр (MALDI TOF) фуллерофосфолана содержит пик молекулярного иона, равный 884 m/z, что соответствует моноциклоаддукту. В найденных условиях (20 мол % Cp₂MCl₂, M=Ti, Zr, Hf, 20 °C, 72 ч) реакция С₆₀ с диметилфенилфосфином, ди(н-бутил)фенилфосфином, диаллилфенилфосфином, три(н-бутил)фосфином приводит также к соответствующим фуллеро[60]фосфоланам с выходами 60-80 %. Фенилфосфолан присоединяется к С₆₀ с образованием фуллеренсодержащего бициклического фосфина с высокой селективностью и выходом ~70 %.

$$\begin{array}{c|c} & & & \\ \hline P-Ph & & & \\ \hline [M] & & & \\ \hline \end{array}$$

 $R=Me,\,R=Ph\,(a);\,\,R=Pr,\,\,R=Bu\,(6);\,\,R=Pr,\,\,R=Ph\,(a);\,\,R=C_{3}H_{11}\,\,,\,R=Hex\,(r)$ $[M]=Cp_{2}TiCl_{2},\,\,Cp_{2}ZrCl_{2},\,\,Cp_{2}HfCl_{2};$

Полученные в данном сообщении аминодигидрофуллерены, фуллеро[60]пирролидины и фуллеро[60]фосфоланы представляют исключительный интерес в качестве новых препаратов и материалов для медицины, электроники и нелинейной оптики, а также фотопреобразователей солнечной энергии.

КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ИОНАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ 5 – ГИДРОКСИ – 6 – МЕТИЛУРАЦИЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

<u>Нугуманов Т.Р.,</u> Иванов С.П., Муринов Ю.И.

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, г. Уфа 450054, Уфа, пр. Октября, 71, тел. (347) 235-54-00, E-mail:murinov@anrb.ru

Пиримидиновые основания входят в состав ДНК и РНК, в связи с чем подвергаются разностороннему исследованию. Являясь полидентантными лигандами, урацилы могут образовывать комплексы с ионами металлов переменной валентности, где в качестве донорных центров могут выступать как атомы азота пиримидинового кольца, так и атомы кислорода карбонильных групп. Известно, что некоторые координационные соединения переходных металлов связывают молекулу кислорода [1]. Они способны обратимо оксигенироваться в водных растворах и имеют состав внутренней координационной сферы, аналогичный активным центрам некоторых металлоферментов. Такие соединения могут служить моделями ферментов монооксигеназ, катализирующих в организме, среди прочих, реакции гидроксилирования алифатических и ароматических соединений.

Благодаря высоким скоростям и исключительной селективности, характерным для ферментативных процессов, такие системы вызывают повышенный интерес. В ряде работ были описаны условия образования, физикохимические свойства и реакционная способность медь — кислородных комплексов [2]. В зависимости от природы лиганда и центрального атома в координационных соединениях, среды при активации могут образовываться (η^1 -гидропероксо)- (A), (η^2 -пероксо)- (Б) и другие комплексы с кислородом.

В настоящей работе нами впервые показана возможность гидроксилирования в системе «производное урацила-молекулярный кислород-Cu(II)-вода». Объектом наших исследований является 5-гидрокси-6-метилурацил (1), обладающий широком набором фар-

макологических свойств. При взаимодействии 1 с кислородом воздуха в водных растворах в присутствии хлорида меди(II) была получена соответствующая гликоль — 5,5,6-триокси-6-метилпиримидин –2,4-дион (2) (выход 85%). Показано увеличение скорости реакции окисления в следующем ряду: $CuCl_2 >> ZnCl_2 > MnCl_2 > CoCl_2$.

Соединение 2 было выделено из реакционной смеси в виде прозрачных ромбических кристаллов. Структура гликоля 2 доказана рентгено-структурным анализом. Данное соединение представляет редкий случай гем-диолов, которые, как правило, распадаются с отщеплением воды и образованием карбонильной группы.

При обсуждении механизма реакции предполагается участие комплексов типа А или Б в процессе активации молекулярного кислорода.

- 1. Братушко Ю.И. / Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев: Наукова думка, 1987. 168 с.
- Житомирский А.Н., Замараев К.И. // Ж. структ. химии. 1969. Т. 10. №3. С.435-442.

ПРОТОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ В КРИСТАЛЛАХ АМИНОКИСЛОТ ПО ДАННЫМ 1 Н ЯМР

<u>Дребущак И.В.</u>¹, Габуда С.П.¹, Козлова С.Г.¹, Болдырева Е.В.^{2,3}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Проспект Академика Лаврентьева 3, Новосибирск 630090, Россия ²Новосибирский государственный университет, НОЦ «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии», Пирогова 2, Новосибирск 630090, Россия ³Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Кутателадзе 18, Новосибирск 630128, Россия E-mail:dairdre@gmail.com

Одна из наиболее важных проблем в физике и химии конденсированного состояния — это проблема полиморфизма. Особенно актуально изучение свойств и стабильности различных полиморфов одного и того же вещества для препаратов, используемых в медицине. Известно, что по разным причинам (влажность, температура, время) медицинские препараты теряют свои медицинские качества, хотя химический состав при этом не изменяется. В частности, широко известный препарат — глицин (NH₂CH₂COOH), простейшая аминокислота, кристаллизуется в три полиморфные модификации (α , β и γ). Две из них — моноклинные (α и β), и одна — тригональная (γ).

Как показывают результаты рентгенографических исследований, в кристаллах молекулы глицина присутствует в виде цвиттер-ионов ($NH_3^+CH_2COO^-$), связанных между собой водородными связями. Каждая модификация имеет свою собственную, уникальную систему водородных связей. В α -глицине цвиттер-ионы объединены водородными связями в двойные антипараллельные слои, взаимодействие между которыми чисто Ван-дер-Ваальсово. β -форма представляет собой одиночные параллельные слои ,связанные между собой трёхмерной сетью водородных связей. В γ -глицине цвиттер-ионы формируют спирали, связанные, опять же, водородными связями. β -форма глицина является нестабильной при нормальных условиях и переходит в α , что затрудняет исследования данной модификации глицина.

Результаты термодинамических исследований показывают, что наиболее стабильной модификацией при нормальных условиях яв-

ляется γ [1]. Тогда, как теоретические расчеты [2] противоречат полученным экспериментальным термодинамическим данным.

Мы полагаем, что противоречия связаны с тем, что теоретические расчеты не учитывают возможность реориентации NH₃-групп. В процесс реориентации могут быть вовлечены дополнительные состояния системы, находящиеся вблизи основного состояния. Это приводит к появлению энтропийного фактора, который влияет на энергетические параметры процесса реориентации, а также на реакционную способность вещества.

Экспериментально наблюдать процесс реориентации можно при помощи метода ¹Н ЯМР. Кроме того, твердотельная ¹Н ЯМР спектроскопия является мощным методом для характеризации водородных связей. При помощи этого метода можно изучать подвижность атомов водорода (барьеры реориентации, энтропийный фактор), локализацию протонов на связях и в целом анализировать реакционную способность веществ.

В данной работе на основе измерений ¹Н ЯМР спектров трёх полиморфных модификаций глицина проведён анализ подвижности протонов в данных системах. Спектры были идентифицированы с протонными группировками NH₃ и CH₂. Для всех трёх форм обнаружена реориентация NH₃ группы. Определены значения активационных энергий реориетации и предэкспоненциальные факторы частот движений. Реориентация NH₃ группы в β-модификации глицина сопровождается тепловым эффектом.

Работа выполнена при поддержке Междисциплинарных интеграционных проектов № 49 и №110, а также проектов РФФИ 05-03-32468 и 05-03-32263.

Литература:

- 1. E. V. Boldyreva et al., Journal of Thermal Analisys and Calorimetry, Vol.73 (2003) 409-418.
- 2. Z. Latajka and H. Ratajczak, The Journal of Physical Chemistry, Vol. 83, №21 (1979) 2785-2787

ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ПРОМОТОРА НА СТРУКТУРУ ЧАСТИЦ РУТЕНИЯ в Ru-Cs⁺ КАТАЛИЗАТОРАХ

У°Ларичев Ю.В., Мороз Б.Л., Мороз Э.М., Зайковский В.И.,
Черепанова С.В., Зюзин Д.А., Кривенцов В.В.,
Бухтияров В.И.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 630090; e-mail: larichev@catalysis.ru

Нанесенные рутениевые катализаторы в силу своей относительно невысокой стоимости (по сравнению с Pt и/или Pd аналогами) имеют большой потенциал применительно к различным промышленным процессам. Активное использование данных систем отчасти сдерживается недостаточной изученностью влияния носителя и промотора на структуру и свойства нанесенного рутения. Наиболее ярко это проявляется при разработке низкотемпературного процесса синтеза аммиака, где нанесенные системы, содержащие металлический рутений, имеют хорошие шансы на внедрение. Активность Ru катализаторов синтеза аммиака сильно зависит от основности промотора, увеличиваясь в ряду Cs>Rb>K [1-3]. Традиционно промотирующее действие этих добавок рассматривается в рамках гипотезы повышения электронной плотности на частицах активного металла при их взаимодействии с промотором [1,2]. Но совсем недавно нами было показано, что влияние промотора обусловлено снижением работы выхода электрона из рутениевых наночастиц, декорированных пленкой субоксида цезия [4,5]. Тем не менее, пока остается непонятным структурный аспект влияния промотора в подобных системах. Например, такие вопросы, как изменение структуры активного металла, взаимодействие промотора с образованием поверхностного сплава или химического соединения между металлом и промотором, остаются открытыми.

^{° 🕊} стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

Поскольку в литературе подобная информация отсутствует, то целью данной работы являлось выяснение структурной роли цезиевого промотора и характера его взаимодействия с каталитически активным металлом (Ru) и носителем в системах Ru-Cs $^+$ /MgO и Ru-Cs $^+$ /Al $_2$ O $_3$.

Установлено, что при взаимодействии рутения со щелочным промотором происходит частичное выщелачивание металла с образованием вакансионных дефектов в слоях перпендикулярно кристаллографическому направлению $\{0.0.1.\}$. Данные дефекты могут быть стабилизированы в слоях типа C, соответствующих г.ц.к. структуре (см рис.). Подобные дефекты на поверхности наночастиц с большой долей вероятности могут и быть активными центрами, что хорошо согласуется с ранее выдвинутой концепцией, о так называемых B_5 центрах [6].



Выяснено, что промотор также способен взаимодействовать и с носителем (Al_2O_3) с образованием поверхностного алюмината цезия, но в данном случае этот процесс негативно сказывается на каталитических свойствах системы, поскольку связанный носителем промотор не способен взаимодействовать с активным компонентом.

Развиваемый в рамках данной работы подход о том, что промотирование приводит к целенаправленному созданию дефектов в структуре металла, может оказаться полезным для интерпретации полученных результатов на других нанесенных металлических системах, промотированных соединениями щелочных металлов и, возможно, для разработки принципиально новых металлических катализаторов.

Литература

- 1. K. Aika, K. Shimazaki, Y. Hattori, A. Ohya, S. Ohshima, K. Shirota and A. Ozaki, J. Catalysis, 92 (1985) 296.
- 2. M. Muhler, F. Rosowski, O. Hinrichsen, A. Hornung, and G. Ertl, in Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 101, J.W. Hightower, W.N. Delgass, E. Iglesia, and A.T. Bell (Eds.), Elsevier, Berlin 1996, p. 317.

- 3. Z. Kowalczyk, S. Jodzis and J. Sentek, Appl. Catal. A, 138 (1996) 83.
- 4. Y.V. Larichev, B.L. Moroz, E.M. Moroz, V.I, Zaykovskii, S.M. Yunusov, E.S. Kaluzhnaja, V.B. Shur, V.I. Bukhtiyarov, Kinetics and Catalysis, 46(6), (2005), 891-899.
- 5. Y.V. Larichev, B.L. Moroz, V.I. Zaikovskii, S.M. Yunusov, E.S. Kalyuzhnaya, V.B. Shur, V.I. Bukhtiyarov, *J. Phys. Chem. C* (in press).
- 6. C.J.H. Jacobsen, S. Dahl, P.L. Hansen, E. Tornqvist, L. Jensen, H. Topsoe,
- D. V. Prip, P.B. Moenshaug, I. Chorkendorff, J. Mol. Catal. A, 163 (2000) 19.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА НА ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯХ – НАНОСТРУКТУРАХ КЕГГИНА

де Векки А.В.,* Краев Ю.Л.,** Маракаев С.Т.*

*Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4. E-mail: trish@yt4470.spb.edu **Всероссийский научно-исследовательский институт нефтехимических процессов 192148, Санкт-Петербург, Железнодорожный пр., 40. E-mail: kraev3000@mail.ru

Решение проблемы переработки громадных ресурсов природного газа в химические продукты и жидкие энергоносители имеет приоритетное и стратегическое значение для стабильного развития современной цивилизации, поэтому исследования в этом направлении будут продолжаться вплоть до приемлемого решения задачи и требуют, по мнению экспертов, особого, повышенного внимания.

Одним из направлений переработки метана является синтез формальдегида. Интерес к формальдегиду не случаен, т.к. мировая потребность в нем всех отраслей промышленности оценивается в 15-20 млн. тонн в год, а спрос на сегодня значительно превышает предложения.

Все эффективные катализаторы превращения метансодержащего газа в формальдегид недостаточно активны и селективны, быстро дезактивируются, реакция протекает при температурах порядка $700\,^{0}$ С. Основной тип используемых катализаторов — это V_2O_5/SiO_2 или MoO_3/SiO_2 , однако исследовались самые различные системы.

Альтернативно нами были предложены и запатентованы композиции на основе гетерополикислот (ГПК) или вообще гетерополисоединений (ГПС) с одновременным решением общей проблемы ГПС – регенерации без разрушения структуры катализаторов.

В данной работе синтез катализаторов проводился по разработанной нами методике в условиях, обеспечивающих образование ГПС 12-го ряда структуры Кеггина, что позволило снизить темпе-

ратуру реакции окисления метана с 650-700 0 C (на обычных катализаторах) до 550 0 C, повысить селективность процесса в 2 раза, выход целевого продукта в 3 раза, производительность катализатора в 6.5 раз и, как результат,— разработать элементы инновационной технологии процесса.

Показано, что кислотность катализатора не играет существенной роли, и ГПС в отличие от ГПК даже более селективны, т.к. реакция протекает не по гетеролитическому, а по редокс-механизму. Композиция очень чувствительна к природе носителя и, например, система ГПС/ Al_2O_3 оказывается низкоэффективной за счет дезактивации ГПС оксидом алюминия. Инертными носителями являются SiO_2 , кордиерит и активированный уголь *Betula pendula*. Решающим оказался размер частиц ГПК на SiO_2 , т.к. он влиял на селективность протекания реакции, переориентируя ее с метанольного направления (наиболее простой и значительно менее интересный путь) на образование формальдегида.

Каталитические частицы в наших образцах имели параметры (данные получены в режиме растрового электронного микроскопа) 70-80 нм (60-70 %), остальные частицы — 20-40 и 120-130 нм, что позволяет предполагать дальнейшее улучшение достигнутых результатов, в том числе, при значительном снижении нанометровых параметров объекта.

Полученные результаты и имеющиеся литературные данные (ЭПР, меченые атомы, РФЭС и т.п.) позволяют интерпретировать наблюдаемый эффект следующим образом. В первичном химическом акте происходит отрыв водорода от метана чрезвычайно подвижным с высокой электронной плотностью атомом кислорода решетки катализатора. Образовавшийся метильный радикал CH_3 далее взаимодействует с кислородом решетки с образованием иона метоксила CH_3O , который в момент регенерации восстановленных металлических центров катализатора кислородом реакционной смеси способен проникать внутрь объема кристалла (в силу специфического поведения ГПС по отношению к полярным частицам), где он и превращается в формальдегид (эффект «псевдожидкой фазы»).

Ниже приведена одна из предлагаемых нами возможных кратких брутто-схем процесса, учитывающих только основное направление реакции:

Инновационная составляющая проекта: явный прорыв в одном из глобальных направлений переработки природного газа — получение формальдегида с использованием катализаторов нового поколения и ультрасовременных методов — методов нанокатализа.

РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ АВТОТРАНСПОРТА И РЕАЛИЗАЦИЯ НОВОГО СПОСОБА ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А.

Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН 119361, г. Москва, Озерная ул., 48
E-mail:greg_flash@mail.ru

Экологическая проблема, связанная с загрязнением воздуха выбросами автотранспорта, продолжает оставаться чрезвычайно актуальной. Одним из приоритетных направлений ее решения является каталитический способ очистки отработавших газов [1]. В нейтрализаторах широко используют Pt,Pd,Rh катализаторы на блочных носителях различной природы с вторичным покрытием на основе модифицированного церием у-АІ₂О₃ [3]. Покрытия получают обычно последовательным нанесением соединений-предшественников Al₂O₃, CeO₂ и платиновых металлов с дальнейшей термообработкой, а затем восстановлением Pt, Pd, Rh, чаще водородом. Это многостадийный, энергоемкий, трудоемкий и небезопасный процесс. Разработки безопасных, эффективных, «зеленых» синтезов [4,5] наноразмерных частиц Pt, Pd, Rh и методов стабилизации их на высокопористых керамических матрицах создают теоретическую и экспериментальную базу для нанотехнологий и экологии производства, обладают принципиальной новизной и конкурентоспособностью. Смешанная система из CeO₂ и у-Al₂O₃ является замечательным носителем в катализе. Содержание оксида церия в таких покрытиях обычно составляет 3-10 % масс., однако практически не исследованы системы CeO₂-γ-Al₂O₃ с увеличенным (до 50% масс.) содержанием оксида церия [1,2,6].

В настоящей работе представлены результаты исследования физико-химических характеристик высокодисперсных платиновых $(Pt-1,5\ r/дm^3)$ катализаторов, полученных на блочном кордиеритовом носителе (БКН, 400 яч/дюйм²) с покрытием на основе системы CeO_2 - γ - Al_2O_3 при мольном отношении оксидов 1:2 методами $P\Phi A$, БЭТ, СЭМ, ИК-спектроскопии, ACM, петрографии, материаловедения и количественного химического анализа. Покрытие получено суспензионным методом в одну стадию нанесения и термообработ-

ки. По разработанной методике в водно-спиртовую суспензию на основе бемита (300-380 ${\rm m}^2/{\rm r}$) вводят одновременно все компоненты покрытия, в том числе соли Рt и дополнительно восстанавливающий агент (сахар), благодаря чему восстановление Рt до металлического состояния происходит в процессе термообработки покрытия. Наноструктурированные покрытия Pt- CeO_2 - γ - Al_2O_3 обладают высокой удельной поверхностью 120-150 м 2 / Γ и резко отличаются от низколегированных, полученных тем же способом, развитой пористой структурой, повышенными каталитическими и адгезионными свойствами. Высокая каталитическая активность образцов блочных катализаторов подтверждена испытаниями в реакции окисления СО кислородом (степень превращения СО от 20 до 80 % в области температур 135-190°С) на проточной установке с использованием газоанализатора ОПТОГАЗ-500.2. при составе газа: CO-0,3~% об, $O_2-0,3-1~\%$ об, остальное N_2 и объемной скорости – 10000-20000 час⁻¹. Подана заявка на получение патента по разработанному способу. Технология не требует использования сложного оборудования, практически безотходна и экологически безопасна. Предварительная оценка результатов внедрения показала высокую экономическую значимость разработки и коммерческий интерес в связи со снижением себестоимости блочного катализатора по сравнению с отечественными и зарубежными аналогами.

Работа выполнена при поддержке Программы президиума РАН «Керамические объемные нанокристаллические материалы и покрытия с улучшенными и новыми свойствами: методы синтеза и закономерности формирования структуры» и Программы фундаментальных исследований президиума РАН «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов» в 2005-2006 г.

Литература:

- 1. Труды Шестой сессии Международной школы повышения квалификации: Физико-химические методы и информационные технологии предотвращения техногенных загрязнений и обезвреживания техногенных сред, Т.2, Москва, 2001, с 207-262.
- 2. Фаррауто Р. Дж., Хек Р. М. Блочные катализаторы: настоящее и будущее поколения. / Материалы Международного семинара «Блочные носители и катализаторы сотовой структуры», Новосибирск, 12-15.0,7.1997. // Кинетика и катализ, Т. 39, № 5, 1998, с. 646-652

- 3. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастици благородных металлов и материалы на их основе, Обзор методов синтеза и основных свойств благородных металлов, ИОНХ им. Н.С.Курнакова и МАТХТ им. М.В.Ломоносова, Москва. 2006. 154с.
- 4. Raveendran P., Fu J., Wallen S.L. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 13940.
- 5. H. Shaper, E.B.M. Doesburg, and Van Reijen. L.L., // Appl. Catal. 7 (1983) 211.
- 6. A. Susmita Bose, Yujie Wu. "Synthesis of Al₂O₃-CeO₂ mixed oxide nanopowders". J. Am. Ceram. Soc., vol. 88 No.7 (july 2005)

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ РЕЗИН НА ОСНОВЕ СОВМЕЩЕННЫХ СИСТЕМ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ ЭПДК и СКИ-3

Андриасян Ю.О. 1 , <u>Нестерова Е.Г. 1 </u>, Попов А.А. 1 , Корнев А.Е. 2

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН 117 997 Москва, ул. Косыгина, д.4, E-mail: ibcp@sky.chph.ras.ru; ² Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова

119571 Москва, проспект Вернадского, д. 86, E-mail: mitht@mitht.ru

Современные высокие требования по охране окружающей среды требуют разработки новых альтернативных технологий получения хлорсодержащих эластомеров, отличительной особенностью которых является технологическая простота и экологическая безопасность. С учетом этого в МИТХТ им. М. В. Ломоносова была разработана технология получения хлорсодержащих эластомеров посредством термомеханической галоидной модификации.

Целями нашей работы ставилось создание совмещенных систем спецкаучуков, различающимися способами модификации с каучуками общего назначения и изучение их свойств.

Объектами исследования были взяты хлорсодержащие этиленпропилен-диеновые каучуки: ХЭПДК-2 (с содержанием связанного хлора 2,0%, растворной галоидной модификации), и ХЭПДК-2,1* (с содержанием связанного хлора 2,1%, галоидной термомеханической модификации), а так же ЭПДК, не содержащий хлора. Во всех случаях третьим сомономером в ЭПДК был этилиденнорборнен (ЭНБ). В качестве диеновых эластомеров были взяты промышленные образцы каучуков СКИ-3.

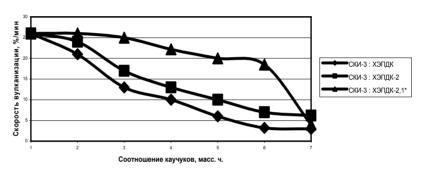
Для изучения совмещенных систем СКИ-3: ЭПДК, (ХЭПДК) использовался рецепт стандартной резиновой смеси для каучука СКИ-3. Соотношение каучуков в совмещенных системах — 100:0, 80:20, 60:40, 50:50, 40:60, 20:80, 0:100. Совмещаемые каучуки загружали в смесительное оборудование одновременно. Определяли вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе совмещенных систем, а также физико-механические и некоторые специфические свойства резин.

Основным критерием сравнения систем служил критерий со-

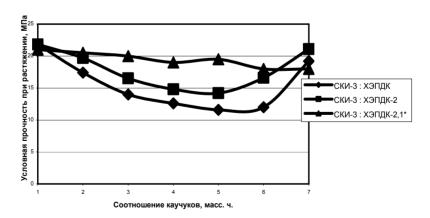
вулканизации. Из литературных источников известно, что наличие или отсутствие совулканизации в совмещенных системах непосредственно влияет на прочностные характеристики резин. Также известно, что при содержании связанного хлора 1,6-2,5% ХЭПДК растворной модификации способен к совулканизации. Считается, что присутствие галогена в макромолекулярной цепи каучука придает ему дополнительную функциональность, чем и объясняется его способность к совулканизации.

Результаты проведенных исследований частично представлены на следующих графиках:

Скорость вулканизации



Условная прочность при растяжении

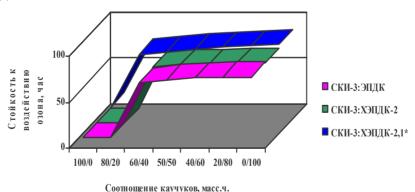


Более высокая скорость вулканизации резиновых смесей, а также, улучшенные прочностные свойства вулканизатов для совмещенных систем СКИ-3: ХЭПДК-2 и СКИ-3: ХЭПДК-2,1*, чем для

СКИ-3: ЭПДК, по-видимому объясняется лучшей совулканизацией хлорсодержащих каучуков с каучуком СКИ-3.

Различие в скоростях вулканизации и прочностных свойствах для совмещенных систем СКИ-3: ХЭПДК-2 и СКИ-3: ХЭПДК-2,1* является следствием галоидной модификации каучука СКИ-3. Лучшие свойства соответствуют смесям с использованием ХЭПДК-2,1*. Объясняется это тем, при смешении происходит галоидная механохимической модификации каучука СКИ-3, совмещенного с ХЭПДК-2,1*, в фазе которого содержится некоторое количество не прореагировавшего хлорсодержащего модификатора М1(С30Н38Сl24).

Необходимо отметить, что повышенная озоностойкость у резин на основе совмещенных систем СКИ-3: ХЭПДК-2,1* наступает уже при введении 20-ти массовых частей хлорсодержащей составляющей. Это, во-первых подтверждает предположение, что при получении хлорсодержащих этиленпропилендиеновых каучуков (с содержанием хлора близким к 2%), галоидной модификации подвергаются лишь диеновые фрагменты каучука; во-вторых — указывает на более высокую подвижность макромолекул каучука ХЭПДК-2,1*. Последняя приводит к более раннему блокированию двойных связей СКИ-3



и объясняется присутствием в фазе XЭПДК-2,1* некоторого количества модификатора M1, выполняющего одновременно и роль пластификатора.

Таким образом, проведенные исследования показали перспективность использования хлорсодержащих этиленпропилендиеновых каучуков, полученных по технологии термомеханической га-

лоидной модификации, для создания теплоозоностойких резин с высокими прочностными показателями, с применением в шинной промышленности и РТИ, коррозионностойкие покрытия.

Проводятся работы по модификации, изучению свойств и поиска последующей возможности внедрения для бутилкаучука (гермослой, вулканизующие диафрагмы) и некоторых других каучуков.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА В АКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ СО

Ильин А.А., Курочкин В.Ю., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново e-mail:ilyin@isuct.ru

Методами термогравиметрии, ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа исследован процесс механохимического окисления порошка металлического железа с целью получения оксида железа. Показано, что в результате МА в вибромельнице порошка железа в присутствии избытка кислорода в течение 90 минут образуется аморфный продукт. Уменьшение концентрации кислорода в смеси до 50% вызывает снижение скорости процесса окисления в 1,5 раза. При прокаливании образцов при 450°С образуется магнетит Fe₃O₄ со структурой смешанной шпинели. В результате проведенных исследований установлена физико-химическая сущность процессов при механохимическом окислении порошка металлического железа кислородом и выявлен механизм взаимодействия металла с окислителем. Таким образом, процесс окисления состоит из следующих параллельно-последовательных процессов:

- 1. Измельчение порошка металлического железа.
- 2. Образование аморфной фазы, сопровождающееся накоплением дефектов.
- 3. Зародышеобразования на поверхности частицы
- 4. Химическая реакция. Поскольку запасание энергии происходит по двум каналам, то и взаимодействие происходит по двум маршрутам: окисление аморфной фазы и свежеобразованной поверхности с кислородом.

Методом прямого механохимического синтеза был приготовлен образец катализатора следующего состава Fe_2O_3 :CaO:CuO=1:1,5:0,03 и изучена его каталитическая активность. В ходе механоактивации смеси оксидов Fe_2O_3 :CaO:CuO в течение 30 минут образуется аморфный продукт. Степень взаимодействия между оксидами оценивали по содержанию свободных оксидов кальция и меди в системе. Химический анализ также показывает, что в течение 30 минут MA взаимодействие между оксидами

завершается. Прокаливание образцов при температуре выше 600°C приводит к образованию окристаллизованных ферритов кальция и меди.

Анализ испытания опытных образцов показал, что они обладают более высокой каталитической активностью (так степень превращения СО составляет 91% при 360°С) по сравнению с железохромовыми катализаторами полученными различными способами (73 - 84%) и не уступают катализаторам KS-201-2 (Дания) и ICI-71-5 (Англия).

Следует отметить, что наряду с активностью катализаторов большое значение имеет и их селективность. Дело в том, что паровой конденсат из производства аммиака должен повторно использоваться в производстве. Для этого содержание органических примесей не должно превышать 15 мг/л. Хроматографический анализ продуктов реакции конверсии оксида углерода водяным паром что наряду с основными продуктами (СО₂ и H₂) обнаружено присутствие следующих веществ: ацетальдегид, метилацетат, метанол, этанол, пропанол, бутанол. Следовательно, в условиях конверсии оксида углерода, кроме основной реакции протекают и процессы гидрирования оксида углерода. Так суммарное количество образующихся побочных продуктов, при температуре 360°C в конденсате после реакции конверсии на опытном образце составляет 4,7 мг/л, что значительно ниже, чем на железохромовых катализаторах приготовленных по различным технологиям 5,1-12,6 мг/л (табл. 1).

Таблица 1 Выход побочных продуктов на железосодержащих катализаторах при T=360°C

Катализатор	Содержание в конденсате, мг/л						
	Ацетальдегид	Метилацетат	Метанол	Этанол	Пропанол	Бутанол	$\Sigma_{ m M\Gamma/\Pi}$
Опытный Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - 90,0%; CuFe ₂ O ₄ - 10,0%	0,2	2,9	1,4	-	-	0,08	4,68
Опытный Ca ₂ Fe ₂ O ₅ - 90,0%; CuFe ₂ O ₄ - 10,0% (с исп. металлических порошков)	0,18	2,97	1,2	0,22	-	0,14	4,71
Fe ₂ O ₃ - 93%; C _{Γ2} O ₃ - 7%	0,25	2,03	0,4	8,4	0,88	0,1	12,6
Fe ₂ O ₃ - 93%; Сг ₂ O ₃ - 7%; 15 мин. МА	0,24	0,87	0,15	3,4	0,3	0,15	5,11
Fe ₂ O ₃ - 89%; Сг ₂ O ₃ - 9%; CuO - 2%; 15 мин. МА	0,32	1,94	1,5	4,6	0,1	0,2	8,66

Анализ литературы за последнее десятилетие показывает, что экструдированные катализаторы вызывают повышенный интерес у исследователей и фирм, производящих катализаторы. Установлено, что катализаторная масса, полученная из ферритов кальция и меди, обладает высокими реологическими характеристиками, даже без добавок полимеров и равномерное развитие всех видов деформаций обеспечивает возможность экструзионного формования в гранулы. Следует отметить высокую механическую прочность катализаторов полученных из ферритов -10,2 - 10,6 МПа при достаточно высокой пористости 52,4-53,2%.

Литература

- 1. А. П. Ильин, Н. Н. Смирнов, А.А. Ильин. Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. Рос. хим. журн. РХО им. Д.И. Менделеева, Т. 50, №3. 2006, С. 84 93.
- 2. Ильин А.П., Смирнов Н.Н, Ильин А.А. Механохимический синтез катализаторов на основе ферритов кальция и меди для процессов среднетемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром. Кинетика и катализ, 2006, Т. 47, №6, С. 1-6

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК

<u>Залетова Н.В.</u>, Туракулова А.О., Бурова М.В., Савилов С.В., Лунин В.В.

Химический Факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 119992 Москва, Россия E-mail:n zaletova@mail.ru

Древесные опилки, как одна из разновидностей биомасс, могут быть использованы для получения углеродных материалов и жидких топлив [1]. Одним из методов получения углеродных материалов из биомасс является пиролиз. Согласно литературным данным, выход углерода сильно зависит от условий проведения пиролиза: скорости нагрева, температуры, присутствия катализатора [2]. Разработка новых катализаторов, повышающих выход углерода и снижающих энергетические затраты, является актуальной задачей.

Цель работы заключалась в исследовании возможности использования соединений циркония в качестве катализаторов пиролиза древесных опилок. В работе использовались сосновые оплики (pinus silvestrius) (фракция $0,63-1,25\,$ мм), в качестве катализатора был выбран $ZrO(NO_3)_2*6H_2O$ (ALDRICH).

Опилки, высушенные при 90 °C, заливалась раствором оксинитрата циркония с таким содержанием соли, чтобы отношение массы образовавшегося в процессе термических обработок чистого ZrO_2 к массе опилок отвечало следующим значениям: 1:1; 1:10; 1:20, 1:100. После пропитки производилась сушка образцов ($T_{\text{комн.}}$, 10 часов; 90 °C, 5 часов). Пиролиз проводили в термоанализаторе NETZSH-409 PC Luxx с одновременной масс-спектрометрией газовых продуктов. Образцы нагревались (10^0 /мин) в токе азота (40мл/мин) до 500 °C и выдерживались при этой температуре 1 час. В работе использовали керамические тигли.

На рисунке представлены термогравиметрические кривые, отражающие процесс пиролиза чистых опилок и опилок, содержащих различное количество соли циркония.

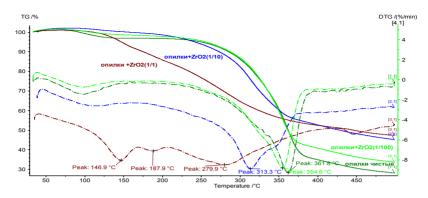


Рис. ТГ-ДТГ- кривые пиролиза опилок с различным содержанием соли.

Эффекты, относящиеся к процессу пиролиза, были идентифицированы путем сравнения данных масс-спектрометрии и $T\Gamma$ -Д $T\Gamma$ -Д $T\Lambda$ -кривых. Основной термической характеристикой процесса выбрана температура, при которой скорость пиролиза максимальна ($T_{\text{макс}}$).

В таблице приведены термические характеристики процесса пиролиза опилок с различным содержанием соли циркония и выход углерода, важного продукта переработки биомасс.

Состав прекурсора	$T_{\text{makc.}}$, ${}^{0}C$	Выход углерода, %
Чистые опилки	362	18
ZrO ₂ /опилки=1:100	355	26
ZrO ₂ /опилки=1:20	-	33
ZrO ₂ /опилки=1:10	313	37
ZrO ₂ /опилки=1:1	280	51

Из таблицы видно, что увеличение содержания соли в опилках существенно понижает температуру пиролиза ($T_{\text{макс}}$) и повышает выход углерода. В зависимости от состава системы выход углерода составляет от 26 до 51%.

Согласно полученным результатам можно сделать вывод о том, что при выбранных условиях проведения пиролиза, оксинитрат циркония может успешно использоваться в качестве катализатора пиролиза древесных опилок. Образовавшийся в результате карбонизации продукт представляет собой углеродный материал с вкра-

пленным частицами ZrO_x . Последующим отжигом можно получить порошок ZrO_2 , который будет модифицирован неорганическими соединениями из древесины. Таким образом, оксиды металлов, полученные с использованием древесных опилок, должны обладать свойствами, отличными от свойств оксидов, синтезированных традиционными методами. Получение оксидов данным методом позволяет исключить использование дорогостоящих реактивов и решает проблему утилизации опилок. Исследование физикохимических характеристик подобных систем является задачей дальнейших исследований.

- 1. Horne P.A., Williams P.T. // Fuel. 1996. Vol. 75. № 9. P.1051.
- 2. Kim D.Y., Nishiyama Y., Wada M., Kuga S. // Cellose. 2001. Vol. 8. P. 29.

ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА

<u>Карасева М.С 1 .,</u> Передерий М.А 1 ., Цодиков М.В 2 .

¹Институт горючих ископаемых, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 29 E-mail: my-crucian@mail.ru ²Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т, 29, E-mail: tsodicov@ips.ac.ru

Целью работы является создание катализаторов на углеродных носителях, эффективных в окислительном разложении сероводорода. Разработана технология получения и оптимальных условий переработки исходного углеродсодержащего сырья (газовых и древесных углей) в носители катализаторов. Получены углеродные носители (УН) устойчивые к агрессивным средам с развитой системой наноразмерных пор. На УН методом пропитки наносили ацетилацетонат железа с последующим его разложением традиционным способом — конвективным нагревом в токе аргона, а также воздействием микроволнового излучения (v=2.45 ГГц) на лабораторной СВЧ-установке (в лаборатории каталитических нанотехнологий ИНХС РАН). Каталитические эксперименты по окислительному разложению сероводорода в серу проводили в проточной установке со стационарным слоем железосодержащего катализатора при температурах 150 и 20 °С.

Сероводород является одним из наиболее токсичных и распространенных промышленных загрязнений воздушной среды. В настоящее время практически отсутствуют какие-либо эффективные способы очистки газовых выбросов от H_2S , а в технологических схемах подготовки газа в нефтехимических процессах, как правило, используют дорогостоящую жидкостную очистку с использованием моноэтаноламина и других щелочных растворов. Последнее, помимо высокой стоимости, ставит новые задачи по утилизации используемых реагентов.

Получение серы по реакции: $2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S \downarrow + 2H_2O$ осуществляют каталитическим путем с применением дорогостоящих ванадий- и вольфрамсодержащих катализаторов. Однако глубина превращения не достигает 100% и, как правило, 0,5-1,0 % сероводорода выделяется с отходящими газами. Эта концентрация, учитывая ПДК для H_2S , является чрезвычайно большой с точки зрения экологического загрязнения.

Одним из перспективных методов исчерпывающей очистки газов от H_2S является его прямое окислительное каталитическое разложение на ряде металлсодержащих катализаторов на УН. Интерес к УН обусловлен их устойчивостью к агрессивным средам, возможностью широкого варьирования в процессе их получения пористой структуры, химического состава минеральной части, формы и размера гранул (частиц), а также способностью катализаторов на их основе к регенерации без значительной потери активности и к утилизации с извлечением ценных компонентов. В таблице 1 представлены параметры пористой структуры двух образцов носителей: N = 1 на основе ископаемого угля, N = 2 на основе древесины.

Таблица 1 **Параметры пористой структуры углеродных носителей**

Образец	S _{EЭT} ,	S _{Me} ,	W _o ,	a _o ,	Ео, кДж/м	X ₀ ,
№	M^2/Γ	M^2/Γ	см³/г	моль/г		HM
1	1060	280	0,34	9,89	17,4	0,90
2	910	140	0,30	8,68	25,0	0,40

 $S_{\rm БЭТ}$ – удельная поверхность по методу БЭТ; Sме – удельная поверхность мезопор; $W_{\rm o}$ – объем микропор; $E_{\rm o}$ – характеристическая энергия адсорбции; $2~x_{\rm o}$ – ширина микропор.

Для прямого разложения сероводорода по уравнению: $H_2S^{+1/2}O_2 \rightarrow S^+H_2O$ использовали сферический УН на основе газового угля. Результаты исследований представлены в табл. 2.

YMH-21

Таблица 2. **Результаты испытаний катализаторов в разложении сероводорода**

№	Состав	Показатели работы катализатора			
обр.	катализатора, способ получения	Объем пропущенного газа, всего, см ³ /г	Объем про- пущенного H ₂ S, см ³ /г	Сероем-кость, г/г	
1	Углеродный носитель	4000	20.0	0.03	
2	2 % Fe /УН термообработка	97500	487.5	0.70	
3	2 % Fe / УН, СВЧ	121800	609.0	0.87	
4*	2 % Fe / УН, СВЧ	45000	225.0	0.32	

<u>Условия проведения эксперимента:</u> Модельная смесь: 0.5% H₂S, 0.8% кислорода воздуха, остальное - метан. Скорость газового потока $5000~{\rm y}^{-1}$. Температура процесса $-150~{\rm ^0C}$; * - комнатная. Оценка активности и сероемкости катализатора проводилась при 100%-ной конверсии сероводорода до проскока

Полученные железоуглеродные системы демонстрируют рекордную активность в селективном окислении сероводорода в серу. Исчерпывающее превращение сероводорода наблюдается при комнатной температуре и фиктивном времени контакта не более 1,5 с.

Использование УН для катализаторов окислительного разложения сероводорода продиктовано доступностью сырья для их производства, невысокой стоимостью, устойчивостью к агрессивным средам, регенерируемостью, низким расходом в процессе, универсальностью, позволяющей применять УН в любом адсорбционном процессе.

СИНТЕЗ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИИ

Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия, пр. Фридриха Энгельса 7 e-mail: ilyin@isuct.ru

Существующие методы приготовления медь содержащих катализаторов применяемых на стадии низкотемпературной конверсии оксида углерода базируются в основном на процессе соосаждения. Данные методы характеризуются сложной схемой основного производства, не менее сложной технологией сырья используемого для приготовления катализаторов, высокими энергетическими и материальными затратами, большим количеством сточных вод, наличием ряда примесей в готовом продукте. Таким образом, работа по дальнейшему исследованию технологий приготовления катализаторов является актуальной.

Метод механохимического синтеза с использованием химически активных газовых сред позволяет сократить стадийность производства и снизить количество используемой воды. Применение активных газовых сред в ходе механохимической активации позволяет синтезировать катализатор непосредственно из металлов и оксидов, без их предварительной подготовки и без использования солей, что позволяет сократить материалоемкость процесса.

Целью работы являлось изучить возможность применения данного метода синтеза для приготовления катализаторов и установление оптимальных условий и закономерностей протекающих процессов. В задачи исследования так же входило выяснение влияния условий приготовления на каталитические свойства синтезированных систем.

Синтез катализатора проводили механохимической активацией в мельнице со средней энергонапряженностью порошков металлических меди и цинка при пропускании газовой смеси состоящей их углекислого газа, аммиака, кислорода и водяного пара. При этом осуществляли контроль температуры и концентрации газов в ходе реакции.

В выбранных условиях происходит конденсация водяного пара на поверхности активируемых материалов. Образовавшаяся тонкая пленка воды поглощает компоненты из газовой фазы. В результате данного процесса на поверхности формируется аммиачно-карбонатный раствор, который взаимодействует с твердой фазой. Взаимодействие металлических порошков с газовой смесью приводит к образованию углекислых аммиакатов меди и цинка. При последующей гидротермальной обработке образуются двойные гидроксокарбонатные соли металлов со структурой аурихальцита. При смешении в условиях механохимической активации полученных солей с оксидом алюминия и последующей термической обработке формируется каталитическая композиция.

В ходе исследования были установлены термодинамические и кинетические закономерности проходящих процессов. На основании полученных данных выбраны условия приготовления: энегронапряженность мельницы, количество подведенной энергии, соотношение компонентов газовой фазы, температура проведения синтеза, которые обеспечивают полноту протекания совокупности химических процессов и позволяют получить катализатор с оптимальным составом. Роль механохимической активации заключается в увеличении глубины взаимодействия компонентов, увеличении скорости проходящих процессов.

Для характеристики термодинамических свойств полученных катализаторов использовали калориметрический метод. Для исследования структуры применяли рентгенофазовый анализ, обработку данных осуществляли с использованием метода максимума энтропии [1].

Синтезированный образец катализатора испытан в реакции низкотемпературной конверсии оксида углерода водяным паром. Образец показал достаточно высокую каталитическую активность. Константа скорости достигает 39 мл/(гс) при 220° С. Все катализаторы в процессе эксплуатации теряют свою каталитическую активностью. Изучение термостойкости катализатора показывает, что он обладает высоким коэффициентом термостабильности достигающим 98%.

1. Burg J.P. Maximum Entropy Spectral Analysis: Diss. ...PHD - Stanfort univ., 1975. - 123 p.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ ПЕРОВСКИТОПОДБНЫХ ОКСИДОВ $La^{3+}_{1-x}Me^{2+}_{x}FeO_{3-\delta}$ ($Me^{2+}=Sr$, Ba)

<u>Надеев А.Н.</u>¹, Цыбуля С.В.^{1,2}, Крюкова Г.Н.³, У Яковлева И.С. ¹, Исупова Л.А.¹

¹Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия; ²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия; ³GNF e. V., Berlin-Adlershof, Germany e-mail: nadeev@catalysis.ru

Твердые растворы на основе феррита лантана, благодаря дешевизне и уникальным физико-химическим свойствам, могут использоваться как катоды топливных элементов [1], в качестве кислородпроницаемых мембран и в качестве катализаторов в каталитических реакциях парциального или полного окисления [2]. Эти процессы обычно протекают при высоких температурах, что может приводить к структурным изменениям оксидов в зависимости от температуры и среды, и, следовательно, в свою очередь к изменению функциональных свойств перовскитов.

Настоящая работа посвящена изучению структурных особенностей формирования гетеровалентных твердых растворов $La^{3+}{}_{1-}$ ${}_x Me^{2+}{}_x FeO_{3-\delta}$ ($Me^{2+}=Ba$, Sr) со структурой перовскита, анализу их стабильности при высоких температурах и в различных средах. Особое внимание уделяется образцам, относящимся к области морфотропного фазового перехода ($M\Phi\Pi$), в связи с их высокой активностью в модельных каталитических реакциях, обнаруженной нами ранее.

Например, выполненные к настоящему времени предварительные исследованиями серии $La^{3+}_{1-x}Sr^{2+}_{x}FeO_{3-\delta}$ показали, что при нагревании двухфазных образцов из области МФП (x=0.3-0.4) в интервале температур 400-800 °C происходит образование

[·] У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

высокотемпературного гомогенного твердого раствора. Не исключено, что перестройка вызвана потерей кислорода в соответствии с данными термического анализа. Используя результаты высокотемпературной рентгенографии, удалось связать структурные изменения в системе $La^{3+}_{1-x}Sr^{2+}_{x}FeO_{3-\delta}$ с каталитической активностью образцов.

В серии $La^{3+}_{1-x}Ba^{2+}_{x}FeO_{3-\delta}$ образцы x=0.4 и x=0.8 являются более стабильными. При нагревании на воздухе существенных структурных изменений, в отличие от серии $La^{3+}_{1-x}Sr^{2+}_{x}FeO_{3-\delta}$ не происходит, хотя по данным термического анализа также отмечается потеря в весе, обусловленная выделением кислорода.

В рамках предлагаемого исследования планируется выявление основных закономерностей в структурных изменениях и выдача рекомендаций по выбору и перовскитов для использования в различных процессах, с учетом их поведения в различных средах при высоких температурах .

- 1. Ullmann H., Trofimenko N., Tietz F., Stöver D., Ahmad-Khanlou A., *Solid State Ionics.* **138**, 2000, P. 79.
- 2. L.A. Isupova, I.S. Yakovleva, I.I. Gainutdinov, Yu.T. Pavlyukhin and V.A. Sadykov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **81**, No. 2, 2004, P. 373.

РЕГУЛИРОВАНИЕ ФОРМОВОЧНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ГЛИНОЗЕМА

С.М. Грудцин, В.Ю. Прокофьев, А.П. Ильин

Ивановский государственный химико-технологический университет 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7, ИГХТУ, каф. ТНВ, E-mail:pv@isuct.ru

Традиционным промышленным способом получения экструдированных носителей катализаторов на основе оксида алюминия является затворение предварительно измельченного глинозема 20%-ным раствором азотной кислоты. В данной работе азотная кислота пептизирует поверхность частиц глинозема с образованием гидроксонитратов алюминия. Для повышения пластичности системы используем добавки пластификатора (парафин). В работе рассмотрены способы управления свойствами формовочных масс, принадлежащих к различным структурно-механическим типам. В частности, смешение масс с различными свойствами, введение ПАВ, механохимическая обработка твердой фазы, прокаливание.

Как показывают экспериментальные данные (рис.1), с увеличением времени активирования исходного сырья в ролико-кольцевой вибромельнице в формовочных массах наблюдается существенное развитие пластических деформаций, доля которых увеличивается с 8 % до 40 % (диспергирование без добавок) и до 58 % (диспергирование в присутствии 5 мас.% парафина). При этом доля медленных эластических деформаций убывает незначительно, в то время как быстрые эластические деформации снижаются с 36 примерно до 10 %. В результате этого формовочная масса, приготовленная из глинозема, измельченного без добавок, с введением парафина на стадии смешения, с увеличением времени диспергирования перемещается из І-ого во ІІ-ой структурно-механический тип, а масса, приготовленная из глинозема, активированного совместно с парафином, — сначала во ІІ-ой, а затем в V-ый структурно-механический тип с преобладанием пластических деформаций в общем балансе.

Повышение дефектности частиц, отвечающей за химическую активность, обуславливает упрочение коагуляционных связей, что является следствием образования большего количества гидроксонитратной связки на поверхности глинозема. Это же объясняет и рост подвижности системы (снижение наибольшей пластической вязкости).

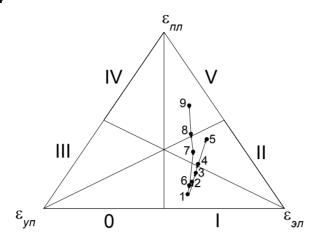


Рис.1. Диаграмма развития деформаций в системе глинозем – 5 мас.% парафина — азотная кислота (концентрация 20 мас.%). Способ диспергирования глинозема: 1 – исходный; 2-5 – диспергирование без парафина; 6-9 — диспергирование в присутствии парафина. Время диспергирования в ролико-кольцевой вибромельнице, мин: 1-0; 2, 6-15; 3, 7-30; 4, 8-45; 5, 9-60.

Одной из важных причин существенного различия свойств формовочных масс, приготовленных из глинозема, активированного различными способами (в присутствии ПАВ либо без них), наряду с увеличением активности твердой фазы в сорбционных и химических процессах является последовательность процессов сорбции и химического взаимодействия с дисперсионной средой. Это касается как безкислотных способов приготовления формовочных масс (системы глинозем – поливиниловый спирт – вода), так и кислотных (системы глинозем – парафин – азотная кислота).

В том случае, если исходное сырье диспергировалось без ПАВ, а затем в полученный порошок добавлялись остальные ингредиенты, то процессы сорбции молекул ПАВ и химическое взаимодействие дисперсионной среды с твердой фазой проходят одновременно и являются конкурирующими. Большое значение здесь играют сродство молекул ПАВ к поверхности и химическая активность дисперсионной среды. Так, в системе глинозем — поливиниловый спирт — вода макромолекулы поливинилового спирта, обладая как гидрофильными, так и гидрофобными свойствами, могут адсорбироваться на любых центрах поверхности. Вода же, которая по от-

ношению к глинозему имеет низкую химическую активность, взаимодействует только с гидрофильными участками. И в этой системе процесс сорбции будет превалирующим. В системе глинозем – парафин – азотная кислота молекулы парафина могут сорбироваться только на лиофобных центрах, кроме того, парафин не растворим в воде. Азотная кислота имеет достаточно высокую химическую активность, поэтому преобладающим в этой системе будет процесс пептизации поверхности с образованием гидроксонитрата алюминия.

УМH-25

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОЧНОЙ СОТОВОЙ СТРУКТУРЫ

С.М. Грудцин, В.Ю. Прокофьев, А.П. Ильин

Ивановский государственный химико-технологический университет 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7, ИГХТУ, каф. ТНВ, E-mail:pv@isuct.ru

При разработке катализаторов конверсии углеводородов главным является не поиск принципиально новых рецептур, а определение оптимального соотношения известных компонентов каталиусловий его приготовления. В работе комплексный анализ структурно-механических и реологических свойств формовочных масс, приготовленных из глинозема, активированного совместно с парафином и пептизированного 20%-ным раствором гидроксида калия. Калий выполняет также функцию и промотирующей добавки: он увеличивает щелочность поверхности, что хорошо влияет на свойство катализатора. Анализ сравнения экспериментальных и расчетных данных показывает, что содержание парафина в формовочной массе составляет 5-7 мас.%. при котором система имеет равномерное распределение деформаций, попадая в область оптимального их соотношения. Этот факт говорит о том, что формовочная масса пригодна (хорошая формуемость масс и механическая прочность гранул) для экструзии носителей катализаторов блочной сотовой структуры.

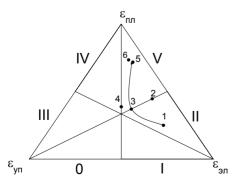
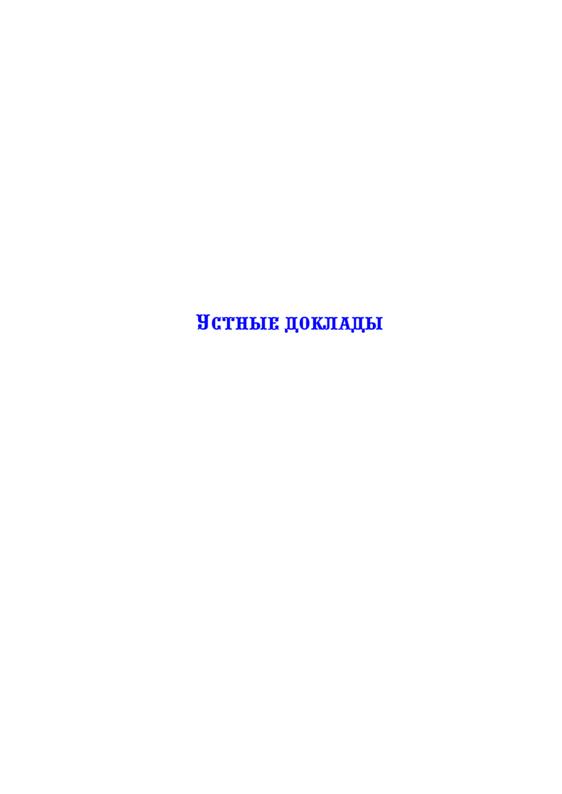


Рис. 1. Диаграмма развития деформаций в системе глинозем - парафин - раствор гидроксида калия. Содержание парафина, масс. %: 1-0; 2-2; 3-5; 4-7; 5-10,5; 6-14



АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТИОЭФИРОВ НА САЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА И РАЗДЕЛЕНИЕ ХИРАЛЬНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ С ПОМОЩЬЮ СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ

У<u>Брыляков К.П.°,</u> **У**Нуждин А.Л., Талзи Е.П.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: bryliako@catalysis.ru

Хиральные сульфоксиды широко применяются в качестве строительных блоков в органическом синтезе; кроме того, ряд обладающих биологической активностью производных хиральных сульфоксидов является важными фармпрепаратами. Поэтому разработка новых недорогих, эффективных и экологически чистых методов получения оптически чистых сульфоксидов является важной задачей. Задачу можно разделить на 2 части: (1) разработка новых эффективных каталитических систем для асимметрического окисления сульфидов в сульфоксиды и (2) разработка методов выделения чистых оптических изомеров из их смесей.

В данной работе изучен ряд саленовых комплексов железа(III), катализирующих энантиоселективное окисление тиоэфиров в сульфоксиды иодозоаренами (см. схему), изучен механизм каталитического действия данных систем, предложен каталитический цикл.

Кроме того, изучены свойства ряда гомохиральных полимеров на основе комплексов цинка с молочной и миндальной кислотой в отношении энантиоселективной сорбции хиральных сульфоксидов (сорбционная ёмкость, энантиоселективность, константы сорбции). Разработаны мето-

^{° 🕊} стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

УД-1

дики разделения оптических изомеров сульфоксидов методом энантиоселективной колоночной хроматографии с использованием изученных полимерных материалов в качестве хиральных неподвижных фаз.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку, грант 06-03-32214.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА РЕАГЕНТОВ НА ДИНАМИКУ РАСПРОСТРАНИЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛН

Живонитко В.В., Коптюг И.В.

Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск E-mail: v_zhivonitko@tomo.nsc.ru

Цель представляемой работы — получение общих экспериментальных закономерностей взаимодействия химической реакции с потоками различной природы методом ЯМР томографии. В работе исследовались три неосциллирующие автокаталитические реакции: окисление этилендиаминтетраацетатного комплекса Co^{2^+} перекисью водорода (Co-система), окисление Fe^{2^+} азотной кислотой (Fe-система) и окисление $\mathrm{S}_2\mathrm{O}_3^{2^-}$ хлоритом натрия (хлориттиосульфатная система). К наиболее значимым результатам относятся полученные количественные зависимости скорости продвижения волны в Fe-системе от скорости потока реагентов в реакторе с неподвижным зернистым слоем и тонком капилляре. В частности, для Fe-системы показано, что в отличие от реакции Белоусова-Жаботинского [1] в присутствии потока реагентов в этой системе не происходит образование стационарных структур. Впервые использована ЯМР-термометрия для визуализации распространения химической волны в хлорит-тиосульфатной системе.

Авторы выражают благодарность за полученную поддержку по грантам РФФИ (05-03-32472), CRDF RU-C1-2581-NO-04, Сибирского отделения РАН (интеграционный проект № 11), ОХНМ РАН (5.2.3 и 5.1.1) и программы президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-4821.2006.3).

M. Kaern, M. Menzinger. — J. Phys. Chem. B, 106, 3751-3758 (2002).

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛАМИНА В ВОДНОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ

Качина А. В., Прейс С. В., Каллас Ю. И.

Department of Chemical Engineering, Lappeenranta University of Technology P. O. Box 20, Lappeenranta 53851, Finland, e-mail: Anna.Kachina@lut.fi

Было изучено фотокаталитическое окисление (ФКО) метиламина (МА) в газовой и водной фазах, в качестве фотокатализатора иститана. Эксперименты диоксид проводились реакторах двух типов: реактор периодического действия для водной фазы и проточный фотокаталитический реактор непрерывного действия для газофазного ФКО. Наилучшее окисление МА в водной фазе наблюдалось в щелочной среде. Было установлено двух механизмов водного ФКО: 1) отрыв азота с действие образованием аммиака и формиата и 2) окисление органического азота непосредственно до нитрита с образованием в конечном итоге углекислого газа, воды, аммиака и нитрата; формиат и нитрит были обнаружены как промежуточные продукты. Часть аммиака, образовавшегося в ходе реакции, окислялась до нитрита и далее нитрата.

Летучие продукты газофазного ФКО включали аммиак, диоксид азота, закись азота, углекислый газ и воду. В термическом каталитическом окислении образовывались аммиак, цианид водорода, угарный и углекислый газ и вода. Кинетика ФКО в газовой фазе хорошо описывается моделью мономолекулярных реакций Лангмюра-Хиншельвуда. Дезактивации катализатора не обнаружено. Повышение температуры практически не отражалось на величине видимой скорости реакции ФКО.

ФОТОХИМИЯ ТРИОКСАЛАТА ЖЕЛЕЗА(III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Кель О.В.

Новосибирский государственный университет Новосибирск E-mail: kel@ns.kinetics.nsc.ru

Триоксалат железа(III) ($[Fe^{III}(Ox)_3]^{3-}$) является хорошо известным фотохимическим актинометром, однако, до сих пор не установлены природа и реакции интермедиатов, возникающих при возбуждении этого комплекса. В данной работе проведено исследование механизма фотолиза $[Fe^{III}(Ox)_3]^{3-1}$ в водных растворах методами оптической и ЭПР спектроскопии, стационарного и импульсного лазерного фотолиза при 298 и 77 К. Показано, что в первичном фотохимическом акте происходит перенос электрона с координированного оксалат-иона на ион Fe(III) с образованием радикального комплекса $[Fe(II)(Ox)_2(Ox^{\bullet})]^{3}$. Данный радикальный комплекс обратимо диссоциирует на вторичный радикальный комплекс $[Fe(II)(Ox)_2(Ox^{-\bullet})]^-$ и оксалат-ион. С этим процессом конкурирует необратимый распад $[Fe(II)(Ox)_2(Ox^{-\bullet})]^{3-}$ на оксалатный радикал и комплекс $[Fe(II)(Ox)_2]^2$. Оксалатный радикал $[Fe(II)(Ox)_2(Ox^{-\bullet})]^T$ окисляются исходным триоксалатом железа(III) с образованием конечных продуктов – CO_2 и $[Fe(II)(Ox)_2]^2$. В рамках вышеуказанной схемы было достигнуто хорошее согласие расчетных и экспериментальных кинетических кривых изменения поглощения промежуточных частиц в широком временном диапазоне (50 мкс – 50 мс), что позволило определить константы скорости всех процессов.

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛМЕТИЛФОСФОНАТА

У°<u>Козлова Е.А.^{1,2},</u> **У**Воронцов А.В.²

Новосибирский государственный университет, Новосибирск Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: kozlova@catalysis.nsk.su

Водород, как экологически безопасное и высокоэнергетическое топливо привлекает внимание исследователей во всем мире уже не одно десятилетие. Предлагаемый подход к получению водорода квантовыми методами состоит в получении новых активных фотокаталитических материалов, позволяющих проводить выделение водорода с квантовыми эффективностями до 10% в расчете на один перенесенный электрон и выше и способными преобразовывать в водород ядовитые соединения. При этом будет одновременно достигаться как выделение водорода, так и очистка воды от нежелательных органических примесей.

Нами были проведены эксперименты по фотокаталитическому выделению водорода из воды и водных растворов аналога отравляющего вещества зарина диметилметилфосфоната (ДММФ).

Показано, что скорость выделения водорода растет с ростом концентрации субстрата. Начато изучение механизма бескислородного разложения ДММФ. Оптимизирована процедура приготовления катализатора на основе диоксида титана с добавлением благородных металлов. Катализатор, приготовленный фотовосстановлением, показывает высокую активность при низком содержании Pt в реакции выделения водорода из водных растворов ДММФ.

° 🕊 стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

№ <u>Колько В.П.,</u> Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Кривенцов В.В.

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: kolkovera@gorodok.net

Известно, что нестехиометрический оксид церия обладает смешанной ион-электронной проводимостью и поэтому является перспективным компонентом кислород проводящих мембран, катализаторов для получения синтез-газа из метана. Допирование оксида CeO_2 катионами циркония способствует повышению термостабильности и ионной проводимости, особенно при составе $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_y$. Однако, при таком составе велика вероятность негомогенности материала. Дополнительная стабилизация и увеличение проводимости возможны при введении металла с меньшей валентностью.

Методами рентгенофазового анализа (РФА), полнопрофильного анализа дифракционной картины (ППА), радиального распределения электронной плотности (РРЭП), EXAFS спектроскопии исследованы высокодисперсные оксиды CeO_2 , полученные разными методами, и смешанные оксиды $Pr_x(Ce_{0,5}Zr_{0,5})_{1-x}O_y$ (x=0, 0,1, 0,2, 0,3), полученные методом Пекини. Установлено, что все оксиды имеют структуру флюоритного типа. Однако методами РРЭП и EXAFS показано, что локальная структура изученных оксидов отличается от флюоритной: так, для оксида CeO_2 координационные сферы для расстояний Ce-O представлены двумя расстояниями; в смешанных оксидах обнаружена гетерогенность локальной структуры.

99

[°] У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

УД-7

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА И СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Кремнев Д.В., Слободов А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, (Санкт-Петербург), E-mail: aslob@ton.net.ru

Разработаны методы термодинамического описания, моделирования и расчета фазово-химических превращений в многокомпонентных гомо- и гетерогенных неорганических системах различной природы. Необходимые для моделирования и расчета термодинамические функции исходных веществ и продуктов взаимодействия получены комплексом методов (экспертизы, расчета, оценки, согласования, высокотемпературной экстраполяции) и организованы в базы данных, содержащие широкий круг веществ.

Предлагаемый подход позволяет эффективно изучать реальные процессы, протекающие в достаточно сложных как природных, так и технологических системах, выявлять механизмы взаимодействий в широкой области параметров состояния. Показана эффективность предложенного подхода для исследования фазовых и химических превращений, протекающие при синтезе керамических изделий с учетом возможности их ангобирования и глазурования. Выявлены закономерности влияния на эти процессы температуры, давления, состава и др., определены оптимальные (по параметрам качества) условия синтеза изделий.

ЯМР ТОМОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

У[°]<u>А.А. Лысова</u>, И.В. Коптюг, Р.З. Сагдеев, В.Н. Пармон

Международный томографический центр СО РАН, Новосибирск, Россия e-mail: lysova@tomo.nsc.ru

Продемонстрированы различные приложения метода ЯМР томографии в гетерогенном катализе и химической технологии. Показано, что данный метод может быть успешно применен для визуализации процессов, протекающих в функционирующем многофазном каталитическом реакторе. Методы многоядерной ЯМР томографии и ЯМР томографии твердого тела применили для изучения транспорта предшественника активного компонента в гранулу носителя в процессе приготовления нанесенных катализаторов, а также исследования распределения активного компонента в грануле носителя после ее сушки. Здесь следует подчеркнуть, что в исседовании процессов приготовления нанесенных катализаторов метод ЯМР томографии имеет преимущества перед другими методами исследования благодаря своей неразрушающей природе. Сопоставление данных о транспорте предшественника активного компонента в гранулу носителя, полученных методом ЯМР томографии, с данными других методов исследования (УФ-ВИД спектроскопия и пр.) позволило объяснить процессы, происходящие в грануле носителя при приготовлении катализатора гидрообессеривания Co/gamma-Al₂O₃, при различных значениях pH и наличии различных добавок в пропиточном растворе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 05-03-32472), РАН (проекты 5.2.3 и 5.1.1), СО РАН (интерграционный проект 11) и Российской Президентской программы поддержки ведущих научных школ (НШ-4821.2006.3). А.А. Лысова благодарит Фонд "Глобальная энергия", Фонд Содействия Отечественной Науки и

_

^{° 🕊} стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

УД-8

Совет по грантам Президента Российской Федерации (грант МК-5135.2007.3) за финансовую поддержку. Выражаем также благодарность А.В. Куликову, В.А. Кириллову (Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), Б.М. Векхуйзену, Я.А. Бергверффу (Университет г. Утрехта, Голландия).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ АЭС

Мищенко А.В., Слободов А.А.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт; (Санкт-Петербург)

E-mail: aslob@ton.net.ru

Разработаны термодинамические методы и базы данных (БД) для описания, моделирования и расчета фазово-химических превращений в многокомпонентных водно-неорганических системах, позволяющие изучать процессы комплексообразования в растворах, предсказывать образование тех или иных соединений, рассчитывать их растворимости и равновесный состав растворов в широкой области температур, давлений, составов. Необходимые термодинамические функции исходных веществ и продуктов их взаимодействия получены специально разработанными методами (экспертизы, расчета, оценки, согласования, высокотемпературной экстраполяции данных) как составная часть соответствующих БД.

Показана эффективность подхода для исследования и оптимизации внутриконтурных процессов, протекающих в условиях различных водно-химических режимов теплоносителя ядерных энергетических установок АЭС с реакторами PWR (ВВЭР), ВWR (РБМК) и др. Выявлены закономерности влияния температуры, состава и др. на процессы массопереноса, осаждения-растворения продуктов коррозии, рН, перепады давления в контуре и др.

УД-10

ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАБЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ ИОНИЗАЦИИ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА

<u>Шерин П.С., У Снытникова О.А., Центалович Ю.П.</u>

Международный Томографический Центр СО РАН, Новосибирск E-mail: sherin@tomo.nsc.ru

В работе показана возможность использования метода лазерного импульсного фотолиза с наносекундным разрешением для исследования процессов, протекающих в суб-пикосекундном временном диапазоне – фотоионизации и колебательной релаксации.

Характерной особенностью фотохимии триптофана является наличие реакции быстрой безизлучательной дезактивации нижнего синглетного возбужденного состояния S_1 в кислой среде. Использование этой особенности позволило разделить вклады в фотоионизацию из различных синглетных возбужденных состояний колебательно возбужденного *S₁ и нижнего S₁. Исследовано влияние температуры, растворителя и кислотности среды на процессы однофотонной ионизации из обоих состояний *S₁ и S₁, и колебательной релаксации ${}^*S_1 \rightarrow S_1$.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ

Алексеева Т.Н., Павлий Л.В., Михальчи В.Л., Овсиенко О.Л.

OOO «НПК «Алвиго-КС», Северодонецк, Украина E-mail: ovsienko@alvigo.lg.ua

В химической промышленности для процесса гидрогенизационной переработки сырья, в основном, используются Al-Co-Mo и Al-Ni-Mo катализаторы. В период промышленной эксплуатации на поверхности катализатора происходит отложение кокса и вредных соединений натрия и железа, что вызывает потерю каталитической активности. Регенерировать такие катализаторы нецелесообразно, поэтому рекомендуется рекуперация с целью получения металлов в чистом виде или в составе солей.

Один из способов утилизации катализаторов основан на аммиачном выщелачивании из него молибдена с последующим переводом последнего в кристаллическую соль и использование ее в производстве катализаторов гидроочистки.

Исследование процесса выщелачивания Мо из отработанного катализатора проведено на образцах Al-Ni-Mo катализатора гидроочистки марки ГКД-202, отработавшего в нефтепромышленности и Al-Co-Mo катализатора марки ГПС-4Ш, отработавшего на производстве уксусной кислоты. Изучено влияние на степень выщелачивания молибдена температуры, времени протекания процесса, концентрации и количества аммиачной воды. Подобраны оптимальные условия проведения процесса выщелачивания молибдена из отработанных катализаторов гидроочистки, достигнута степень выщелачивания Мо ~ 70%.

При выпаривании растворов выщелачивания получается кристаллический осадок, рентгенофазовый анализ которого показывает наличие фазы $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ 4 H_2O . Содержание основного вещества в образце порядка $80 \div 100$ %.

Каталитическая активность образцов катализатора марки ГПС-2Ф, полученных путем переработки отработанных катализаторов гидроочистки — удовлетворительная.

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КОКСООБРАЗОВАНИЯ В ПРОЦЕССЕ АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАНА НА **Zn-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ МFI ПО ДАННЫМ** ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА IN SITU И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

У<u>Асаченко Е.В.</u>°, **У**Ордомский В.В., **У**Гурьев Ю.В., Иванова И.И.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Москва E-mail: asachenko@phys.chem.msu.ru

Основной проблемой катализаторов ароматизации, одного из важнейших процессов переработки легких углеводородов, является их быстрая дезактивация вследствие коксообразования. Целью настоящей работы явилась разработка термогравиметрического метода контроля за накоплением коксовых отложений непосредственно в ходе каталитической реакции; изучение кинетики коксообразования, а также определение природы и локализации коксовых отложений и идентификация активных центров, ответственных за этот процесс.

В качестве катализаторов использовали цеолиты типа MFI, модифицированные оксидом цинка, нанесенным методом пропитки по влагоемкости. Кинетику коксообразования исследовали методом термогравиметрии in situ. Катализаторы различной степени закоксованности изучали методами ИК спектроскопии, ТПО и др.

Работа проводилась при финансовой поддержке РФФИ и INTAS. Асаченко Е.В. благодарит за финансовую поддержку LG Chem и Хальдор Топсе. Асаченко Е.В., Ордомский В.В. и Гурьев Ю.В. благодарят МБНФ им. К.И. Замараева за финансовую поддержку.



ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ α-МЕТИЛСТИРОЛА НА ЦЕОЛИТАХ ZSM-5

Григорьева Н.Г.*, <u>Галяутдинова Р.Р.*</u>, Кутепов Б.И.*, Джемилев У.М.*, Восмериков А.В.**

*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, e-mail: ink@anrb.ru **Институт химии нефти СО РАН, Томск

В работе приведены результаты исследования превращений α -метилстирола на высококремнеземных среднепористых цеолитах семейства пентасила ZSM-5 с мольным соотношением SiO_2/Al_2O_3 , изменяющимся от 40 до 120 и ферросиликате Fe-ZSM-5 $(SiO_2/(Al_2O_3+Fe_2O_3)=60)$ в различной газовой среде (азот или воздух).

В изученных условиях (80-120°C, 5-20мас.% катализатора) α -метилстирол под действием H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃=40-120) и Fe-ZSM-5 в инертной среде N₂ превращается в линейные (4-метил-2,4-дифенилпент-1- и -2-ены) и циклический (1,1,3-триметил-3фенилиндан) димеры, а в среде воздуха цеолиты H-ZSM-5 $(SiO_2/Al_2O_3=120)$ и Fe-ZSM-5 способствуют образованию из α-метилстирола ацетофенона и α-фенилпропионового альдегида с селективностью до 94 %. В среде N_2 все изученные пентасилы близки по каталитическим свойствам, весьма активны и селективны: конверсия а-метилстирола – 83-99мас.% за 3 ч, селективность образования линейных димеров – 76-87%. В среде воздуха отмечекатализаторов на более активность (конверсия низкая α-метилстирола ~30мас.% за 6 ч). Активность Fe-ZSM-5 в воздушной среде значительно ниже, чем H-ZSM-5 ($SiO_2/Al_2O_3=120$), а селективность образования продуктов окисления меньше, продуктов димеризации – 38% и 62%, соответственно.

ТЕСТИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К КАПЕЛЬНОЙ ВЛАГЕ

Губанова Н.В., Овсиенко О.Л.

OOO «НПК «Алвиго-КС», Северодонецк, Украина E-mail: ovsienko@alvigo.lg.ua

В настоящее время на рынке катализаторов для каждого технологического процесса предлагается большой выбор каталитических систем. Прогнозирование работы того или иного катализатора, основанное только на физико-химических и каталитических характеристиках, которые указывает фирма производитель в сертификате качества готового продукта, не всегда является достоверным.

Для оценки величины усадки и потери прочности при работе катализаторов в паро-газовых реакционных средах рекомендуется проводить тест на устойчивость к капельной влаге, который заключается в обработке гранул катализатора паром либо их кипячение в дистиллированной воде с последующей сушкой. В данной работе представлены результаты тестирования катализаторов синтеза метанола (как отечественного, так и импортных) и катализаторов низкотемпературной конверсии оксида углерода.

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ РЕАГЕНТ [Cp₂ZrH₂·ClAlEt₂]₂ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ И КЕТОНОВ

<u>Вильданова Р.Ф.,</u> Парфенова Л.В., Габдрахманов В.З., Берестова Т.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа E-mail: ink@anrb.ru; R18-07-82@yandex.ru

Ранее было установлено, что в результате взаимодействия Cp_2ZrCl_2 с $ClAlBu^i_2$ образуется ранее не описанный димерный биметаллический Zr, Al — гидридный комплекс состава $(Cp_2ZrH_2*ClAlBu^i_2)_{2,}$ являющийся ключевым интермедиатом в реакции гидроалюминирования.

По аналогии с полученным ранее комплексом $(Cp_2ZrH_2*ClAlBu^i_2)_2$ был синтезирован комплекс состава $(Cp_2ZrH_2*ClAlEt_2)_2$ в реакции Cp_2ZrCl_2 с $ClAlEt_2$ (I). В ходе ЯМР H^1 и C^{13} исследования были получены следующие спек-

В ходе ЯМР Н¹ и С¹³ исследования были получены следующие спектральные характеристики ключевого промежуточного комплекса (I).

С целью изучения стереоселективности выхода реакции комплекса (I) с (+)-камфеном и (1S)-(-)-β-пиненом образующуюся смесь цирконоценалкилхлорида и алкилалана подвергали окислению осушенным кислородом и гидролизу, в результате чего получали спирты.

Стехиометрический состав полученных спиртов устанавливали при помощи значений оптических углов вращения [α]_D [13] и спектров ЯМР 1 Н и 13 С.

Гидрометаллирование (1S)- β -пинена комплексом 1 идет с высокой диастереоселективностью с преобладанием транс-изомера (соотношение транс/цис 97:3). В случае (+)-камфена гидрометаллирование протекает также с образованием избытка эндо-изомера, но с меньшей селективностью: соотношение эндо/экзо составляет 80:20, вероятно, это является следствием отсутствия метильных групп в циклопропановом мостике.

Из полученных результатов видно, что Zr, Al — гидридный комплекс обладает достаточно высокой гидроалюминирующей способностью по отношению к олефинам, по сравнению с известными гидроалюминирующими реагентами, что открывает перспективы использования данного комплекса как эффективного гидроалюминирующего реагента в органическом и металлоорганическом синтезе.

УД-16

ПРЕВРАЩЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НОСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

Егорова Е.В.

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, Москва e-mail: nhsigt@mitht.ru

Важным этапом оптимизации процессов основного органического и нефтехимического синтеза является разработка и внедрение эффективных катализаторов. В исследованиях, посвященных решению данной задачи, большое внимание уделяется выбору носителей активного компонента. Не менее важным направлением развития химической промышленности является разработка синтезов органических веществ, базирующихся на сырье, альтернативном углеводородам нефтяного происхождения. Одним из таких источников могут служить метиловый и этиловый спирты.

Нами изучены процессы превращения метилового и этилового спиртов в присутствии металлсодержащих гетерогенных катализаторов на основе оксидных и углеродных носителей различного типа. Установлено, что носитель оказывает существенное влияние на направления превращений спиртов. Изучено влияние условий проведения процесса, состава и способа предварительной активации катализатора на его эффективность в процессах дегидрирования спиртов. Разработанные катализаторы могут быть использованы для получения метилформиата и ацетальдегида.

НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ГЛИОКСАЛЯ

У<u>Князев А.С.</u>°*, Магаев О.В.*, Федотова М.П.*, Богданчикова Н.Е.**, Водянкина О.В.*, Курина Л.Н.*

*Томский государственный университет, Томск E-mail: kas854@mail.ru ** Center of Condensed Matter Science, UNAM, Ensenada, Mexico

В работе исследованы новые каталитические системы для процесса синтеза глиоксаля, представляющие собой силикатнофосфатные матрицы, поры которых заполнены фосфатом металла ІВ-группы. Обнаружено, что в ходе каталитического процесса на поверхности гранул катализатора формируются частицы активного компонента — серебра, меди или золота. Методами ЭСДО, РФА, ПЭМ, ТПО и ТПВ показано, что свежеприготовленный катализатор характеризуется высокой чувствительностью частиц металла к реакционной среде, в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала которой они относительно легко окисляются либо восстанавливаются. Установлено, что после проведения высокотемпературных каталитических экспериментов частицы активного компонента становятся устойчивыми к действию реакционной среды, что может быть обусловлено кристаллизацией фосфатносиликатной матрицы.

Высокая стабильность данных каталитических систем обусловливает возможность селективного получения глиоксаля в широком температурном интервале. Установлено, что селективность катализатора $Ag/SiO_2/P_2O_5$ превосходит селективность поликристаллического серебра на 15-20 %.

Работа поддержана грантами ФЦНТП № РИ111.002.040 и Министерства образования № РНП.2.2.2.3.6148

[·] У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОВ. КАТАЛИЗ ГИДРОСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

Черняк М.Ю.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск E-mail: chernyak@icct.ru

Левулиновая кислота (ЛК) и 5-гидроксиметилфурфурола (5- Γ МФ) — конечные продукты гидролитического разложения гексозных углеводов в кислых средах. Наличие высоко реакционных групп в молекулах данных соединений позволяет рассматривать их как перспективные реагенты для получения широкого спектра продуктов, а углеводы — как возобновляемое растительное сырье для их получения.

Применение гомогенных кислотных катализаторов подразумевает необходимость их регенерации, и такими возможностями обладают кислые соли серной кислоты, например, гидросульфат натрия. В этом катализаторе сочетаются достаточная кислотность, которая обеспечивает относительно высокие селективность и скорость процессов, и возможность его отделения от продуктов путем экстракции, например, алифатическими спиртами, которые в данном случае выступают и в роли алкилирующих агентов. Образующиеся в органической фазе соответствующие эфиры ЛК и 5-ГМФ (до 80-90 мол.%) являются основными продуктами конверсии углеводов и характеризуются на порядок большими коэффициентами распределения по сравнению с исходными кислотой и спиртом (5-ГМФ). Это позволяет обеспечить высокую эффективность удаления продуктов из водной фазы, отделить катализатор от продукрасширить ассортимент продуктов, получаемых растительных углеводов.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СО С ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКСИДА ЦЕРИЯ МЕТОДОМ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА

Бреева Н.В., Жаворонкова К.Н.

Российский химико-технологический университет им Д.И. Менделеева, Москва E-mail: n breeva@mail.ru

В данной работе методом изотопного обмена, с использованием модельной реакции гомомолекулярного обмена CO: $^{13}C^{16}O+^{12}C^{18}O=^{13}C^{18}O+^{12}C^{16}O$ был исследован оксид церия, приготовленный осаждением из раствора нитрата церия раствором карбоната аммония с последующей сушкой и прокаливанием на воздухе. ($S_{\nu a}\!\!=\!\!60\text{m}^2/\Gamma$)

Кинетику гомообмена изучали статическим методом с принудительной циркуляцией газа в интервале температур -162— $+400^{0}$ С при давлениях СО 20мм.рт. ст., на образцах оксида церия прогретых при 420^{0} С с откачкой вакуумным насосом до давления 10^{-5} мм .рт. ст.

Было найдено две области протекания реакции гомомолекулярного изотопного обмена CO: низкотемпературная $(-162-+25^{0}C)$ и высокотемпературная $(+150-+420^{0}C)$ с различными энергиями активации и переходная область между ними $(+25-+150^{0}C)$, характеризующаяся падением удельной каталитической активности с увеличением температуры.

С целью выяснения механизма обмена на катализаторе СеО2 была исследована адсорбция СО в интервале температур -196-+420°С. Исследование адсорбции СО показало, что СО существует на поверхности катализатора как минимум в 2 различных формах, отличающихся прочностью связи с поверхностью. Теплоты адсорбции более прочносвязанной формы СО составили 5кДж/моль, менее прочносвязанной формы 1.2кДж/моль. На основании адсорбционных данных и результатов исследования кинетигомообмена, предположение, было сделано низкотемпературный обмен ответственны по-видимому формы СО адсорбированные на катионах церия, с повышением температуры происходит упрочнение адсорбции, доминирующими становятся формы СО адсорбированные на анионных кислородных вакансиях, образующихся в результате термовакуумной обработки.

УД-20

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИСХОДНЫХ И ГИДРАТИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИББСИТА

Шефер К.И., Мороз Э.М., Харина И.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: tenth@gorodok.net

Оксиды алюминия имеют широкое применение в катализе благодаря их уникальным свойствам. В Институте катализа СО РАН разрабатывается новый метод получения оксидов алюминия на базе продукта центробежной термохимической активации (ЦТА) гиббсита — одного из способов его импульсного разложения. В данной работе отработана методика количественного фазового анализа гидроксидов и оксидов алюминия, получаемых из продуктов ЦТА гиббсита. Методом радиального распределения электронной плотности (РРЭП) проведен сравнительный анализ структуры продукта ЦТА и термохимической активации (ТХА) гиббсита. Охарактеризованы материалы дальнейшей обработки продукта ЦТА – гидратации и термообработки.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ СТАБИЛЬНОСТИ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ЛАНТАНА

<u>Надеев Н.А.¹,</u> Цыбуля С.В.^{1,2}, Крюкова Г.Н.³, Яковлева И.С.¹, Исупова Л.А.¹

¹Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия;

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия;

³GNF e. V., Berlin-Adlershof, Germany. e-mail: nadeev@catalysis.ru

Твердые растворы на основе феррита лантана, благодаря своей стабильности при высоких температурах, дешевизне и уникальным физическим свойствам, могут использоваться как кислородпроницаемые мембраны, а так же в каталитических реакциях глубокого окисления [1].

Настоящая работа посвящена изучению структурных особенностей формирования гетеровалентных твердых растворов $La^{3+}_{1-x}Me^{2+}_{x}FeO_{3-\delta}$ ($Me^{2+}=Ba$, Sr) со структурой перовскита, анализу их стабильности при высоких температурах и в различных средах. Особое внимание уделяется образцам, относящимся к области морфотропного фазового перехода, в связи с их высокой активностью в модельных каталитических реакциях. Показано, что слабосвязанный кислород, который уходит при нагревании образцов в интервале температур 400-800 °C, является одним из факторов, стабилизирующих структуру твердого раствора.

1. L.A. Isupova, I.S. Yakovleva, I.I. Gainutdinov, Yu.T. Pavlyukhin and V.A. Sadykov, *React. Kinet. Catal. Lett.* **81**, No. 2, 2004, 373-382.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО В РЕЖИМЕ АВТОКОЛЕБАНИЙ НА НАНОЧАСТИПАХ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

У<u>Ковалев Е.В.,</u> У°Матвеев А.В., Елохин В.И.

Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: kovalev@catalysis.ru

Целью данной работы является построение модели, способной рассчитывать кинетику протекания реакции окисления СО на поверхности нанесенных частиц палладия, а также изучение особенавтоколебаний ностей протекания реакции В режиме наночастицах в зависимости от их размера и других параметров моделируемой системы.

В работе использовалась последовательность элементарных стадий механизма с «приповерхностным» кислородом, позволяющих получить автоколебания на поверхности монокристалла палладия (* – адсорбционный центр поверхности):

1)
$$O_{2(ufp)} + 2* \rightarrow 2O_{flc}$$

1)
$$O_{2(ufp)} + 2^* \rightarrow 2O_{flc}$$
 5) $CO_{flc} + [^*O_{hfcnd}] \rightarrow CO_2 + 2^* + ^*v$

2)
$$CO_{(ra3)} + * \leftrightarrow CO_{anc}$$

2)
$$CO_{(ra3)} + * \leftrightarrow CO_{a,c}$$
 6) $CO_{a,c} + * \rightarrow * + CO_{a,c}$

3)
$$CO_{a,c} + O_{a,c} \rightarrow CO_2 + 2^*$$
 7) $CO_{(ras)} + [*O_{pactb}] \leftrightarrow [CO_{a,c} O_{pactb}]$

4)
$$O_{a,TC} + *_{V} \rightarrow [*O_{pactb}]$$
 8) $CO_{a,TC} + [*O_{pactb}] \leftrightarrow * + [CO_{a,TC}]$

4)
$$O_{adc} + *_{v} \rightarrow [*O_{pactb}]$$

 O_{pactb}

9)
$$[CO_{agc}O_{pactb}] \rightarrow CO_2 + * + *_v$$

При проведении расчетов предполагалось, что на носитель возможна только адсорбция СО с последующей диффузией по поверхности или десорбцией.

Полученные результаты численных экспериментов обнаружили явное влияние носителя на кинетику протекания реакции на частице. При размере частицы < 50×50 атомов автоколебательный режим пропадает при использовании стандартных параметров. Наблюдаемый эффект однозначно объясняется диффузией молекул СО алс с носителя на частицу (на частицу возможна как адсорбция СО, так и кислорода, тогда как на носитель – только СО) и является

° 🕊 стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

ярким примером спилловера. При снижении влияния спилловера (уменьшение диффузии $CO_{a,c}$ с носителя на частицу) колебания наблюдаются уже на частице $20{\times}20$ атомов.

Увеличение размера нанесенной частицы приводит к появлению при определенных значениях параметров пространственновременных неоднородных структур, характерных для монокристаллов. На поверхности возникают различного типа островки адсорбатов, спирали, кольца и т.д., рис. Полученный результат однозначно подтверждает тот факт, что при увеличении размера наночастицы влияние носителя нивелируется и процессы на поверхности частицы протекают также, как и на монокристалле.

УСТАНОВЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НАД НАНЕСЁННЫМИ Rh(I) КАТАЛИЗАТОРАМИ

Ковтунов К.В., Коптюг И.В.

Международный томографический центр CO PAH Новосибирск E-mail: kovtunov@tomo.nsc.ru

Получение новых катализаторов путём нанесения комплексов различных металлов на носитель — относительно новая и бурно развивающаяся область современного катализа. Хорошо известно, что такие катализаторы успешно сочетают в себе свойства гомогенных катализаторов (высокая активность и селективность) с легкостью отделения продуктов реакций от катализатора, характерную для гетерогенного катализа. Более того, в большинстве случаев, пришитые на поверхность носителя комплексы обладают стерео-, хемо - и энантиоселективностью.

Целью данной работы являлось получение гетерогенных катализаторов на основе комплексов Rh(I) и дальнейшее их применение в реакциях гидрирования непредельных углеводородов с использованием пара-водорода. Были исследованы трое различных гетерогенных катализатора: катализатор Уилкинсона, нанесённый на модифицированный силикагель $RhCl(PPh_3)_2PPh_2(CH_2)_2-SiO_2$, $RhCl(PPh_3)_3$ нанесённый на полимер и $Rh(cod)(sulfos)-SiO_2$ (cod = cycloocta-1,5-diene; $sulfos = O_3S(C_6H_4)CH_2C(CH_2PPh_2)_3$).

Впервые было продемонстрировано, что в результате гетерогенной каталитической реакции гидрирования с использованием параводорода возможно наблюдение поляризации ядер H, вследствие сохранения синглетной симметрии п-H₂ в продукте реакции. Установлено, что катализатор Уилкинсона, нанесённый на модифицированный силикагель или полимер, выступающий в качестве катализатора гидрирования стирола в этилбензол, способен также создавать поляризацию, детектируемую в спектрах ¹H ЯМР. Кроме того, газообразное гидрирование пара-водородом пропилена в пропан над данными катализаторами так же дает поляризацию в продукте реакции. Ввиду того, что возникновение поляризации не возможно без образования дигидридного комплекса Rh(I), то полу-

ченные данные служат прямым доказательством механизма каталитического гидрирования непредельных углеводородов над данными катализаторами. Результаты, полученные в данной работе, также могут быть применены для широкого диапазона ЯМР исследований, ввиду того, что при создании поляризации происходит усиление ЯМР сигнала до 10^4 раз. Кроме того, впервые было показано применение поляризованного газа для визуализации объектов методом ЯМР томографии.

Работа поддержана грантами РФФИ (05-03-32472), CRDF RU-C1-2581-NO-04, Сибирского отделения РАН (интеграционный проект № 11), ОХИМ РАН (5.2.3 и 5.1.1) и программы президента РФ по поддержке ведущих научных школ (НШ-4821.2006.3).

ПРЕВРАЩЕНИЕ МОНОТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ: КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ТЕРМОЛИЗА И ГИДРАТАЦИИ

Кожевников И.В.

Новосибирский государственный университет, Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск E-mail: Kiv333@gorodok.net

Резкое изменение физико-химических свойств жидкостей при переходе в сверхкритическое (СК) состояние (вязкости, плотности, сольватации и др.) открывает широкие возможности в создании новых высокоэффективных реакционных сред, применение которых на практике позволяет не только значительно увеличивать скорости химических процессов, но и осуществлять ранее не описанные превращения.

Однако, круг модельных объектов (химических соединений), поведение которых изучалось в СКУ, довольно ограничен. Так, превращения терпеновых соединений в СК средах практически не изучены, несмотря на то, что некоторые из них (пинены, 3-карен, лимонен) являются многотоннажными промышленно-значимыми продуктами.

Целью работы являлось исследование термической изомеризации α -пинена, β -пинена и лимонена в СК спиртах C_1 - C_3 (метаноле, этаноле и 1-пропаноле) и водно-спиртовых растворах, изучение влияния СК среды и параметров процесса (температуры, давления) на скорость и селективность превращения, изучение кинетики превращений. Особое внимание уделено выявлению возможностей СК сред для реализации новых или практически значимых превращений терпеноидов.

В ходе исследований впервые проведена термическая изомеризация β-пинена в СКУ. На основе полученных экспериментальных данных созданы кинетические модели, учитывающие каталитическое действие ионов H+, получающихся в результате диссоциации воды в СКУ. Найдены численные значения констант скоростей и энергии активации.

НОВАЯ КАТАЛИЗИРУЕМАЯ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА МОДИФИКАЦИЯ РЕАКЦИИ НЕНИЦЕСКУ

<u>Козлов С.А.*</u>, Коновалов А.Н.*, Корниенко А.Г.**, Перегудов А.С.**, Вележева В.С.**

*Московская Государственная Академия Тонкой Химической Технологии им. М.В. Ломоносова, Москва E-mail: chudesa-2005@inbox.ru
**Институт Элементоорганических Соединений им. А.Н. Несмеянова РАН. Москва

O +
$$\frac{COR^3}{R^1}$$
 $\frac{ZnI_2}{CH_2CI_2}$ $\frac{HO}{R^1}$ $\frac{COR^3}{R^1}$

R¹=Alk,Bn,Ar; R²=Me,Et,Ph; R³=Me,OEt,Ph,NHPh.

Простейший из известных до последнего времени одностадийный метод получения полизамещенных 5-гидроксииндолов (1) основан на использовании реакции Неницеску, которая представляет собой взаимодействие бензохинонов с енаминокарбонильными соединениями **(2)**. Однако ee применение ДЛЯ 5-гидроксииндолов осложняется протеканием многочисленных побочных процессов и в большинстве случаев невысокими выходами целевых продуктов (5-40%). Кроме того, имеются ограничения, обусловленные особенностями строения исходных енаминокарбонильных соединений. В нашей лаборатории предложена новая модификация реакции Неницеску, отличающаяся тем, что реакцию проводят в дихлорметане или бензоле в присутствии каталитических количеств кислот Льюиса [1]. В этих условиях практически не наблюдается образование побочных соединений, а выходы индолов (1) достигают 62-95 %. Новая модификация позволила расширить область применения реакции Неницеску и создала дополнительные перспективы для поиска фармакологически полезных веществ.

1. V. S. Velezheva, A. G. Kornienko, A.S. Peregudov et al; *J. Heterocyclic Chem*, 2006, 43, 873-879.

ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ПАЛЛАДИИ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

४ ° Матвеев А.В., Елохин В.И., Городецкий В.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: matveev@catalysis.ru

Исследование кинетики реакции в нестационарном режиме позволяет получать уникальную информацию о детальном механизме реакции, включая такие процессы как модифицирование поверхности катализатора (окисление, изменение структуры). В работе представлены результаты, полученные при изучении механизма реакции окисления СО на палладии в нестационарном режиме.

условиях протекания изотермических $(P(O_2)/P(CO)\sim 10^4$, $P\sim 10^{-2}$ мбар, $T\sim 400\div 500$ K) обнаружено, что возникающие автоколебания связаны с периодическим образова-«приповерхностного» нием расходованием $O_{anc} \leftrightarrow O_{nnun}$, изменяющего каталитические свойства металла. Отсутствие поверхностных оксидов (PdO_x) позволяет исключить т.н. «оксидный» механизм автоколебаний. Установлено различие в реакционной способности атомарной (высокая) и «приповерхностной» (низкая) форм кислорода, ответственных за возникновение гистерезиса, автоколебаний, волн. Предложен детальный механизм реакции. В ходе расчетов методом Монте-Карло установлена взаимосвязь кинетики автоколебаний с процессами образования и расходования «приповерхностного» кислорода. Получено большое многообразие пространственно-временных структур на поверхности грани Pd(110).

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-03-32971, Фонда содействия отечественной науки и INTAS № 05-109-5039.



^{° 🕊} стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА НА Рd и Rh В РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛ СО, C_nH_m



Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: sametova@catalysis.nsk.su

Методами ТПР и изотопной метки ¹⁸О_{алс} проведено изучение адсорбционных и каталитических свойств монокристаллов Pd(110) и Rh(410) в реакциях окислительного катализа: CO+O₂, NO+CO, O₂+C_nH_m с целью установления природы интермедиатов и изучения их реакционной способности. На палладии в ходе низкотемпературного окисления СО выявлена взаимосвязь между реакционной способностью атомарного кислорода Оалс и концентрацией СОалс. Обнаруженный эффект сильного воздействия адсорбированного слоя CO_{anc} на реакционную способность атомов O_{anc} подтвержден теоретическими расчетами методом "минимизации свободной энергии Гиббса" адсорбционного слоя, согласно которым воздействие слоя $\mathrm{CO}_{\mathtt{anc}}$ приводит к уменьшению кажущейся величины $\mathrm{E}_{\mathtt{akt}}$ реакции вследствие изменения типа координации и энергии связи атомов Оалс. Методом молекулярных пучков в реакции титрования смешанного слоя $O_{anc} + O_{npun}/Pd(110)$ впервые получены изотермические десорбционные спектры, свидетельствующие о высокой реакционной способности атомарного кислорода по сравнению с "приповерхностным". Результаты *пространственного распределения* продуктов реакции $^{18}\mathrm{O}_{a,c}+\mathrm{CO}_{a,c}+\mathrm{NO}_{a,c}/\mathrm{Pd}(110)$ свидетельствуют о десорбции молекул СО2 по нормали к поверхности; молекул N_2 , $N^{18}O$ и N_2O - под углом ~ 30^0 к поверхности грани. Методом ТПР исследована активность граней Rh(410) в полном (CO₂, H₂O) и парциальном (СО, Н₂) окислении пропилена и бутана.

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-03-32971 и Фондом К.И. Замараева.

123

[·] У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ПРОТОННЫЙ ПЕРЕНОС В КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ Мо И Re

Голенков Е.О.

Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск E-mail: egolenkov@gorodok.net

Протонный перенос в гидратированных системах играет ключевую роль в важнейших биологических и технологических процессах. Миграция избыточных протонов и, соответственно, транспорт заряда обеспечивается способностью молекул воды акцептировать и отдавать "лишний" протон. Основная часть протонных проводников, изученных к настоящему времени, представлена именно водосодержащими системами.

В работе представлены результаты исследования пространственного распределения водородных связей и процессов протонного переноса в кластерных соединениях Мо и Re, полученные методом ЯМР ¹Н. Структурной особенностью изученных соединений является наличие полостей, в которых располагаются молекулы воды и противоионы (или протоны). Перенос кислотных протонов через водную подсистему осуществляется в соответствии с эстафетной схемой Гроттгуса, приводя к заметной протонной проводимости.

Механизм Гроттгуса может сильно подавляться конкурирующими с водородной связью взаимодействиями, препятствующими реорганизации локальных адсорбционных структур, образующихся вблизи кислотных центров. В результате молекулы воды могут разделяться на отдельные подсистемы с резко отличающимися барьерами протонного переноса. Характерным примером подобного разделения может служить LuH[Re₄Te₄(CN)₁₂]·10,5H₂O, где нами было обнаружено двухэтапное развитие реакций протонного переноса между молекулами воды и кислотными центрами.

НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ В ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД - ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

<u>Захарчук Н.Ф.</u>*, Митькин В.Н.^{*,**}, Галкин П.С.*, Предеин А.Ю.*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, Россия ** ОАО "Новосибирский завод химконцентратов", Новосибирск E-mail: nzak@che.nsk.su; mit@che.nsk.su

Проведены исследования по оптимизации методов синтеза и приготовления наноструктурных функциональных композитов и электродов для их электроаналитического применения. Изготовлены и испытаны экспериментальные образцы электродов для инверсионно-вольтамперометрического (ИВА) определения тяжёлых цветных металлов (Сu, Zn, Pb, Cd и Hg) в водных средах. Показана перспективность композиционных материалов для изготовления электродов и датчиков на основе терморасширенного графита (ТРГ) или углеродных волокон для ИВА-определения меди, свинца и кадмия, а также композитов на основе ТРГ или техносорба, содержащих нанодисперсное золото, для ИВА-определения ртути.

Изготовлены лабораторные макеты композиционных мембранных электродов на основе кристаллической сурьмяной кислоты (СКК) с различными типами связующего (включая наноразмерные углеродные материалы и полимеры) и изучены их электродные характеристики. Показано, что эти электроды обладают водородной функцией в кислых растворах, проявляют натриевую функцию в близких к нейтральным водных растворах хлорида натрия и слабо выраженную кальциевую функцию. Однако небольшие добавки солей чужих катионов существенно искажают экспериментальную электродную функцию, в связи с чем изученные нанокомпозиты и электроды на основе СКК необходимо совершенствовать.

Усовершенствована методика получения сенсорных композитов из техносорба и ТРГ с палладиевым наноразмерным катализатором (ОКР $_{Pd}\sim25~\text{Å}$) и связующим из полистирола, а также технология изготовления лабораторных макетов датчика водорода, содержа-

УД-29

щего твёрдый полимерный электролит на основе поливинилового спирта и фосфорной кислоты, армированный полипропиленовым волокном. Построены рабочие характеристики макетов датчиков H_2 на смесях " H_2 — Ar" и показана их относительная временная стабильность.

Композиционные электроды на основе техносорба с наноразмерным платиновым катализатором (ОКР $_{Pd}\sim 20\text{-}25\ \text{Å}$) и полистирольным связующим показали свою работоспособность в макетах газовых датчиков на кислород, с использованием щелочных электролитов и вспомогательного электрода из композита на основе диоксида марганца.

ПЕРЕДОВЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ соединений

¹ № Махоткина О.А.*, Кузнецова Е.В.**

 * Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск ** Институт катализа им. Г.К. Борескова CO PAH, Новосибирск E-mail: Selena olya@mail.ru

В связи с бурным развитием сельского хозяйства и химической промышленности в настоящее время острой задачей для экологов является очистка воды от органических загрязнителей. Существующие методы очистки, например сточных вод, не всегда эффективны, и в ряде случаев не удаляют многие токсичные соединения. В настоящее время большой интерес представляют так называемые Передовые Окислительные Технологии (Advanced Oxidation Technologies, AOTs), которые позволяют переводить большинство органических загрязнителей воды в безвредные для окружающей среды неорганические продукты, такие как углекислый газ и воду.

Данная работа посвящена изучению возможности систем, относящихся к AOTs, таких как гомогенная система Фентона $(Fe^{3+}/H₂O₂)$, гетерогенная система Фентона (цеолит FeZSM-5/H₂O₂) и фото-Фентона (цеолит $FeZSM-5/H_2O_2/UV$) в очистке воды от различных органических загрязнителей. Особое внимание уделено изучению полного окисления одного из компонентов ракетного топлива - несимметричного диметилгидрзина и очистке стоков целлюлозно-бумажной промышленности. Изучены закономерности окисления загрязнителей в статическом и проточно-циркулляционном реакторах.

· У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

НОВЕЙШИЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ В СИНТЕЗЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ И ПРИЛОЖЕНИЯХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ХИМИЧЕСКИМ УГЛЕРОДНЫМ ТОКОСЪЕМОМ (КОНТАКТОМ)

<u>Митькин В.Н.</u>*,**, Галицкий А.А.*, Предеин А.Ю.*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

** OAO "Новосибирский завод химконцентратов", Новосибирск E-mail: mit@che.nsk.su

Разработаны общие принципы и методы получения принципиально новых типов химически наноструктурированных функциональных полимеров, композиционных и гетерокомпозиционных (гибридных) неорганических полимерных материалов на основе углерода и фторуглерода с заданными физико-химическими и сенсорными свойствами. Комплексом методов (FTIR, KP, рентгеновской дифракции, XPS, ЯМР ¹³С и ¹⁹F) показано, что термическая, механохимическая или гидрохимическая обработка смесей фторуглеродных материалов (ФУМ) и различных углеродных наноразмерных материалов (сажа, терморасширенный графит - ТРГ, сибунит) сопровождается межнанофазными реакциями и образованием новых типов углеродфторуглеродных нанокомпозитных материалов - УФУНКМ. Эти реакции протекают либо по схеме прямого взаимодействия и химической сшивкой наноблоков графитоподобных sp²-слоев и sp³-CF-слоев ФУМ без участия краевых О-содержащих групп, либо с участием краевых групп sp²-C=O, sp³-C-OH и sp³-C-F из контактных нанофаз с удалением H₂O и HF в газовую фазу. На основе первой схемы обоснована концепция электрического химического углеродсодержащего контакта и/или токосъема.

Разработаны и испытаны новые углеродсодержащие нанокомпозитные электродные материалы - углеродсодержащие нанокомпозитные резистивные материалы с поверхностным углеродным химическим контактом (токосъемом) на основе УНМ (сажа, ТРГ и др.) с широким диапазоном регулируемых удельных сопротивлений 0.01-10¹² Ом*см, а также новые нанокомпозитные материалы для термопарных сенсоров НТСП-ИК.

Созданы лабораторные образцы тонкопленочных нанокомпозитных НТСП-ИК-сенсоров и преобразователей ИК-излучения НТСП-ИКС-ПВА, НТСП-ИКТ-ПВА, НТСП-ИКС-Ф32 и НТСП-ИКТ-Ф32 и проведены их исследования и лабораторные испытания. Показано, что коэффициент термоЭДС таких термосенсоров составляет $\sim 17~{\rm mkB/^{\circ}C}$ при 20-100 °C. Для литиевых ХИТ разработаны новые анодные материалы "ТРГ-Si" с удельной емкостью 400-700 мАч/г, а также гибридные нанокомпозиты "CF $_{\rm x}$ – ТРГ - MnO $_{\rm 2}$ ", на порядок превосходящие по плотности тока разряда известные рыночные и патентные аналоги.

КОНТРОЛЬ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ КЛАУСА В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Платонов О.И.*, Рослый А.Ю**

*OOO «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург **OAO «Магнитогорский металлургический комбинат», Магнитогорск

E-mail: oipla@nikel.spb.su

Представлена методика контроля текущей активности катализаторов Клауса при вариациях состава технологического газа в проформальнопромышленной эксплуатации. В рамках кинетического подхода значения наблюдаемой константы скорости реакции Клауса определяются из измерений (например, хроматографических) состава газа на входе и выходе каталитического реактора. Проанализировано изменение активности алюмооксидного катализатора АО-МК-2 в течение 4 лет эксплуатации в реакторе Клауса линии сероочистки коксового газа Магнитогорского металлургического комбината при средней температуре газа 245-260 °C и объёмной скорости ~2000 час-1. Выявлены принципиальные различия в динамике и факторах старения катализаторов конверсии сероводорода и карбонилсульфида, что означает неадекватность оценки катализаторов Клауса, как зачастую принято, по эффективности гидролиза сероорганических соединений.

ФЕМТОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) С СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

Поздняков И.П.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск E-mail: pozdnyak@ns.kinetics.nsc.ru

Железо является одним из распространенных переходных металлов в окружающей среде, поэтому химия и фотохимия комплексов этого элемента предопределяет важные экологические последствия. Органические кислоты являются основным типом лигандов, комплексующих ионы Fe(III) в природных вводах. По этим причинам определение механизма фотофизических и фотохимических процессов для комплексов Fe(III) с органическими кислотами в качестве лигандов, установление природы активных промежуточных частиц и состояний представляют значительный интерес как с фундаментальной, так и с экологической точек зрения.

В данной работе методом фемтосекундного импульсного фотолиза ($\tau_p = 50$ фс, $\lambda_{ex} = 400$ нм) была изучена фотофизика комплексов Fe(III) с одним, двумя и тремя ионами сульфосалициловой кислоты (SSA) в координационной сфере. Определены спектры поглощения возбужденных состояний комплексов, характерные времена и механизм колебательной и электронной релаксации этих состояний. Установлено отсутствие зависимости характерных времен релаксации от числа лигандов в координационной сфере данных комплексов.

НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ "УГЛЕРОД – ФТОРПОЛИМЕР - ПЛАТИНОВЫЙ МЕТАЛЛ" И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ ДАТЧИКАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

<u>Предеин А.Ю.</u>*, Галкин П.С.*, Митькин В.Н. *,**

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

**OAO "Новосибирский завод химконцентратов", Новосибирск E-mail: predein@che.nsk.su

Целью настоящей НИР являлась разработка композиционных электродов, в состав которых входят наноразмерные частицы углеродных материалов типа техносорбов, а также тонкодисперсные платина или палладий, для создания эффективных амперометрических датчиков на водород и кислород.

Изучены параметры процессов изготовления лабораторных макетов высокопористых мембранных электрохимических сенсоров в системах "углерод — фторполимер — платиновый металл" и электродов пленочного типа и исследованы их рабочие характеристики при амперометрическом определении водорода и кислорода в газовых средах, а также амперометрических датчиков с гетерокомпозитными электродами на растворённый в воде O_2 .

Показано, что макеты лабораторных датчиков с нанокомпозитными электродами на основе систем "углерод — фторполимер — платиновый металл" различного состава показывают характеристики разной формы (линейную, с насыщением, S-образную). Чувствительность макетов датчиков составила $\sim 0.2-3.5$ мA/см² в расчёте на чистый водород. Обнаружено существенное влияние влажности на рабочие характеристики макетов сенсоров.

Испытания композиционных НКМ-электродов в лабораторных макетах сенсоров типа Кларка для обнаружения растворенного кислорода показали возможность выделения сигнала, зависящего от наличия кислорода в газе.

Предложена феноменологическая модель работы нанокомпозитных амперометрических сенсоров на H_2 и O_2 . Наиболее перспективным направлением развития исследований на последующих этапах НИР следует считать проработку конструкций лабораторных макетов высокопористых мембранных электрохимических сенсоров и электродов пленочного типа для электроаналитического определения кислорода и водорода в газовых средах.

СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ БЕНЗТИАЗОЛИЛФОРМАЗАНАТОВ КОБАЛЬТА (II) И ЖЕЛЕЗА (II)

<u>Резинских З.Г.,</u> Шилоносова О.В., Горбатенко Ю.А., Первова И.Г., Липунов И.Н.

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

E-mail: biosphera@usfeu.ru; family@k66.ru

Синтезированы новые кристаллические координационные соединения некоторых d-элементов с гетероциклическими хелатирующими лигандами класса формазанов: 1-фенил-3-фенил-5-(бензтиазол-2-ил)формазанат кобальта (II) и 1-(4-метоксифенил)-2изопропил-5-(бензтиазол-2-ил)формазанат железа (II). Методами элементного анализа и электронной спектроскопии установлен состав полученных комплексов L:M=2:1. Рентгено-структурным анализом доказано, что оба координационные соединения имеют одинаковое псевдооктаэдрическое строение и состав металлхелатного узла (М|6N|). Однако, в реакциях каталажного разложения водного раствора пероксида водорода и жидкофазного окисления сульфида натрия (0-60 °C) более высокая каталитическая активность отмечена для формазаната кобальта, обусловленная различием в электронном строении d-уровней атомов кобальта и железа. Показано влияние природы металла-комплексообразователя на каталитические свойства бензтиазолилформазанатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 05-03-32023а и № 06-03-08040-офи.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОРБЕНТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ШПИНЕЛИ, СЕЛЕКТИВНОГО К ИОНАМ ЛИТИЯ

Саенко Е.В., Леонтьева Г.В., Вольхин В.В.

Пермский государственный технический университет, Пермь E-mail: vvv@purec.pstu.ac.ru

Разработан метод направленного синтеза неорганического сорбента, построенного из кристаллических блоков нанометрового уровня, селективного к ионам лития, имеющего структуру типа шпинели и обладающего высокими сорбционно-кинетическими характеристиками. Проведена оценка поведения кристаллических блоков нанометровых размеров в сорбционных процессах. Исследована кинетика обмена ионов щелочных металлов. Установлено, что лимитирующей стадией процесса является диффузия ионов в поровом пространстве гранулы. Предложена математическая модель, описывающая кинетику ионного обмена при разных условиях. Показано, что селективность ионообменника со шпинельной структурой к ионам лития сохраняется, если сорбент состоит из наночастиц нанометрового уровеня.

Исследована динамика сорбции ионов лития катионитом со структурой литий-марганцевой шпинели из нейтральных растворов на фоне большого количества ионов натрия. Показано, что динамика ионного обмена из смеси этих ионов существенно отличается от динамики ионного обмена из их индивидуальных растворов.

СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОМЕДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ ДО ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ СИНТЕЗ-ГАЗОМ

<u>Скрябина О.Н.*</u>, Яшник С.А. **, Кузнецов В.В.**

* Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск ** Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: olgaskryabina@mail.ru

Доклад посвящен разработке оптимального состава катализатора, обладающего высокой активностью и селективностью в процессе селективного восстановления диоксида серы до элементарной серы синтез-газом. В работе изучены химический и фазовый состав, физико-химические и каталитические свойства катализаторов на основе смешанных оксидов переходных металлов (Co, Cu, Fe, Мд) и хрома, нанесенных на оксид алюминия. Показано, что среди исследованных катализаторов в реакции селективного восстановления диоксида серы синтез-газом оптимальные каталитические характеристики имеет катализатор Сu-Сr/у-Al₂O₃. При скорости потока $1200-1800 \text{ ч}^{-1}$ и соотношении $SO_2/(CO + H_2) = 0.5$, катализатор, содержащий 19 мас.% СиСт₂О₄, обеспечивает выход серы на уровне 73-86% в интервале температур 400-600°C. Для оптимизации состава Сu-Сr/у-Al₂O₃ катализатора варьировали содержание активного компонента (5-30 мас.% CuCr₂O₄), соотношение Cu/Cr (0.5-2) и методику приготовления. Методами РФА, ДР и ЭПР определены основные состояния меди и хрома в Сu-Сr/у-Al₂O₃ катализаторах.

СОЗДАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК



Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5, ann@catalvsis.nsk.su

На основании анализа предложенных в литературе механизмов формирования углеродных нанотрубок и волокон стадия нуклеации углерода на поверхности металла выделена как определяющая тип формирующихся углеродных отложений (углеродных волокон, многослойных или однослойных нанотрубок). Проведен термодинамический анализ стадии зародышеобразования углерода на поверхности металлических катализаторов. Получено уравнение, связывающее критический радиус углеродного зародыша и реакционные параметры, такие как реакционная температура, степень насыщения металлической частицы углеродом, работа адгезии металла к графиту и величина энергии связи металл-углерод. На основе полученных результатов сформулированы требования к катализаторам для селективного синтеза углеродных нанотрубок одного типа (многослойных или однослойных). Исследовано влияние условий активации катализатора и реакционной температуры на синтез углеродных нанотрубок на примере реакций каталитического пиролиза метана и этанола в температурном интервале 600 -1000°С в присутствие катализаторов на основе Fe и Co, нанесенных на MgO, CaCO₃ и SiO₂. Показано, что с использованием одного и того же типа катализатора, в зависимости от условий формирования (активации) металлических частиц, можно целенаправленно синтезировать различные по структуре типы углеродных отложений. При варьировании температуры реакции были получены многослойные и однослойные углеродные нанотрубки с различными диаметрами. Полученные экспериментальные результаты обсуждаются в рамках общего подхода, базирующегося на термодинамическом анализе нуклеации углерода на поверхности металлов.

· У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИД-ИОНОВ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИЯ И ЭЛЕКТРООСАЖЛЕНИЯ ЗОЛОТА В ТИОКАРБАМИДНЫХ РАСТВОРАХ

У°Шевц<u>ова О.Н.,</u> Бек Р.Ю., Зелинский А.Г.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН Новосибирск

E-mail: shevtsova@solid.nsc.ru

Электрокатализ играет важную роль при электрохимическом растворении и осаждении золота в кислых тиокарбамидных растворах. В этих растворах скорость процессов растворения и осаждения золота чрезвычайно мала, однако, сильно зависит от присутствия каталитически-активных примесей. Природа катализатора до настоящего времени не была выяснена и имеющиеся в литературе сведения не согласуются между собой. В настоящей работе показано, что на рассматриваемые процессы оказывают каталитическое влияние адатомы серы. Рассмотрены закономерности электрохимического растворения и осаждения золота как в присутствии, так и в отсутствии этого катализатора.

° 🕊 стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРОВСКИТОВ

La_{1-x}A_xBO₃ (A=Ca, Sr; B=Fe, Co, Mn)

Яковлева И.С., Исупова Л. А., Рогов В. А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: irga@catalvsis.ru

Формы кислорода и их реакционная способность в замещенных перовскитах $La_{1-x}A_xBO_3$ (A=Ca, Sr; B=Fe, Co, Mn), приготовленных керамическим и механохимическим способами, изучены методом термопрограммированного восстановления образцов водородом (ТПВ Н₂). Увеличение содержания замещающего катиона (х) способствует увеличению разнообразия форм кислорода и их реакционной способности. Полученные данные ТПВ водородом были сопоставлены с данными по каталитической активности систем перовскитов в реакциях окисления (СО, СН₄, NH₃). Было обнаружено, что активность образцов в реакциях окисления для области средних температур (300-500 °C для окисления СО) зависит от количества наиболее реакционно-способных слабосвязанных поверхностных форм кислорода, удаляемых при ТПВ водородом (до 420 °C). Показано, что поверхностные/приповерхностные слабосвязанные формы кислорода могут адсорбированы вблизи межфазных/межблочных (LaCaFe-, LaSrFe-, LaSrCo-системы перовскитов). Таким образом, каталитические свойства перовскитов, в реакциях глубокого окисления определяемые наличием подвижных слабосвязанных форм кислорода, в значительной степени обусловлены формированием микрогетерогенной структуры в оксидах – перовскитах.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАССИВОВ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ SIC

У°<u>Мазов И.Н.</u>, Кузнецов В.Л.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: mazov@catalysis.ru

Нитевидные кристаллы (НК, вискеры) карбида кремния обладают многими уникальными свойствами – такими, как высокая прочность и твердость, модуль Юнга, химическая инертность и коррозионная стойкость. Карбид кремния также является широкозонным полупроводником (с шириной запрещенной зоны 2.4-4.0 эВ в зависимости от типа кристаллической решетки). Область применения нитевидных кристаллов SiC может быть весьма широка – от армирующих добавок для композитных материалов до компонентов электронных устройств, таких как полевые эмиттеры электронов, «холодные» катоды для рентгеновских трубок, диоды и т.п.

Одним из направлений в синтезе нитевидных кристаллов является получение их массивов на различных подложках, таких как кремний, графит, кварц и др. Наиболее перспективным методом синтеза НК SiC является каталитический пиролиз Si- и C-содержащих соединений с использованием в качестве катализаторов металлов подгруппы железа (Fe, Ni, Co). Данная работа посвящена исследованию процесса роста массивов нитевидных кристаллов карбида кремния на кремниевых подложках с использованием в качестве катализатора пленки металлического никеля различной толщины.

НК SiC были синтезированы путем разложения дихлордиметилсилана (SiCl₂(CH₃)₂) или карботермического восстановления SiO₂ в атмосфере водорода в температурном диапазоне 1000-1200 °C.

- 1. Исследовано влияние реакционных условий на процесс синтеза НК SiC, закрепленных на кремниевых подложках.
- 2. Синтезированный материал был исследован с использованием различных физико-химических методов (СЭМ, ПЭМ, исследование эмиссионных характеристик).
- 3. Было обнаружено формирование нескольких НК SiC на поверхности одной металлической частицы.



° У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

УД-41

4. Явление множественного зародышеобразования SiC описано в рамках термодинамического анализа нуклеации SiC на поверхности металлических катализаторов и анализа многокомпонентых фазовых диаграмм.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ИМИДАЗОЛИНОВЫХ И ИМИДАЗОЛИДИНОВЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В КАЧЕСТВЕ МЕДИАТОРОВ КОНТРОЛИРУЕМОЙ **ПОЛИМЕРИЗАЦИИ**

У°3убенко Д.П., Кирилюк И.А., Рощупкина Г.И., Журко И.Ф., Марк С., Багрянская Е.Г.

Институт "Международный Томографический Центр" СО РАН E-mail: dz@tomo.nsc.ru

Контролируемая радикальная полимеризация (КРП) ввляется интересным и до конца не исследованным методом синтеза молекул органических полимеров как регулярного, так и нерегулярного и блокового строения. Одним из распространенных методов контролируемой полимеризации является полимеризация в режиме «живых цепей»² («живая» полимеризация) в присутствии стабильных нитроксильных радикалов (НР). Особенности этого метода синтеза позволяют варьировать кинетические параметры реакции за счет введения разных регулирующих агентов (НР).

На скорость полимеризации и характеристики конечного продукта (индекс полидисперсности PDI, средняя молекулярная масса и прочие) влияет строение НР, наличие полярных групп и другие эффекты, в частности, наличие возможности переноса протона с алкильного радикала на нитроксильный с образованием гидроксиламина и алкена («мертвая» цепь). Основными параметрами, определяющими ход и результат полимеризации в присутствии НР, являются³ значения констант скорости рекомбинации алкильного радикала R• с нитроксильным $Y(k_{cl})$ с образованием алкоксиамина R-Y, и его гомолиза (k_{d1}).

Движущей целью исследовательских групп в области контролируемой полимеризации в настоящий момент является снижение температуры полимеризации за счет введения эффективных инициирующих и регулирующих агентов, расширение возможностей КРП на большее количество мономеров и сред, а также поиск универсальных соединений, способных эффективно контролировать

полимеризацию нескольких мономеров для целей блок-сополимеризации.

В настоящей работе автор представляет полное исследование целого класса стабильных имидазолиновых 4 и имидазолидиновых 5,6 нитроксильных радикалов для целей контролируемой полимеризации. Для ряда представителей этих классов с различными заместителями были измерены константы \boldsymbol{k}_c и была проведена корреляция между величинами этих констант и пространственной и электронной структурой нитроксильного радикала 4,5. Кроме того, на основе данных нитроксильных радикалов был синтезирован ряд алкоксиаминов различной структуры и измерены константы термического гомолиза $k_d^{4,5}$. Для анализа зависимости величин k_d от структуры нитроксильных радикалов был применен мультипараметрический подход⁷. Также было проведено исследование реакнитроксильный переноса протона на радикал полимеризации метиметакрилата в присутствии исследуемых НР, и показано, что этот побочный эффект является интрамолекулярным⁸.

На основе фазовых диаграмм Фишера^{3а} было предсказано и затем экспериментально показано, что некоторые нитроксильные радикалы данного ряда являются эффективными регуляторами полимеризации стирола.

- 1. U.S. Patent 4,581,429. Solomon, D.H.; Rizzardo, E; Cacioli, P. *Chem.Abstr.* **1985**, *102*, 221335q.
- 2. Заремский М.Ю.; Голубев В.Б. *Высокомолек. Соед. С.* **2001**, *m.* 43, №9, с. 1689
- 3. a) Fischer, H.et al. *Chimia* **2001**, *55*, 109-113 и ссылки в ней; б) Goto, A.et al. *Prog.Polym.Sci.* **2004**, *29*, 329
- 4. Zubenko et al. Helv. Chim. Acta 2006, 89, 2341-2353
- 5. Zubenko et al., J. Org. Chem. 2006, vol. 71, No. 16, 6044-6052
- 6. Zubenko et al., Macromolecules, in preparation
- 7. Bertin, D.; Gigmes, D.; Marque, S. and Tordo, P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2638-2650
- 8. Работы готовятся к публикации

РАЗДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ С ПОМОЩЬЮ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ НА ГОМОХИРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ

<u>Нуждин А.Л.*,</u> Дыбцев Д.Н.**, Брыляков К.П.*, Талзи Е.П.*

* Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: anuzhdin@mail.ru

Асимметрические сульфоксиды находят широкое применение в фармацевтической промышленности. Известные методы их получения не дают 100%-ной энантиоселективности, и, следовательно, существует проблема очистки хиральных сульфоксидов от нежелательных примесей меньшего энантиомера.

В данной работе изучены сорбционные свойства ряда гомохиральных координационных полимеров: $[Zn_2BDC(L-Lac)DMF](DMF)$, Zn-Ca-bipy и др. (где L-Lac = дианион L-молочной кислоты, BDC = дианион терефталевой кислоты, bipy = бипиридин, Ca = дианион камфорной кислоты); разработана модель, описывающая, процесс сорбции сульфоксидов, а также предлосульфоксидов способ разделения ряда энантиоселективной жидкостной колоночной хроматографии [Zn₂BDC(*L*-Lac)DMF](DMF) в качестве хиральной неподвижной фазы.

^{**} Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск

ТИТАН- И ЦИРКОНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ КАК МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДЫ АКТИВНОСТИ Ті, Zr-КАТАЛИЗАТОРОВ

У° Трубицына Т.А., Максимов Г.М., Максимовская Р.И., <u>Головин А.В., Холдеева О.А.</u>

Институт Катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: tta@catalysis.nsk.su

Найдены общие закономерности в спектроскопическом и катаповедении мезопористых титанлитическом цирконийсиликатных катализаторов и монозамещенных полиоксометаллатов структуры Кеггина (M-ПОМ, М = Ti(IV), Zr(IV)). Предложено использовать М-ПОМ в качестве молекулярных моделей для выяснения детальных механизмов отдельных стадий процессов селективного окисления органических соединений с участием Н2О2 и продемонстрирована эффективность предложенного подхода. Впервые синтезирован протонированный пероксокомплекс титана $[Bu_4N]_4[HPTi(O_2)W_{11}O_{39}]$, установлено его строение и показано, что он реагирует с органическими соединениями по гомолитическому механизму, а при увеличении числа протонов механизм окисления становится гетеролитическим. Наличие протонов также играет играет важную роль в активации H₂O₂ на Zr-ПОМ, которая протекает по гомолитическому механизму. Установленные закономерности помогают объяснить ряд явлений, наблюдаемых для гетерогенных катализаторов, содержащих изолированные Ti- и Zr-центры, и дают возможность предсказывать каталитическое поведение.

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ α-ОЛЕФИНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ(II) С 1,1'-БИС(ФОСФИНО)ФЕРРОЦЕНАМИ

УВол<u>огдин Н.В.°*</u>, Гусев О.В.*, Кальсин А.М.*, Клаудио Бианкини**, Вернер Оберхаузер*

 st Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва ** Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM-CNR), Via J. Nardi 39. 50132 Firenze. Italy E-mail: nvologdin@ineos.ac.ru

1,1'-Бис(диметилфосфино)ферроцен и

1,1'-бис(диэтилфосфино)ферроцен были синтезированы взаимоэтилмагнийбромида лействием метилмагниййодида И 1.1'-бис(дихлорфосфино)ферроценом. Полученные лиганды легко реагируют с (PhCN)₂PdCl₂ с образованием дихлоридных комплексов, которые могут быть переведены в соответствующие дикатионные комплексы взаимодействием с солями серебра.

Полученные дикатионные комплексы оказались растворимыми в воде, исследование их каталитической активности показало, что в чистой воде данные комплексы обладают невысокой активностью. на порядок ниже, чем в случае с комплексами на основе водорастворимых лигандов $Na_2DPPPDS$ ($(NaO_3S(C_6H_4)CH_2)_2C(CH_2PPh_2)_2$) и DPPPr-S $(1,3-C_3H_6(P(C_6H_4-M-SO_3Na)_2)_2)^1$. Однако, в смеси диок-

° У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

сан/вода (1:1) данные комплексы проявляют более высокую активность, чем полученная для водорастворимых комплексов и сравнимую с активностью в метаноле.

Для повышения растворимости комплексов в воде было интересно ввести аминосодержащие заместители к атомам фосфора. Подобные лиганды были получены вышеописанным путем, они также легко реагировали с (PhCN)₂PdCl₂. Были также получены дикатионные комплексы палладия с данными лигандами.

Для полученных катионных комплексов в настоящее время проводятся исследования каталитической активности в водных средах.

ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

Бикбулатов И.Х., <u>Даминев Р.Р.</u>, Шулаев Н.С., Бахонина Е.И., Кусакин И.А.

Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета, Стерлитамак E-mail: nshulayev@rambler.ru

В работе представлены результаты исследований по оценке скорости протекания отдельных стадий гетерогенно-каталитического процесса проводимого в СВЧ-поле. При проведении каталитического процесса в СВЧ-поле возможно использование предварительно не нагретого сырьевого потока, а энергия необходимая для химического превращения поступает в реактор в виде электромагнитного излучения, которое поглощаясь веществом катализатора трансформируется в тепловую. При этом уменьшается скорость внешней диффузии из-за уменьшения с понижением температуры коэффициента диффузии. Процессы внутренней диффузии определяются структурой катализатора формой и размером пор. С уменьшением коэффициента диффузии будет уменьшаться и конверсия сырья. Снижение температуры сырья с 600 °C (D=50·10⁻⁵ ${\rm M}^2/{\rm c}$) до 50 °C (D=17·10⁻⁶ ${\rm M}^2/{\rm c}$) приводит к уменьшению выхода целевого продукта на ~ 5%. На основании результатов исследования влияния СВЧ-излучения на стадии гетерогенно-каталитического процесса можно заключить следующее: для наиболее эффективного использования СВЧ-излучения необходимо разработать катализатор, позволяющий перевести процесс во внешнекинетическую область т.е. способствующий тому, что бы скорость химической реакции была выше скорости внутренней диффузии. При этом катализатор должен иметь специфическую структуру пор и большую степень преобразования СВЧ-излучения в тепловую энергию.

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ФОСФОРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ZSM-5

Мамедов С.Э, Ахмедов Э.И, <u>Шамилов Н.Т</u>, Керимли Ф.Ш, Исмаилова С.Б, Махмудова Н.И

Бакинский государственный университет, Азербайджан E-mail: fuad kerimli@mail.ru

Изучено влияние модифицирования цеолитов ZSM-5 фосфором и редкоземельными элементами (P3Э) при обработке парами PCl₃ и растворами (NH₄)₂HPO₄ и хлоридов P3Э на кристаллическую структуру, природу и силу кислотных центров, состав и состояие модификаторов в цеолитах. На основании данных, полученных методами ИК-спектроскопии, ТПД аммиака и ИК-спектров диффузного рассеяния, показано, что в ходе обработки цеолита модификатор химическии связывается с кристаллическим каркасом цеолита. Введение фосфора до 3,0 мас. %, а P3Э- до 8,0 мас. % в HZSM-5 приводит к понижению слабых и сильных кислотных центров и уменьшению его сорбционной емкости. Совместное модифицирование фосфором и P3Э способствует формированию более однородного спектра кислотных центров и приводит к оброзованию структуры фосфатов Al и P3Э.

Гидроксильный покров P3Э-P-ZSM более устойчив, чем H-ZSM, вследствие чего, он сохраняет высокую активность даже после термообработки при 800 °C. Модифицирование HZSM-5 фосфором и P3Э повышает селективность по отношению п-ксилола в реакциях изомеризации, диспропорционрования и алкилирования ароматических углеводородов.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПУТЕЙ СИНТЕЗА ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ

<u>Чукичева И.Ю.</u>, Тимушева И.В., Кучин А.В.

Институт химии Коми научный центр Уральского отделения наук 167982, Сыктывкар

E-mail: chukicheva-iy@chemi.komisc.ru

Разрабатывается технологический способ алкилирования фенолов терпенами в "организованной среде" различных органоалюми-Изучены катализаторов. закономерности ниевых оптимизированы условия селективного проведения реакции алкилирования одно - двухатомных фенолов терпеноидами (циклическими и линейными). Так как многие реакции с участием терпенов протекают как тандемные, т.е. одновременно с основной реакцией происходит и скелетная перегруппировка, главное внимание в этом исследовании уделено изучению механизмов реакции, влияния структуры катализатора и алкилирующего агента на направление реакции аликлирования, повышению регио - и стереоселективности процесса, исследованию молекулярных перегруппировок терпенов. На основании структуры конечного продукта по распределению дейтерия у каждого углеродного атома методом ЯМР 2Н устанавливаются терпеновые молекулярные перегруппировки в реакции алкилирования.

МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ ВЕЩЕСТВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Кузнецов Н.Ю.

ИНЭОС РАН, (Москва) E-mail: nkuznff@ineos.ac.ru

Металлокомплексный катализ в синтезе веществ медицинского назначения. В настоящей работе исследуется применение реакции метатезиса с использованием катализаторов Граббса в синтезе ряда соединений обладающих потенциальной биологической активностью. В частности нами был разработан синтез мостиковых азабимногие представители которых обладают широким спектром биологической активности. Достаточно вспомнить такие хорошо известные соединения как скополоамин, атропин, кокаин, представители тропановых алкалоидов, которые на протяжении столетий использовались как лекарственные средства или яды. Неудивительно, что в течение длительного времени сохраняется высокий интерес химиков к развитию эффективных методов синтеза данного класса соединений. Использование реакции метатезиса, как ключевой стадии в сборке спиробициклического скелета открывает путь к синтезу важного алкалоида цефалотаксина (Cephalotaxus harringtonia var. Drupacae). Ряд сложных эфиров (harringtonines) этого пентациклического спирта обладают антималярийной и антилейкемийной активностью и в настоящее время препараты на их основе проходят клинические испытания.

НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛАТИНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРОМОТИРОВАННЫЕ КАРБОКСИЛАТАМИ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ

Гильмундинов Ш.А., <u>Налибаева А.М.,</u> Сасыкова Л.Р., Досумов К.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского, Алматы, (Казахстан), E-mail: aray77@mail.ru

Изучено влияние промотирования катализаторов на блочном металлическом носителе ацетатами и формиатами никеля, кобальта, марганца на активность в реакции восстановления оксидов азота пропиленом. Эксперимент проводился при 6% избытке кислорода, объемной скорости потока газовой смеси $36000\,\mathrm{q}^{-1}$ и концентрации активных компонентов – 0,1%. Установлено, что промотирование катализаторов ацетатами металлов существенно повышает активность катализатора в реакции восстановления оксидов азота до азота пропиленом. При промотировании катализаторов ацетатами Mn-Ni при температуре 300 °C степень превращения NO достигает 59%, тогда как при использовании ацетатов Mn-Co в качестве промотора степень превращения NO — 32%. Степень превращения NO на катализаторах, промотированных формиатами Ni и Mn, достигает 50%, при этом катализатор сохраняет высокую активность до 500 °C.

Проект МНТЦ К-1266 "Металлические блочные наноструктурные нейтрализаторы выхлопных газов автотранспорта".

КИНЕТИКА БИОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ ГАЗ-ЖИДКОСТЬ-КЛЕТКА

У°Казаков Д.А., Вольхин В.В.

Пермский государственный технический университет, Пермь Ê-mail: kazakovbiotech@mail.ru

В последнее время биокаталитическое окисление метана вызывает всё больший интерес, что обусловлено его высоким биотехнопотенциалом. В настоящее логическим время отсутствует систематическая информация по описанию кинетики этого процесса. В связи с чем, изучение кинетических закономерностей окислеметана, осуществляемого метанотрофными является актуальной задачей. В ходе наших экспериментов показано, что процесс биокаталитического окисления метана ускоряется при повышении интенсивности перемешивания бактериальной суспензии. Данный факт говорит о том, что скорость процесса лимитируется одной или несколькими диффузионными стадиями. На наш взгляд, наиболее вероятным представляется протекание процесса под контролем стадии массоотдачи газообразных субстратов (метана и кислорода) от поверхности раздела фаз газ-жидкость в основной объём жидкости или стадии массоотдачи этих субстратов из основного объёма жидкости к поверхности раздела жидкой фазы и клетки (квазитвёрдой фазы). Для выяснения индивидуального влияния указанных диффузионных стадий на скорость процесса необходимы более детальные исследования. Характер зависимости удельной скорости роста исследованной культуры бактерий от концентрации метана и кислорода указывают на то, что скорость процесса окисления метана можно описать уравнением двусубстратной кинетики в мультипликативной форме. Причём как для кислорода, так и для метана могут быть применены различные модели, описывающие зависимость удельной скорости роста от концентрации субстрата.

° У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

К ВОПРОСУ ОБ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА И МОДИФИКАЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

<u>Карнаух А.А.*</u>, Аллаяров С.Р.*, Кисперт Л.Д.**, Диксон Д.А.**, Фернандез Р.**, Трашер Ж.С.**

*Институт Проблем Химической Физики РАН, Черноголовка
**Химический Факультет Алабамского Университета, Таскалуса,
Штат Алабама, США

E-Mail: karnau@icp.ac.ru

Пути оптимизации процессов получения и модификации фторсодержащих органических соединений и материалов представлены в историческом плане и в перспективе. Подчеркивается, что развитие методов синтеза фторорганических соединений шло в русле установления фундаментальных основ безопасного поведения и технологических возможностей систем с различными фторируюшими агентами. Этими основами являются:

- 1. Кинетика и механизмы газо-фазных реакций фторирования органических соединений
 - А) Энергетическое разветвление цепей (ЭР) в реакциях фторирования органических соединений типов С1-С2.
 - Б) Явление отрицательного взаимодействия цепей (OB), и его различное проявление в разветвленно-цепных реакциях F_2 и CF_3OF .
 - В) Кислород ингибитор или конкурирующий окислитель в системах фторирования органических соединений?
 - Г) Органические реакции CF₃OF как модельные системы для исследования актуальных проблем органической химии фтора.
- 2. Механизмы прямого фторирования органических соединений и полимерных материалов при низких температурах.
- 3. Развитие технологий прямого фторирования с участием фтора и гипофторитов.

Представленный материал анализируется с точки зрения интерпретации экспериментов по прямому фторированию полимерных материалов при низких температурах. При этом наибольшее вни-

мание уделено недавнему обнаружению различной скорости и степени фторирования поливинилфторида и поливинилиденфторида, которые отличаются только порядком чередования -CF $_2$ - и -CH $_2$ -групп в полимерной цепи.

Работа выполнена при финансовой поддержке CRDF (Cooperative Grants Program of the U.S. Civilian Research and Development Foundation) (проект RUC2-2287-CG-06).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИИ

Ким О.К., Н.А. Закарина, Л.Д. Волкова, Л.В. Комашко

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Казахстан, Алматы, E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Проведено изучение фотокаталитического разложения сероводорода в газовой фазе при солнечном и ультрафиолетовом облучении на Fe-содержащих (1,3,5 % масс. железа) катализаторах, приготовленных методом пропитки, а также на природном Fe-содержащем глинистом материале. Оптимальной активностью в реакции обладает 3 % катализатор на синтетическом носителе и природный глинистый материал, степень конверсии на которых превышает 98.5 % при объёмной скорости более 320 ч⁻¹.Согласно данным электронной микроскопии в состав 3 % Ге-катализатора. подвергшегося начальному осер- нению сероводородом, входят такие сульфиды как: Fe_9S_{10} , FeS_2 , $FeS_{0.9}$, $Fe_{1-x}S_{,a}$ также различные оксидные формы железа. Большим разнообразием образующихся сульфидов отличается и природный Fe-содержащий глинистый материал: FeS₂, FeS₂, FeS₃, Fe_{1-x}S₃, a 1 и 5 % железные катализаторы представлены смесью FeS и FeS2. Соотношение сульфидных и оксидных фаз зависит от содержания железа.

ВЛИЯНИЕ ПУЗЫРЬКОВОЙ СТРУКТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В СТЕКЛЕ 26Li₂O-74SiO₂

<u>Сычева Г.А.*</u>, Воробьева Е.С.**

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург **Санкт-Петербургский Технологический Институт (Технический Университет), (Санкт-Петербург), E-mail: Sycheva galina@mail.ru

Формирование стеклокерамических материалов происходит направленной кристаллизацией стекла. При синтезе стекол стекольный расплав насыщен газовыми пузырями. Присутствие пузырей существенно влияет на механические, электрические, оптические и тепловые свойства готовой стекло керамики. Способность кристаллов образовываться, и расти на газовых пузырях, может быть испри изготовлении специальных промышленных пользована стеклокерамических материалов с заданными свойствами. Высокая вязкость стекол делает возможным <<замораживание>> любой стадии стеклорасплава при получении керамики. Поэтому стекла удобный объект для экспериментального изучения формирования пузырьковой структуры в силикатных стеклах. Несмотря на важность изучения процессов формирования пузырьковой структуры в стеклах в научной литературе фактически отсутствуют данные по этому вопросу. Отдельные работы имеют теоретический характер и рассматривают только математические модели поведений пузырей.

Цель данной работы состояла в экспериментальном изучении формирования пузырьковой структуры в монолите стекла состава $26\text{Li}_2\text{O}-74\text{SiO}_2$ в зависимости от температуры и времени синтеза стекла, а также от степени влажности кремниевой кислоты, используемой для приготовления исходной шихты. Стекло указанного состава применятся в качестве исходного при производстве фоточувствительных стекол и фотокерамики. Температура стеклования стекла данного состава равна 456 °С. Пузырьковая структура стекла была создана специальными условиями синтеза: изменением температуры, времени синтеза и марок исходных химических реагентов.

УД-54

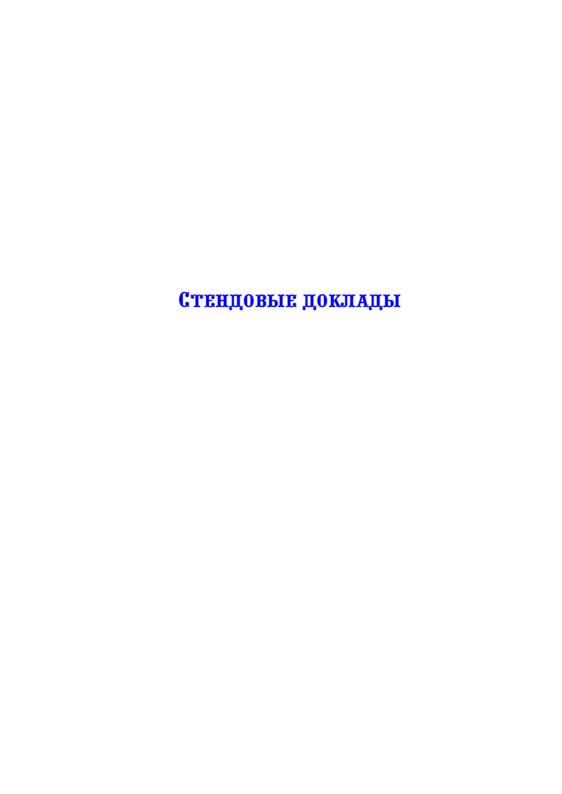
Из полученных данных следует, что объем газовой фазы, и ее удельная поверхность при определенном условии синтеза стекла уменьшается, а размер среднего диаметра пузырьков увеличивается. Распределения пузырей по размерам соответственно описываются согласно нормальному закону распределения.

Кинетические кривые, описывающие зарождение кристаллов дисиликата лития как в случае гомогенного, так и гетерогенного механизмов для стекол идентичны для стекол, синтезируемых обычным плавлением шихты, полученной традиционным способом и шихты, приготовленной золь-гель методом.

Стационарная скорость зарождения кристаллов, образующихся на газовых пузырях при определенных условиях, может увеличиваться на порядок по сравнению с гомогенным образованием зародышей кристаллов. Скорость роста и время нестационарного зарождения кристаллов дисиликата лития при кристаллизации на газовых пузырях остаются без изменения по сравнению с гомогенными условиями образования кристаллов.

Максимум температурной зависимости стационарной скорости зарождения кристаллов дисиликата лития в обоих случаях образования зародышей расположен при одной и той же температуре.

Полученные данные имеют большое значение для выбора условий синтеза стекла при изготовлении стеклокерамики.



КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНА НА ЦЕОЛИТЕ Zn-BEA МЕТОДОМ *IN SITU* ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

Арзуманов С.С., Степанов А.Г., Габриенко А.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН Новосибирский государственный университет

Методом *in situ* ¹H ЯМР спектроскопии осуществлено кинетическое исследование механизма превращения этана на цеолите ВЕА (Zn-BEA) при цинксодержащем температурах 553-573 К. Получены данные, свидетельствующие о роли цинкэтильных частиц, образующихся в результате диссоциативной адсорбции этана, в механизме превращения этана на Zn-BEA. Главным продуктом превращения этана в применявшихся условиях является метан, также наблюдается образование ароматических Применяемый для регистрации кинетических углеводородов. кривых этана и метана метод *in situ* ЯМР спектроскопии позволил определить кинетические кривые, соответствующие образованию цинк-этильных частиц. Предложена кинетическая модель, превращения стадии отражающая начальные этана на цинксодержащем цеолите. Полученные результаты могут быть использованы моделирования кинетики процессов пля ароматизации этана на цинксодержащих цеолитных катализаторах а также в теоретических исследованиях механизма превращения этана с помощью квантово-химических расчетов.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКПИЙ

Бокарев Д.А., Егорова Е.В.

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова, Москва E-mail: bokarev d@mail.ru

Пиролиз углеводородов является основным методом производства низших олефинов. Этот процесс последние годы совершенствовался за счет использования более жестких условий. Потенциал дальнейшего совершенствования подобным образом практически исчерпан. Таким образом, разработка технологии каталитического пиролиза для улучшения экономических экологических показателей установок, а так же возможное расширение сырьевой базы (утяжеление нефтяных направляемых на пиролиз) является актуальной и малоизученной проблемой. Одно из перспективных направлений пиролиза – применение гетерогенных катализаторов и гомогенных инициаторов. Показано, что использование катализаторов, в состав которых входят различные металлы и сплавы, позволяет проводить процесс при более мягких условиях по сравнению с термическим воздействовать глубину пиролизом, на разложения углеводородного сырья и влиять на селективность процесса. Установлено, что каталитические свойства сплавов зависят от природы элемента и его количества в сплаве. Использование изученных катализаторов позволило получить более высокие выходы целевых продуктов, а так же подвергать пиролизу тяжелые углеводороды без добавки водяного пара в зону реакции.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВаО₂ И Fe В Режиме ГОРЕНИЯ

<u>Бусурин С.М.</u>, Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Чернега М.Л.

Институт Структурной Макрокинетики и Проблем Материаловедения РАН, Черноголовка E-mail: busurin@ism.ac.ru

Значительное количество кислорода, выделяющееся при разложении пероксида бария, позволяет осуществить взаимодействие в системе ВаО₂+2Fe в самораспространяющемся режиме горения. Продуктами реакции при этом являются ВаFeO₃ и оксиды железа. При приложении поля в составе продукта обнаружена единственная фаза ВаFeO₃. Известно, что оксиды переходных металлов оказывают сильное каталитическое действие на разложение ВаО2. Таким образом, железо, окисляясь, действует сначала как катализатор, затем, при более высоких температурах, реакцию с образующимся BaO. Приложение электрического поля может существенно изменять как кинетику окисления металлического железа, так и параметры разложения ВаО2, что приводит, в результате, к формированию единственного соединения ВаГеО3.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА VO_V/MgO НА ЕГО СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА

УВедягин А.А., У°Мишаков И.В., Масельская Е.В., Низовский А.И.

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, (Новосибирск) E-mail: vedyagin@catalysis.ru

Бинарная оксидная система VO_x/MgO хорошо известна как катализатор для процесса окислительного дегидрирования пропана (ODHP) и других парафинов. Нами разработан принципиально новый метод получения VO_x/MgO катализатора, заключающийся в совместном гидролизе (когелировании) Mg- и V-органических предшественников с последующей автоклавной сушкой геля в Синтезированные сверхкритических **УСЛОВИЯХ**. образцы V-Mg-гидроксидов характеризуются чрезвычайно высокой удельной поверхностью: $S_{vn} = 1000-1300 \text{ м}^2/\Gamma$. Дальнейшая аэрогельных V-Mg-гидроксидов дегидратация В прокалка на воздухе при 550°C приводит к снижению S_{ул} до 350- $400 \text{ м}^2/\Gamma$, что превосходит известные в литературе аналоги. Аэрогельные VO_x/MgO образцы были затем сопоставлены с катализаторами, приготовленными на основе нанокристаллического MgO-AP традиционными методами (механическое смешение и пропитка), с применением различных физико-химических методов анализа (XRD, Raman, TEM, XANES и EXAFS). Найдено, что структура и характер распределения активного компонента в катализаторе VO_x/MgO сильно зависит от способа его приготовления. Наиболее равномерное распределение достигается при использовании метода когелирования, причем аэрогельном VO_x/MgO катализаторе активный компонент В находится в аморфном, высокодисперсном состоянии. Фазы пирои ортованадата магния различной степени окристаллизованности

164

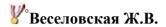
[°] У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

были обнаружены в составе образцов, приготовленных способом пропитки и механического смешения.

Синтезированные образцы были испытаны в реакции окислительного дегидрирования пропана в интервале $400\text{-}600\,^{\circ}\text{C}$. Катализаторы VO_x/MgO , приготовленные по разработанной нами аэрогельной методике, показали наилучшие результаты по каталитической активности в реакции ODHP. Выход целевого продукта для аэрогельных VO_x/MgO образцов оказался в 1.5-2 раза выше по сравнению с аналогичными VO_x/MgO образцами, полученными пропиткой и механическим смешением.

Авторы выражают благодарность Российскому Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку (проект № 06-03-32540-а).

КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ АММИАКА ТИПА «СОЛЬ В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ» ДЛЯ ЗАДАЧ СОРБЦИОННОГО ОХЛАЖДЕНИЯ



Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: veselovskaya@gmail.com

энергосберегающих И экологически сорбционных технологий получения холода является в наше время крайне важной задачей. В данной работе изучены композитные сорбенты типа «соль в пористой матрице», которые могут применяться в качестве поглотителя в сорбционных холодильных машинах на основе аммиака. В качестве соли для композитов мы использовали хлориды кальция и бария, а в качестве матриц оксид алюминия и вермикулит.

В работе были изучены основные закономерности сорбции аммиака на синтезированных композитных сорбентах. Показано, что модифицирование пористой матрицы активной солью значительно повышает ее адсорбционную емкость по отношению к аммиаку. При помещении соли в крупные поры вермикулита ее сорбционные свойства по сравнению с массивным состоянием не изменяются и равновесие в системе носит моновариантный характер, что связано с образованием устойчивых комплексов соли с аммиаком. помещении соли в мезопоры оксида алюминия сорбционное равновесие приобретает дивариантный характер, типичный для растворов. Такое изменение свойств соли мы связываем с размерным эффектом.

Ha полученных экспериментальных данных построены рабочие циклы сорбционного холодильника и проведены оценки его эффективности. Показано, что сорбенты на основе хлорида кальция могут быть перспективны для систем глубокой заморозки, а на основе хлорида бария – для получения льда.



ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ПЛЕНОЧНЫХ ТЕРМОПАР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОД-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

<u>Галицкий А.А.</u>*, Предеин А.Ю.*, Митькин В.Н.*,***, Галкин П.С.*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск, E-mail: galizky@che.nsk.su **OAO "Новосибирский завод химконцентратов", Новосибирск

Целями настоящей поисковой НИР являлась разработка принципов и методов получения новых типов функциональных наноструктурированных композиционных полимерных материалов на основе неорганических полимерных фторуглеродных **VГЛеродных** матриц ДЛЯ создания преобразователей ИК-излучения в электрические сигналы.

Впервые получены нанокомпозитные электропроводные материалы на основе систем " $C-CF_x-A$ "/" $C-CF_x-B$ " (A/B=Bi/Sb, InAs/InSb, GaAs/GaSb), пригодные для изготовления гибких тонкопленочных термосенсоров, что ранее для этих материалов без перехода к нанотехнологиям было в принципе недостижимо из-за хрупкости материалов "A" и "Б". Показано существенное влияние способа предварительной подготовки нанокомпозитных порошков (HKM) на термоэлектрические свойства лабораторных макетов термосенсоров.

Термопарный сенсор (НКМ-термобатарея) состоял из нанесенного на подложку слоя композита с чередованием наноструктурированных компонентов A и Б (рис. 1).

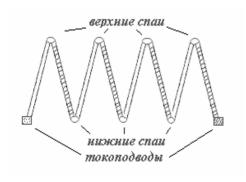


Рис. 1. Схема НКМ-термобатареи термоЭДС полученных изделий от температуры.

СД-6

В ходе поисковых НИР отработан способ предварительной подготовки функциональных нанокомпозитов, определены оптимальные соотношения компонентов, подобран состав и связующего, отработана метолика количество нанесения обеспечивающая нанокомпозита, механическую прочность получаемого изделия и продолжительный срок службы и изучены зависимости.

термобатареи co стабильными Получены значениями термо $^{\circ}$ ДС ~ 2 мВ на $^{\circ}$ С (в расчете на один «зубец» термопары), а также приемлемую механическую прочность и долговечность. Проверка термосенсорных свойств НКМ в изученных системах показала, что при содержаниях сенсорных материалов "А" и "Б" в нанокомпозитах более 70% все изученные составы проявляют лабораторные макеты гидрофобных термоЭДС. Изготовлены тонкопленочных термобатарей НТСП-ИК термопарного типа, получены их первичные рабочие характеристики в диапазоне 30-95 °C и показано, что зависимости термоЭДС от температуры близки к линейным. Коэффициент термоЭДС в изученных системах ~17-18 мкВ/°С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОД-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕАЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, ЯМР, XPS И РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

<u>Галицкий А.А.</u>*, Предеин А.Ю.*, Митькин В.Н. *,** , Левченко Л.М.*, Шубин Ю.В.*, Шелудякова Л.А.*, Галкин П.С.*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

**OAO "Новосибирский завод химконцентратов", Новосибирск E-mail: galizky@che.nsk.su; predein@che.nsk.su

С применением методов Фурье ИК, КР, XPS C1s, O1s, F1s и ЯМР 13 С и 19 F спектроскопии впервые установлено, что уже на этапе смешения малых добавок (2-5%) углеродных порошков (УТ или ТРГ) с фторуглеродными материалами (ФУМ) и их последующей механоактивации или дли-тельного смешения в шаровых мельницах, протекают интенсивные микрохимические явления, приводящие к изменению характера $\rm sp^3$ -связей C-F в ФУМ.

В ИК-спектрах образцов ФУКМ на фоне полосы 1230-1330 см $^{-1}$ для sp^3 –связей C-F и CF $_2$ появляется дополнительная полоса поглощения sp^3 –связи C-F при 1140-1150 см $^{-1}$, характерная только для диграфит монофторида C_2 F и ему подобных веществ с низким содержанием фтора. Резкие изменения наблюдаются и в спектрах ЯМР – химические сдвиги sp^3 –связи C-F смещаются в слабое поле на \sim 5 м.д. в 13 C и \sim 85 м.д. в спектре 19 F от исходных значений для ФУМ типа ФС. Эти явления свидетельствуют о высокой диффузионной подвижности фтора и могут быть объяснены процессами сшивки границ пакетов sp^2 -графитных сеток с sp^3 -наноблоками фторуглеродных сеток ФУМ. Дополнительным структурным обоснованием возможности такой ненапряженной сшивки является то, что среднее межплоскостное расстояние в CF_x (\sim 6.67 A) ровно в 2 раза больше такового для графита (3.34 A).

По данным прецизионных дифракционных исследований, в том числе с использованием 3D-дифрактограмм, наличие перехода (интерфейса) $\rm sp^2$ - $\rm sp^3$ -зон между наноблоками углерода и ФУМ в

СД-7

продуктах взаимодействия углерода и фторуглерода регистрируется в виде дополнительного диффузного рефлекса при $20\text{-}22^\circ$, отражающего наличие sp³ C-C и sp³ C-F дифрагирующих дистанций с размерами $\sim 4.5\text{-}5.1$ Å.

Показано, что в процессах химической сшивки sp^2 -структур углерода и sp^3 -сеток ФУМ, принимают участие концевые связи С-ОН, С-F и >С=О, всегда присутствующие на поверхности частиц углерода (или терморас-ширенного графита — ТРГ) и ФУМ. Продуктами такого взаимодействия являются нанокомпозитные углерод-фторуглеродные матрицы, химические свойства поверхности которых позволяют проводить их химическую сшивку с наноблоками различных функциональных материалов (сорбенты, катализаторы и др.).

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ НА АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА

<u>Джикия О.В.</u>, Белый А.С., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск E-mail: dzhikiya@incat.okno.ru

Изучено влияние состояния платины (металлическое Pt^0 и ионное Pt^0) на селективность и активность модельных катализаторов Pt/SiO_2 , Pt/Al_2O_3 , SO_4^{2-}/ZrO_2 и их физических смесей в реакции скелетной изомеризации н-гексана.

Установлен ряд особенностей протекания реакции изомеризации н-гексана:

- − Pt/SiO₂ проявляет небольшую активность при t > 350°C (платина в виде Pt⁰);
- физическая смесь Pt/SiO_2 и SO_4^{2-}/ZrO_2 проявляет высокие активность, селективность и стабильность при температурах 300-350°C (платина в виде Pt^0);
- смесь Pt/Al_2O_3 и SO_4^2/ZrO_2 проявляет высокие активность, селективность и стабильность при температурах 120-180°C (платина на 50% в виде Pt^0 и на 50% в виде Pt^σ).

Таким образом, смесевые катализаторы, в которых платина находится в металлическом состоянии, осуществляют реакции скелетной изомеризации в среднетемпературной области (300-350°C), тогда как катализаторы с платиной в ионном состоянии эффективно работают в области низких температур (140-180°C).

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ С КОМБИНИРОВАННЫМИ СТРУКТУРАМИ ТИПА ПЕРОВСКИТА И ФЛЮОРИТА

Ищенко А.В., Зайковский В.И., Садыков В.А.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: viz@catalysis.ru

Методами аналитической электронной микроскопии (ПЭМВР и ЕДС) исследованы многокомпонентные каталитические системы получения синтез-газа на основе Ce-Zr-O, а также Ni на стабилизированном ZrO_2 , модифицированные оксидами Pr, Gd, La, Sm, Mn, Fe, Cr, Ce, Zr, Pd.

Показано, что активность катализаторов связана как с повышением дисперсности кристаллитов, так и с гетерофазностью и дефектностью структуры.

Для систем $Pt/Gd(Pr)CeZrO_x$ характерна пространственная вариация кристаллических доменов с различным содержанием модифицирующего агента. В случае допированных перовскитами композитных электролитов — $Pd/\{(La-Pr-Mn-Cr-O)\$ или (Ce-Zr-O) $\}/Ni-O/Zr-Y-O$, наблюдается концентрирование фаз в районе блочных границ и местах эпитаксиального срастания частиц. Для композитов Fe/La-Sr-Pr-Mn-Cr-O/Ni-O/Zr-Sc-Ce-O характерно наличие большого числа протяженных дефектов в виде чередующихся границ перовскитных и флюоритных типов фаз.

Таким образом, дефектная структура приводит к высокой смешанной электрон-ионной проводимости систем и их значительной кислородной проницаемости.

Работа проведена при поддержке INTAS 05-1000005-7663 и РФФИ 05-03-34761.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ NbMoO И VNbMoO СОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРНОГО ТИПА $M_{05}O_{14}$

<u>Кардаш Т. Ю.</u>, Бондарева В. М., Шмаков А. Н., Плясова Л. М.

Институт Катализа им. Г. К. Борескова, Новосибирск, Россия E-mail: kardashtat@mail.ru

VMoNb оксидные композиции являются перспективными для низкотемпературных окислительных превращений этана в этилен, ацетонитрил и уксусную кислоту.

Активной фазой является смешанных VMoNb оксид со структурой типа Mo_5O_{14} переменного состава. Для подробного изучения структурных особенностей активного компонента и получены NbMoO и VMoNbO соединения и проведено их структурное исследование методом полнопрофильного анализа по порошковым данным.

Экспериментальные данные получены на прецизионном дифрактометре, установленном в Сибирском центре СИ (ИЯФ СО РАН) с использованием длины волны λ =1,5393Å. Для локализации ниобия, имеющего близкий атомный номер с молибденом, использован эффект аномального рассеивания вблизи и вдали от края поглощения ниобия.

Параметры элементарной ячейки для обоих соединений уточнены в рамках тетрагональной сингонии. Уточнена пространственная группа для NbMoO и VMoNbO соединений. Распределение катионов выполнено с использованием программы FullProf. Показано, что ниобий и молибден распределёны в структуре статистически. Установлено количество ванадия в катионных позициях и межатомные расстояния.

Соотношение Mo/Me, где Me=V+Nb, соответствует соотношению пяти- и шести -валентных катионов в структуре Mo_5O_{14} .

Работа поддержана грантом РФФИ № 07-03-00203

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИЦЕЛЛ ГЛИЦИРИЗИНОВОЙ КИСЛОТЫ (ГК) НА СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫЕ МОЛЕКУЛЫ МЕТОДАМИ ЯМР И ХПЯ

Корниевская В.С., Круппа А.И., Лешина Т.В.

Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск E-mail: rybina@kinetics.nsc.ru

Глицирризиновая кислота (ГК) (рис.1) привлекает внимание многих исследователей, благодаря двум аспектам: это её высокая биологическая активность, а также способность усиливать действия других лекарств, когда ГК находится в составе различных лекарственных композиций. Способность ГК воздействовать на свойства других лекарственных препаратов связывают с комплексообразованием, не приводя при этом физико-химических



Рис. 1. Трехмерная структура ΓK

ланных строении комплексов. Поэтому наша задача состояла в том, чтобы изучить возможные ассоциации, которые возникают в растворах самой ГК. также при eë взаимодействии органическими молекулами. В пробного качестве органического соединения был выбран 2-ацетамид-

метил-бензоат (MA3), для которого нами было показано, что существует зависимость реакционной способности от окружения. Основные методы исследования: ЯМР-спектроскопия и ХПЯ.

В настоящей работе зарегистрированы комплексообразование (цикодекстрин) и мицеллообразование с 2-ацетамид-мети-бензоата (МА3) методами ¹Н ЯМР и ХПЯ. Исследовано их влияние на реакционную способность данного соединения. Используя последовательность Карр-Парселл-Мейбум-Гилла (СРМG), построены зависимости интегральной интенсивности синала эха от времени для индивидуальных растворов глициризиновой кислоты

- (ГК). Показано, что ассоциаты ГК отвечают мицеллам с малым числом агрегаций $(2-4)^4$. Наряду с изменениями в ЯМР спектрах, наблюдаются изменения и в реакционной способности МАЗ в присутствии ГК. В сравнении с известными организованными средами (ЦД и мицеллы), влияния природных ассоциаций ГК на поведение МАЗ хорошо кореллирует с мицелообразованием.
- 1. C.A. Marsh, G.A. Levvy: J. Biochem. 63(1), 9 (1955).
- 2. J. Groen, H. Pelser, et al.: J. Clin.Invest. 31(1), 87 (1952)
- 3. D.N. Dalimov, Yu.T. Isaev, and A.M. Saiitkulov: Chemistry of Natural Compounds **37(2)**, 151 (2001).
- 4. Malcolm N. Jones, Dennis Chapman: Micelles, Monolayers, and Biomembranes, Wiley-Liss, Inc., New York (1995), p. 90.

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОПИЛЕНА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ПРОПАНА В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Котельников Г.Р., Титов В.И., <u>Шуткин А.С.</u>, Беспалов В.П.

Открытое акционерное общество Научно- исследовательский институт «Ярсинтез», Ярославль E-mail: postprof@mail.ru

Приводятся результаты разработки и исследования новых высокоэффективных алюмохромовых катализаторов дегидрирования пропана в кипящем слое, обеспечивающих селективность не ниже 85 % при конверсии 40-45%. Эти катализаторы обладают уникальной термической стабильностью. Они сохраняют каталитические свойства 1000 °С, что многочасовой прокалки при гарантирует длительную работу новых контактов. Катализаторы характеризуются высокой механической прочностью. В процессе получения пропилена расход не превысит 2,0 кг/т олефина.

СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА (IV) НА ОСНОВЕ $N-(3-R^1-5-R^2-CAЛИЦИЛ)$ АЛЬДИМИНОВ

Кочнев А.И., Малинская М.Ю.*

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, 630090, Новосибирск

E-mail: kochnev@academ.org

*Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Санкт-Петербург

Открытые сравнительно недавно каталитические системы на основе бис (феноксииминных) комплексов титана, циркония и гафния привлекли большое внимание. Хотя уже сформулированы общие представления о характере влияния заместителей в структуре комплексов на их каталитическую активность в процессе полимеризации, остается актуальным систематическое исследование зависимости каталитической активности от сочетаний заместителей.

Взаимодействием салициловых альдегидов, содержащих треттрет-бутилфенилэтильную, бутильную, фенилэтильную, кумильную и тритильные группы, с аминами различной природы синтезирован широкий круг феноксииминных лигандов одностадийный разработан удобный способ бис(феноксиминных) комплексов титана (IV), заключающийся в обработке салицилальдиминов раствором Ti(OⁱPr)₂Cl₂ в толуоле.

 R_1 =кумил, R_2 =метил, R=циклогексил;

 R_1 =кумил, R_2 =метил, R=фенил;

 R_1 =кумил, R_2 =трет-бутил, R=пентафторфенил;

 R_1 =трет-бутил; R_2 =кумил; R=пентафторфенил;

СД-13

 R_1 =кумил; R_2 =кумил; R=фенил;

 R_1 =кумил; R_2 =кумил; R=изоборнил;

 R_1 =кумил; R_2 = кумил; R=1-адамантилэтил;

 R_1 =кумил; R_2 =кумил; R=4'-тритилфенил;

 R_1 = трет-бутил; R_2 =тритил; R=циклогексил;

 R_1 = трет-бутил; R_2 =тритил; R= пентафторфенил;

 R_1 =кумил; R_2 =тритил; R=1-адамантилэтил;

 R_1 =фенилэтил; R_2 =H; R=циклогексил;

 R_1 =фенилэтил; R_2 =H; R=фенил;

 R_1 =фенилэтил; R_2 =H; R=пентафторфенил;

 R_1 =тритил; R_2 =метил; R=циклогексил

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} КАК НАНОСТРУКТУРЫ НА НАПРАВЛЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ \emph{h} -ГЕКСАНА НА Pt/Al_2O_3 КАТАЛИЗАТОРЕ

Краев Ю.Л., де Векки А.В.

Всероссийский научно-исследовательский институт нефтехимических процессов, Санкт-Петербург E-mail: kraev3000@mail.ru

Показано, что при модифицировании Pt/Al₂O₃ катализатора фуллереном С₆₀ (чистота 94.8 %) происходит переориентация процесса ароматизацию метанизации *н*-гексана на Наиболее активным катализатор, содержащий является наномодификатор в количестве 1.0 мас.% в пересчете на углерод. Одновременно происходит повышение времени стабильной работы катализатора в жестких термических условиях. Скорость падения активности Pt/Al₂O₃, обработанного фуллереном C₆₀, уменьшается в 1.14 раза по сравнению с катализатором, не содержащим модифицирования фуллерена. В случае катализатора наноструктурированными углеродистыми продуктами происходит его ускоренная дезактивация и усиление гидрогенолитических реакций.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КАТИОНА ДИКАРБОНИЛА РОДИЯ (I) НА ЦЕОЛИТЕ НУ

<u>Лалетина С. С.,*</u> Шор Е. А., Шор А. М., Наслузов В. А.

Институт химии и химической технологии, СО РАН, Красноярск E-mail: shkulepo@rambler.ru

Проведено исследование адсорбции катиона дикарбонила родия (I) во внутренних полостях фожазита комбинированным методом (метод функционала плотности) и молекулярной квантовой механики. Данный подход учитывает релаксацию ионов решетки вблизи активного центра, влияние электростатического поля окружающей кристаллической решетки на активный центр и их взаимную поляризацию. Установлены места предпочтительной координации комплекса родия в порах цеолита, рассчитаны энергии адсорбции и частоты колебания С-О связи. Согласно расчетам комплекс дикарбонила родия Rh(CO), координируется на двух атомах кислорода подложки. При этом длина связей Rh-O составляет 2.13-2.22 Å. Энергии адсорбции комплекса дикарбонила родия в трех рассмотренных положениях различаются в пределах 40 кДж/Моль. Наиболее предпочтительна адсорбция комплекса на кислородных атомах, принадлежащих двенадцатичленному кольцу. Рассчитанные частоты колебания С-О связи в адсорбционном комплексе родия на 73-84 см-1 ниже таковых для свободного катиона Rh(CO)₂⁺. Уменьшение частот колебания СО комплекса при адсорбции на цеолите коррелирует с увеличением длины связи переносом электронной плотности с подложки металлсодержащий фрагмент.

Данная работа выполнена в рамках интеграционного проекта CO PAH №79.

УПРАВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИМИ ОСОБЕННОСТЯМИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА ЗА СЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ ЛИГАНДОВ БИС (ФЕНОКСИ-ИМИННЫХ) КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА

Малинская М.Ю.*, Кочнев А.И.**

*Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К.Борескова СО РАН,197198, Санкт-Петербург E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu

** Институт органической химии им. Н.Н.Ворожиова СО РАН

На основе изучения кинетических особенностей полимеризации этилена при использовании каталитических систем на основе

$$\begin{array}{c} \text{(1)} \ K^{\ 1} = C_6 P_5 \text{б} \ K^2 = \text{e-Игб} \ K^3 = \text{e-Игб} \\ \text{(2)} \ K^1 = C_6 P_{11} \text{б} \ K^2 = \text{e-Игб} \ K^3 = \text{e-Игб} \\ \text{(3)} \ K^1 = C_6 P_5 \text{б} \ K^2 = \text{e-Иг} \ \text{б} \ K^3 = \text{MeG} \\ \text{(4)} \ K^1 = C_6 P_{11} \text{б} \ K^2 = \text{e-Иг} \ \text{б} \ K^3 = \text{MeG} \\ \text{(4)} \ K^1 = C_6 P_{11} \text{б} \ K^2 = \text{e-Иг} \ \text{б} \ K^3 = \text{MeG} \\ \text{(5)} \ K^1 = C_6 P_5 \text{б} \ K^2 = \text{кумилб} \ K^3 = \text{MeG} \\ \text{(6)} \ K^1 = C_6 P_{11} \ \text{б} \ K^2 = \text{кумилб} \ K^3 = \text{MeG} \\ \text{(7)} \ K^1 = C_6 P_5 \text{б} \ K^2 = \text{этилфенилб} \ K^3 = \text{HG} \\ \text{(8)} \ K^1 = C_6 P_{11} \ \text{б} \ K^2 = \text{этилфенилб} \ K^3 = \text{HG} \\ \end{array}$$

8 бис(фенокси-иминных) комплексов титана общей формулы, активированных метилалюмоксаном, рассмотрено влияние заместителей в лигандах комплекса у иминного азота и в орто-положении феноксигруппы. Полимеризацию проводили при давлении этилена 0.3 МПа в температурном интервале 30-70°С при соотношении Ti:Al=1:(250-500) и количестве катализатора ~1-2 мкмоль. Для всех систем изучены кинетические кривые полимеризации в течение не менее 60 мин.

Показано, что для комплексов (1), (3), (7) каталитическая активность проходит через максимум при 50 °C, для (2), (4), (5), (6) снижается с повышением температуры, а для (8) — практически не изменяется. Исследованы молекулярные, структурные и термические характеристики образующегося полиэтилена.

На основе анализа полученных данных при полимеризации этилена сделаны выводы о сопряженном влиянии замещающих групп у

иминного азота и в орто-положении фенокси-группы на оптимальный температурный интервал работы каталитической системы на основе бис(фенокси-иминных) комплексов титана, а также на их каталитическую активность при полимеризации этилена.

ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТУРБУЛИЗАЦИИ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИБУТАДИЕНА

<u>Мингалеев В.З.*</u>, Захаров В.П.**, Глухов Е.А.*, Монаков Ю.Б.*

*Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа **Башкирский государственный университет, Уфа E-mail: mingaleevvz@rambler.ru

бутадиена Проведены исследования полимеризации на катализаторе $TiCl_4$ - $Al(i-C_4H_9)_3$ в условиях предварительного воздействия на реакционную смесь в трубчатом турбулентном перемешивании предреакторе. При интенсивном полимеризационной системы формирования стадии на реакционной смеси наблюдаются изменения в молекулярных характеристиках полибутадиена. Так, происходит значительное коэффициента полидисперсности, уменьшение которое традиционных способах синтеза полибутадиена остается довольно высоким. Следует заметить, что данный эффект при турбулизации начальный реакционной смеси момент полимеризации заключается в снижении среднемассовой молекулярной массы полибутадиена, при этом среднечисленная молекулярная масса практически не изменяется по сравнению со стандартным способом проведения полимеризации.

Анализ кинетики полимеризации бутадиена на TiCl₄-Al(i-C₄H₉)₃ формировании реакционной при смеси показал, что турбулентных потоках наблюдается увеличение начальной скорости полимеризации, обусловленное ростом концентрации активных центров полимеризации. Применение турбулентного определяет возможность снижение предреактора расхода катализатора, за счет сохранения начальной скорости процесса при уменьшении концентрации катализатора в 1,7 раз.

Изменения в молекулярных массах, коэффициенте полидисперсности и кинетике процесса полимеризации при предварительной турбулизации рассматривались на основе модели кинетической неоднородности АЦ полимеризации. Решением обратных задач формирования молекулярно-массового распределения

А.Н. Тихонова показано, регуляризации методом традиционном способе ведения полимеризации каталитическая система характеризуется наличием как минимум четырех типов АЦ, с набором констант элементарных определенным сталий полимеризации. При воздействии на реакционную систему в турбулентном предреакторе исчезает центр, производящий низкомолекулярную фракцию полибутадиена, в результате в системе остается три типа активных центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (06-03-32240), гранта Президента РФ (МД-1427.2005.3), Фонда поддержки ведущих научных школ (НШ-9342.2006.3).

РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА НАНОУГЛЕРОДНЫХ НИТЕЙ С ЗАДАННЫМ МОЛЕКУЛЯРНЫМ УСТРОЙСТВОМ

У ° Мишаков И.В., **У** Ведягин А.А., Стрельцов И.А., Шаршавина В.М., Буянов Р.А.

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск E-mail: mishakov@catalysis.ru

Синтезом и изучением наноуглеродных нитей занимается большое количество научно-исследовательских коллективов по всему миру. За десятки лет исследований накоплено большое количество данных о механизме формирования наноуглеродных нитей в различных условиях синтеза, катализаторах и добавках, а также физико-химических свойствах наноуглеродных нитей различной структуры. Однако, несмотря на всё изобилие информации, до сих пор не разработаны способы синтеза той или иной структуры даже в пилотном масштабе. Отсутствие технологии получения наноуглеродного материала с желаемой структурой и свойствами в значительной степени тормозит развитие ряда сфер нанотехнологии как в России, так и за рубежом.

Нами сконструирован и введен в эксплуатацию прототип пилотной установки с вращающимся барабаном, позволяющий поэтапно масштабировать процесс получения наноуглеродных структуры. Методами желаемой механохимической активации и соосаждения приготовлена серия катализаторов состава Ni/Al₂O₃ и Ni-Cu/Al₂O₃. Для синтезированных образцов изучены кинетические закономерности накопления углерода путем природного газа и пропан-бутановой смеси в разложения проточном реакторе с весами Мак-Бена. Методом электронной микроскопии высокого разрешения (HREM) исследована морфология полученных наноуглеродных нитей. Методом растровой спектроскопии изучена макротекстура и пористая образцов. Сделаны предположения структура влиянии температуры и размера активной металлической частицы на

185

[°] **У** стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

расположение графитных плоскостей в теле образующихся наноуглеродных нитей.

Полученные данные были затем использованы в синтезе наноуглеродных нитей в укрупненном масштабе на установке с вращающимся реактором. Синтезированные образцы также прошли экспертизу методом HREM на предмет их структурного устройства. В результате были сформулированы рекомендации (состав катализатора, температурный режим, углеводородное сырьё) для получения наноуглеродных нитей с коаксиально-коническим и стопчатым расположением базальных графитовых плоскостей в теле нити.

Авторы выражают благодарность Президиуму РАН (проект ОХНМ № 5.3.2.) за финансовую поддержку.

ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ Н-ПЕНТАНА, Н-ГЕКСАНА, Н-ГЕПТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ

Пимеризин А.А.*, Напалков А.С.*, Напалков А.С.*

*Самарский Государственный Университет, Самара
***Сызранский Нефтеперерабатывающий Завод, Сызрань
E-mail: NapalkovAS@snpz.ru

В соответствии с требованиями российских и международных стандартов, а также технического регламента «О требованиях к выбросам автомобильной техникой, выпускаемой в обращение на Российской Федерации, вредных (загрязняющих) веществ», утвержденного постановлением Правительства РФ от 12 октября 2005г. №609, устанавливаются новые требования к качеству выпускаемых топлив. В соответствии с ними в бензинах ограничивается содержание серы до 150 ррм, бензола до 1% об., ароматических углеводородов до 42% об., олефиновых углеводородов до 18% об. Одним из процессов, которые позволяют решить нефтепереработкой поставленные перед залачи является изомеризация.

В данной работе проводилось изучение изомеризации нормальных пентана, гексана и гептана. Испытания проводились на импульсной микрокаталитической установке. Микрокаталитическая установка состоит из реактора, хроматографа «Цвет-100», аналого-цифрового преобразователя «LNet» и микропроцессорного блока.

В работе проведены исследования изомеризации индивидуальных углеводородов. Выяснено, что наиболее полно подвергается изомеризации н-гексан. В случае изомеризации н-пентана, выход изопентана далёк не достигается максимально возможного. В случае изомеризации н-гептана наблюдались лишь побочные реакции гидрокрекинга.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА, И ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

<mark>У°Пахаруков И.Ю.</mark>, Бобров Н.Н., Бекк И.Э., Пармон В.Н.

Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН E-mail: pilia@gorodok.net

Изучение кинетики процессов превращения метанола, а также окисления метана является по ряду экономических, политических и экологических причин очень актуальной задачей.

В большинстве работ, посвященных исследованию реакций превращения метанола и метана, для сравнения активностей различных катализаторов применяют проточный интегральный метод. Наиболее корректное определение скорости каталитических реакций обеспечивают точные дифференциальные метолы с проточно-циркуляционных использованием реакторов (ПЦР), лабораторном позволяющие реализовать В реакторе режим идеального смешения.

В данной работе проводится изучение кинетики гетерогенных каталитических реакций разложения и окисления метанола на примере типичного медь - содержащего катализатора; глубокого различных Pd, Pt, Rh окисления метана на содержащих катализаторах использованием современных проточноциркуляционных установок.

При исследовании реакции окисления метана были определены значения кажущейся энергии активации реакции и формальный реакций компонентам, порядок ПО a также проведено однопараметрическое сравнение удельных каталитических активностей различных образцов катализаторов. Методом решения обратной кинетической задачи был проведен поиск оптимальной кинетической модели процесса. Также исследовано различных промоторов, носителей и методов приготовления на удельную каталитическую активность Pd, Pt, Rh - содержащих катализаторов.

[°] У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева 188

При сравнении каталитических активностей Pt катализаторов с различным размером нанесенных частиц впервые было строго доказано наличие структурного эффекта в реакции глубокого окисления метана кислородом воздуха.

При исследовании реакции разложения метанола была показана зависимость направления протекания процесса от времени контакта реакционной смеси. На основании термодинамических расчетов было сделано предположение об уравнении зависимости скорости реакции W от концентрации компонентов C_i и некоторых констант k_i .

Получение кинетических закономерностей превращений метанола и окисления метана необходимо для выяснения механизма этих каталитических реакций, подбора новых наиболее активных и дешевых катализаторов, оптимизации условий проведения этих процессов в промышленности.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОД-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ И РЕЗИСТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Предеин А.Ю.*, Галицкий А.А.*, Митькин В.Н.*,**, Галкин П.С.*

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск

** OAO "Новосибирский завод химконцентратов", Новосибирск E-mail: predein@che.nsk.su

Комплексом физметодов изучены превращения в системах "углерод — малопроводя-щий материал", где в качестве малопроводящего материала использовали агрегаты нано-частиц фторуглерода, кремния, полупроводников (Si, $A^{III}B^V$ и др.)

Разработаны новейшие углеродсодержащие композиционные электропроводные материалы ДЛЯ изготовления гибких резистивных композитов и/или эффективных электродов литиевых источников тока с заданным удельным сопротивлением на основе малопроводящих материалов, отличающиеся тем, что используют нанокомпозиционные материалы, которых малопроводящего материала используют агрегаты его наночастиц, а в качестве электропроводной углеродной добавки используют агрегаты наночастиц углерода с окисленной поверхностью, причем между этими наноразмерными агрегатами в композиционном материале имеются химические межповерхностные наноразмерные электрические углеродные контакты и/или токосъемы. При этом химические межповерхностные наноразмерные электрические углеродные контакты и/или токосъемы осуществляются химическими связями sp^2 и sp^3 – углерода с межчастичными малопроводящего наружными атомами поверхности частиц материала.

Величина удельного сопротивления полученных нанокомпозиционных резистивных материалов составляет 0.01 -10¹² Ом⋅см и задается соотношением между количествами частиц малопроводящего материала, в качестве которого используют фторуглерод, полупроводники и/или ИХ смеси заданном соотношении И частицы модифицированного углеродного углерода. Размеры наночастиц в агрегатах малопроводящего материала составляют 2-100 нм, размеры наночастиц в агрегатах электропроводящей модифицированной углеродной добавки составляют 1-20 нм. На разработку нанокомпопозитных химических углеродных токосъемов (контактов) на поверхности малопроводящих частиц подана патентная заявка.

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ СОЛЯМИ ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

<u>Старовойтова Е.В.,</u> Лебедева Н.А., Веселый С.С., Андреев Н.Н.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина, PAH, Москва, E-mail: starovoytova@mail.ru

Прочность и долговечность железобетонных конструкций часто определяются коррозионным состоянием арматуры. Эффективный метод борьбы с коррозией стали в бетоне — использование ингибиторов. Изучено коррозионное поведение стали в модельных растворах, имитирующих поровую жидкость бетона, влияние на него органических ингибиторов — солей замещенных бензойных кислот.

Показано, что соли замещенных бензойных кислот ингибируют питтинговую коррозию стали в щелочных, хлоридсодержащих электролитах, как в присутствии ионов кальция, так и в их отсутствии. Их защитное действие зависит от гидрофобности заместителя и снижается при введении как гидрофильных, так и гидрофобных групп. Представлены корреляционные уравнения, описывающие защитное действие ингибиторов данного класса. Предложена схема процесса ингибирования коррозии стали в модельных условиях.

ОКИСЛЕНИЕ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ ДИОКСИДОМ ХЛОРА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Фролова Л.Л., Попов А.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар E-mail: frolova-ll@chemi.komisc.ru

Ранее нами было показано, что ClO₂ является удобным и селективным окислителем для первичных и вторичных терпеновых борорганических соединений, спиртов, некоторых металлоорганических соединений и сульфидов. В продолжение работ было изучено влияние природы катализаторов (оксихлорида циркония и ацетилацетонатов алюминия, кобальта, меди, железа (II) и оксида ванадия) на процесс окисления борнеола, изоборнеола, ментола, цис- и транс-вербенолов. Все эксперименты проводились в пиридине при комнатной температуре в течение 5 влияние структуры исходного спирта Показано конверсию и выход продукта. Обнаружено, что при использовании ацетилацетонатов кобальта, оксида ванадия и оксихлорида циркония происходит ускориение процесса окисления с выходом до 100%. Ацетилацетонат алюминия не влияет на процесс окисления, а ацетилацетонат железа (II) выпадает в осадок в виде оксида железа что тормозит процесс окисления.

СИНТЕЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТАННАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

<u>Чернега М.Л.</u>, Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г., Бусурин С.М.

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка e-mail: chernega@ism.ac.ru

В представленной работе приведены экспериментальные результаты по синтезу методом СВС станнатов переходных металлов общей формулы M_2SnO_4 (M= Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) и соединений $Sn_{1-x}Ti_xO_2$ (x = 0.3, 0.5, 0.7). Синтез станнатов проводился в соответствии с двумя реакционными схемами: 1) в качестве горючего использовались порошки соответствующих переходных металлов (М); 2) в качестве горючего использовался порошок олова. Процессы СВС осуществлялись в шихтовых составах насыпной плотности после предварительного смешения в планетарной мельнице порошков исходных оксидов и металлов с твердыми внутриреакционными окислителями (перхлорат натрия). синтезированных Свойства продуктов были исследованы с помощью РФА, электронной микроскопии и других физикохимических методов. Тестирование газовой чувствительности проводилось с использованием микропленочной технологии. В качестве детектируемых газов использовались Н2, СО, пропан.

ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ФАКТОРЫ ПРИ КАТАЛИЗЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕНОСА КРАУН-ЭФИРАМИ С УЧАСТИЕМ ГАЛОГЕНОВ

<u>Швыков Р.В.*</u>, Островская В.М.**

¹Федеральное государственное унитарное предприятие "25 Государственный научно-исследовательский институт Минобороны России", Москва

E-mail: ostr@igic.ras.ru

²Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

нуклеофильном S_{N2} замещении галогена (Х) галогеносоединении RX анионами органических и неорганических реагентов (Nu ⁻) с применением катализа фазового переноса (КФП) краун-эфирами (КЭ) положительный отклик зависит не только от активности вступающих в реакцию реагентов и уходящих групп, природы растворителя, структурного соответствия (СС) КЭ и сопряженного щелочного иона металла M^+ , но и от величины атома X. пространственного Экспериментально подтверждена гипотеза динамического эффекта (ПДЭ) наибольшего тройственного СС величины диаметров (D_i): атома галогена $X(D_x)$, иона металла $M^+(D_{M+})$ и размера полости КЭ (D_{КЭ}) в виде индекса ПДЭ

$$B_{Nu-,RX} = D / \sum [D_i - D]$$

где Nu^- – обнаженный анион, взаимодействующий с RX, D – средняя величина трех D_i частиц: X, M^+ и KЭ, Σ – сумма их положительных разностей. Вкладом в CC являются также меняющиеся величины заряда $\delta < 1$ и D_x в переходном комплексе из пяти частиц на поверхности раздела фаз ($\Pi P\Phi$)

$$\xrightarrow{-C-X} + \underbrace{\begin{pmatrix} M^+ \end{pmatrix} N u^-}_{M^+ N u^-} \left[N u^{-1+\delta} \cdots \underbrace{C}_{I} \cdots X^{-\delta} \rightarrow \cdots \underbrace{\begin{pmatrix} M^+ \end{pmatrix}}_{I} \right] \rightarrow \xrightarrow{-C-N u + \underbrace{\begin{pmatrix} M^+ \end{pmatrix} X^-}_{I}}_{M^+ X^-}$$

Показаны примеры по корреляции расчетного индекса ПДЭ с результатами замещения галогена анионами (выход продукта, скорость реакции и др.) с применением КФП для ПРФ с участием органических растворителей, воды и твердой фазы.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ НУКЛЕАЦИИ ЗОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ α -Al₂O₃(0001)

<u>Шулимович Т.В.</u>, Наслузова О.И., Шор А.М., Наслузов В.А.

ИХХТ CO PAH, Красноярск E-mail: nasluzova@4net.ru

Метолом градиентно-корректированного функционала плотности были рассчитаны внедренные в решетку кластерные адсорбционных комплексов α -Al₂O₃(0001)/Au_n (n=1-6). Рассчитанные энергии связи металлических частиц с поверхностью составляют 0.3 – 1.2 эВ. В комплексах Аи-Аи₃ структура эффективному адсорбированных частиц не препятствует ИΧ взаимодействию с поверхностью и энергия связи субстрат адсорбат пропорциональна числу атомов металла. Адсорбция Аи₄-Аи₆ сопровождается деформацией характерных для газовой фазы плоских структур. Энергии деформации составляют 0.2 – 0.9 эВ. Энергии связи с поверхностью для Au_4 - Au_6 не превышают 1 эВ и уменьшаются с ростом числа частиц. Во всех рассмотренных комплексах значительна энергия деформации субстрата, энергии взаимодействия составляющая до половины деформированных субстрата и адсорбата. Согласно рассмотренным взаимодействие кластеров золота регулярной поверхностью α-Al₂O₃(0001) приводит к небольшому понижению энергий нуклеации.

Работа поддержана грантом № 79 междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН.

СОЗДАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ SiGe/Si МИКРО-И НАНООБОЛОЧЕК

У ° <u>Юкечева Ю.С.¹,</u> **У** Голод С.В.¹, Принц В.Я.¹ Mussler G.², Weber A.², Deckardt E.², Gruetzmacher D.²

¹Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 13, <u>yukecheva@isp.nsc.ru</u>

²Paul-Sherrer Institute, 5232 Villigen, Switzerland

Полупроводниковые оболочки (трубки, кольца, спирали и др.) являются интересными физическими объектами для практического применения в микросистемной технике, а также исследования электронного транспорта на искривленной поверхности. В данной работе сообщается о SiGe/Si трубках и спиралях, полученных методом контролируемого изгиба и сворачивания тонких напряженных пленок, который впервые был предложен в работе [Prinz V.Ya., Seleznev V.A., Gutakovsky A.K. and et al. - Physica E, 2000, 6(1-4), pp. 828-831].

- 1) Созданы модулировано легированные и нелегированные SiGe/Si трубки и спирали с радиусом изгиба *R* от 220 нм до 1мкм, в т.ч. электрически изолированные от подложки. В основе процесса лежит высокая селективность растворимости окислов германия по отношению к окислу кремния.
- 2) Экспериментально продемонстрирована возможность значительного (до 2 раз) локального уменьшения кривизны в системах $SiGe/Si/SiO_2$, что достигнуто экспонированием диоксида кремния электронным пучком. Метод позволяет создавать конусы, периодически модулированные по диаметру трубки-свитки и другие сложные объекты.
- 3) Сформированы микро- и нанооболочки на основе сильно легированные бором p^+ -SiGe/Si (R от 5 нм до 20 мкм) и гибридных (SiGe/Si/Cr и SiGe/Si/Si₃N₄/Cr) напряженных тонких пленок. Разработаны методы направленного сворачивания p^+ -SiGe/Si пленок в оболочки и их сборки в трехмерные конструкции, имеющие заданные размеры, форму и расположение на подложке. Методы основаны на использовании сильной анизотропии травления кристаллографических граней жертвенной подложки кремния.

_

^{° 🕊} стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

Обсуждаются физико-химические процессы, лежащие в основе технологии: селективность травления жертвенных слоев относительно отсоединяемых напряженных пленок, усадка SiO_2 при интенсивном облучении электронами.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА В

ОКСОСУЛЬФАТОВАНАДАТАХ (V) ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ТАЛЛИЯ (I) И АММОНИЯ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И ЯМР ⁵¹V

<u>Бакланова И.В.*</u>, Красильников В.Н.*, Переляева Л.А.*, Лапина О.Б.**

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург E-mail: inna.b@bk.ru

**Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

колебательной спектроскопии ЯМР Методами исследованы оксосульфатованадаты, образующиеся в оксидных системах $M_2O - V_2O_5 - SO_3 - H_2O$ (M = K, Rb, Cs, Tl, NH₄), моделирующих состав активного компонента ваналиевых катализаторов серы. конверсии диоксида Синтезированы оксосульфатованадаты следующих составов: $M_3VO_2(SO_4)_2$ $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2].$ MVO_2SO_4 , $M_4V_2O_3(SO_4)_4$, $MVO(SO_4)$ И Полноту протекания реакций и чистоту продуктов синтеза контролировали с использованием оптического поляризационного микроскопа в проходящем свете, так и рентгенографически. Установлено, что основой структуры этих соединений являются октаэдры VO₆ и группы SO₄, соединенные с атомами ванадия по мостиковому или хелатному типу. В безводных соединениях октаэдры VO_6 включают ОДНУ концевую связь структур расположенную при вершине. Для MVO₂SO₄ и $M_4V_2O_3(SO_4)$ характерно наличие мостиковых связей типа V-O-V. Октаэдры VO_6 в структуре $M[VO_2(SO_4)(H_2O)_2]$ имеют по две концевых связи V-O, расположенных под углом относительно друг друга (сіѕ-конфигурация); две молекулы Н₂О координированы атомом ванадия и одна находится за пределами первой сферы. координационной Согласно спектрам ЯМР оксосульфатованадатов сделан вывод, что ванадий имеет сильно искаженное октаэдрическое кислородное окружение, близкое к таковому в V₂O₅.

Работа выполнена по гранту Президента Российской федерации в поддержку ведущих российских научных школ № НШ-5138.2006.3.

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

Чиркунов А.А.

Институт физической химии и электрохимии РАН, Москва E-mail: argnistx@rambler.ru

Изучено влияние водорастворимых полимеров: лигносульфонатов (ЛC), полиакрилатов, поли-Nвинилпирролидона, полигексаметиленгуанидин фосфата (ПГМГФ) электрохимическое и коррозионное поведение железа в нейтральных водных растворах. Показано, что ЛС и полиакрилаты наиболее эффективны в смеси с 1-гидроксиэтан-1,1-дифосфонатом цинка, что позволяет усилить ингибирование ими парциальных электродных реакций. Особого внимания заслуживает известный биоцид ПГМГФ, который, как показано, обладает и некоторым пассивирующим действием. Эффективность ПГМГФ существенно снижается с ростом температуры, однако на его основе разработан ингибитор, который менее чувствителен к температуре, проявляет более высокую защитную способность, а также позволяет избежать локальной коррозии.

ПОДХОД К СЕЛЕКТИВНОМУ КАТАЛИТИЧЕСКОМУ ВОССТАНОВЛЕНИЮ СВЯЗИ α,β,-НЕНАСЫЩЕННЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И АЛЛИЛЬНЫХ СПИРТОВ ТЕРПЕНОВОГО РЯДА

Королева А.А., Кучин А.В.

Институт химии Коми научного центра Уральского отделения РАН, Сыктывкар E-mail: korolyoya-aa@chemi.komisc.ru

Изучено восстановление непредельных терпеноидов карбонильных α.β.-ненасышенных соединений аллильных спиртов гидридами металлов в присутствии солей переходных металлов. В качестве субстратов-моделей исследовали циклические и алифатические монотерпеноиды. Показано, что восстановительная NaBH₄ система, включающая соли никеля, способствует 1,4 - восстановлению а, в,-ненасыщенных карбонильных соединений в мягких усовиях. Для аллильных полиненасыщенных алифатических спиртов терпенового ряда наблюдается селективное восстановление двойной связи, находящейся в аллильном положении, что может найти практическое применение в синтезе физиологически-активных гомологически долихолов из ИМ родственных растительных полипренолов.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА КРЕМНЕЗЕМЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ Pd(acac)₂

Яцимирский В.К.*, Борисенко Н.В.**, <u>Болдырева О.Ю.*</u>

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

E-mail: ob@univ.kiev.ua

**Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, Украина

Работа посвящена исследованию каталитической активности закрепленного на поверхности высокодисперсного кремнезема (ВДК) ацетилацетоната палладия, приготовленного различными методами. Для получения палладийсодержащих катализаторов использовали методы молекулярного наслаивания (CVD) и метод пропитки носителя (А-300) раствором ацетилацетоната палладия в CCl₄. Содержание металла в образцах составляло 0,03 % масс.

При использовании метода CVD (образец №1) реакцию между $Pd(acac)_2$ и поверхностью ВДК проводили в вакууме при температуре сублимации модификатора (120 °C) и исследовали ее протекание с использованием ИК-спектроскопии. Хемосорбция $Pd(acac)_2$ происходит при участии только одного лиганда по схеме:

$$\equiv$$
Si -OH + Pd(acac)₂ $\rightarrow \equiv$ Si -OH + Pd(acac) + H(acac).

Последующим прокаливанием образца №1 при температуре 500 °C был получен образец № 2 – Pd/SiO₂. При использовании метода пропитки (образец № 3) происходит взаимодействие поверхности SiO₂ с Pd(acac)₂ с образованием водородных связей групп протонами силанольных И π-электронами псевдохроматического ацетилацетонатного лиганда. кольца Каталитическую активность закрепленных поверхности на кремнезема комплексов палладия в реакции окисления водорода молекулярным кислородом изучали в проточном реакторе при атмосферном давлении в избытке кислорода (H₂:O₂ = 1:20) с хроматографическим анализом реакционной смеси. Сравнение каталитической активности образцов показало, что наиболее высокую активность проявляет образец № 1. Температуры полного превращения водорода для образцов № 1, 2, 3 составляют: 80, 124 и 140 °C, соответственно. Для всех образцов в первом цикле катализа наблюдается гистерезис "против часовой стрелки" и активация 202

образцов после обработки их реакционной смесью во время протекания реакции окисления водорода.

На основании полученных данных можно сделать вывод о перспективности использования метода молекулярного наслаивания Pd(acac)₂ для получения активных катализаторов.

ПРИРОДА ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА, СОСТОЯЩИХ ИЗ ТіСІ4, АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ

<u>Калбалиева Э.С.,</u> Азизов А.Г., Исмайлов Э.Г., Алиева Р.В., Аббасов Я.А.

Институт нефтехимических процессов НАНА, Баку, Азербайджан E-mail: ipcp@baku-az.net

Методом спектроскопии ЭПР показано, что смешение компонентов каталитических систем полимеризации этилена. состояших из TiCl₄. алюминий-органических соединений (диэтиллалюминийхлорид, метилалюмоксан) различных стерически затрудненных замещенных фенолов, протекает с образованием парамагнитных комплексов трехвалентного титана. Магнитно-резонансные характеристики (МРХ) и стабильность этих комплексов существенным образом зависят от наличия в системе стерически затрудненных фенолов и их природы. Исследование различных факторов – соотношения каталитической системы (Ti/Al=1:500÷5000), температуры (18-MPX свойства 75°C) И каталитические предположить, что эти парамагнитные комплексы могут выступать в качестве предшественников каталитически активных центров полимеризации олефинов. Определены значения магнитнорезонансных параметров комплексов трехвалентного титана и парамагнитных протекание процессов ИΧ дальнейшего Также были превращения. исследованы закономерности протекания полимеризации этилена на этих комплексах и кинетики полимерных продуктов (ПЭВП) с молекулярномассовым распределением 2,3-90, степенью кристалличности 29-77,3%, температурой плавления 121-134°C в зависимости от состава каталитической системы.

ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ, ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ КОМПЛЕКСОВ Ад И Au, ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ НА SiO₂

Яцимирский В.К., Киндер Т.Д., Болдырева О.Ю., <u>Лесняк В.В.,</u> Трофимчук А.К.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина E-mail: lisnyak@chem.univ.kiev.ua

В настоящей работе изучены каталитическая активность и кинетика реакции окисления H₂ на катализаторах Au/SiO₂ и Ag/SiO₂. Комплексы-прекурсоры были получены функционализацией Silica C-60 ($S_{\text{BET}} = 270 \text{ м}^2/\Gamma$) 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом с последующим взаимодействие 0.86 ммоль/г привитых НЅ-(СН₂)-СН-групп поверхности с солями AuCl₄⁻ и Ag⁺. Содержание металлов в образцах катализаторов составляет 0,2-1,6 % масс. Для получения металлических частин поверхностные металлокомплексы H₂ при 773 К. Согласно данным *µ*-РФС и восстанавливали РЭС-микроскопии показано, что поверхностные агрегаты металлов (толщина ~4 нм), геометрия которых отвечает островковой модели прививки лигандов (островки $d\sim80-250$ нм) к поверхности кремнеземов, состоят из наночастиц с d=3-5 нм. Каталитическую активность образцов, исследовали в установке проточного типа при атмосферном давлении в реакционных смесях с избытком кислорода (1 об.% H₂+20 об.% O₂ в Ar). компонентов реакции проводили хроматографическим методом. Показано, что полученные образцы проявляют высокую каталитическую активность при температурах ниже 400 К, в отличие от массивных металлов, неактивных при низких температурах в данной реакции. Кинетика реакции исследована в температурном интервале 463-503 K (Ag) и 483-533 K (Au) в безградиентном проточном реакторе. Зависимости $r - c(H_2)$ и $r - c(O_2)$ при постоянном содержании второго Согласно компонента. полученным

кинетическим закономерностям реакция окисления H_2 протекает по механизму Или-Ридила:

- 1. $O_2 + Z_1^k \rightarrow ZO_2 \rightarrow 2ZO$,
- 2. $H_2+ZO^k_2 \rightarrow H_2O+Z (H_2+0.5O_2 \rightarrow H_2O)$.

Кинетическое уравнение вида $r=k_1k_2c(\mathrm{O}_2)c(\mathrm{H}_2)/[k_1c(\mathrm{O}_2)+0.5k_2c(\mathrm{H}_2)]$ удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Рассчитанные константы скорости отдельных стадий (k_1, k_2) и значение энергий активаций (E_1, E_2) этих стадий. Величины $k_1 < k_2$, а $E_1 > E_2$, т.е. первая стадия — лимитирующая для данной реакции.

КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДА ТИТАНА(IV) С 2,6-БИС-(ДИФЕНИЛ-ГИДРОКСИМЕТИЛ)-ПИРИДИНОМ – НОВЫЙ ТИП КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

<u>Гагиева С.Ч.*</u>, Сухова Т.А.**, Тускаев В.А.*, Бравая Н.М.**, Белоконь Ю.Н.***, Булычев Б.М.*

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, E-mail: sgagieva@yandex.ru

** Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

*** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

Получены комплексы хлорида титана и циркония(IV) с 2,6-бис - (дифенил-гидроксиметил)-пиридином. Изучены их свойства в гомогенной и гетерогенной полимеризации этилена, в присутствии полиметилалюмоксана. Полученные каталитические системы проявляют высокую каталитическую активность (175-420 кг/моль Ті·ч·атм) и значительную термическую устойчивость (до 70 °C).

В связи с потребностью промышленности в гетерогенных катализаторах, связанной существенным облегчением проведения технологических операций, гетерогенизации (иммобилизации) на различной природы. При изучении полимеризации этилена с участием комплекса полученного нами комплекса, иммобилизованного на нитрид бора, полисорб-1 и каталитическая активность составляла графит 417 кг/моль Ті·ч·атм., соответственно. Было показано, что при температурах полимеризации 25-60 °C иммобилизаты проявляют достаточно стабильное каталитическое действие. Все образцы полиэтилена, полученные на изучаемых каталитических системах,

имеют высокие значения температуры плавления (141-143 °C), что свидетельствует об отсутствии разветвлений в макромолекулах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант РФФИ № 06-03-33038-а, 06-03-08172-офи и № 05-03-32771-а).

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ Со-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО

Олексенко Л.П., Яцимирский В.К., Луценко Л.В.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украин E-mail: larisa lutsenko@ukr.net

Интерес к изучению систем с низким содержанием 3*d*-металов является актуальным для экологически важных каталитических реакций. В нашей работе изучены активность в реакции окисления СО Со-содержащих катализаторов на основе SiO₂, Al₂O₃, цеолитов ZSM-5, ERI, а также особенности формирования активных центров, состояние катионов кобальта. 1,2%Со-катализаторы получали методом пропитки раствором $Co(NO_3)_2$, затем их восстанавливали в токе H_2 в течение 1 ч при 300 – 350 °С. Методом РФЭС исследовано состояние и характер распределения кобальта в поверхностном слое Со-содержащих катализаторов. Установлено, что наименее активная система (Co-ERI) содержит изолированные катионы кобальта, наиболее активная (Co-ZSM-5) кластеры катионов кобальта в более низкой степени окисления $(Co^{\delta+})$, системы с промежуточной активностью $(Co-Al_2O_3)$ и Co-SiO₂) имеют в своём составе как изолированные катионы, так и кластеры катионов Со⁸⁺. Методом ТПВ показано, что повышению активности нанесенных катализаторов соответствует увеличение катионов кобальта, восстанавливающихся при низких температурах (до 400 °C).

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИРОДА МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФОСФИНА (РН₃) ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ

У°Скрипов Н.И.

Иркутский государственный университет, (Иркутск) E-mail: belykh@chem.isu.ru

физико-химических Совокупностью методов исследования ³¹P-. ¹Н-спектроскопия, ЯМР электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ) изучено формирование, природа активности и свойства наноразмерных палладиевых катализаторов гидрирования на основе Pd(acac), и фосфина (PH₃). Установлено, что формирование катализатора под действием молекулярного водорода приводит к образованию наночастиц (8-10 нм), состоящих из фосфидов палладия различного состава Pd_5P_2) кластеров Pd(0). По $Pd_{4} P$ И промотирующего эффекта РН3 не только не уступает, но и значительно превосходит ранее изученные палладиевые гидрирования органическими фосфинами. катализаторы c Основной причиной промотирующего эффекта фосфина при низких отношениях P/Pd является повышение дисперсности катализатора.

210

^{° 🕊} стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ХЕКА С МАЛОРЕАКЦИОННОСПОСОБНЫМИ АРИЛИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

УСмирнов В.В.*, Шмидт А.Ф.**, Кёлер К.***

*Иркутский государственный технический университет, Иркутск
**Иркутский государственный университет, Иркутск
**** Технический университет г. Мюнхен, Германия
E-mail: vlsmirnov@mail.ru

Реакция Хека (I) является удобным методом одностадийного получения замещённых алкенов.

Основной проблемой сдерживающей более широкое реакции Хека применение промышленности является реакционная способность ней недостаточная доступных хлорпроизводных ароматического ряда. В результате проведенных исследований механизма реакции арилирования удалось создать высокоэффективные каталитические системы с гомогенными и гетерогенными катализаторами для активации в реакции Хека доступных арилхлоридов. Предложенные каталитические системы позволяют проводить реакцию в мягких условиях и достигать количественных выходов продуктов реакции.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проект № 05-03-32222)

211

[°] У стипендиат МБНФ им К.И. Замараева

ПРИРОДА ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ВОДЫ И СПИРТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ Pd(acac)₂ И LiAlH₄

Титова Ю.Ю., Кусовская Е.Е.

Иркутский государственный университет, Иркутск E-mail: fkschmidt@chem.isu.ru

Изучено формирование, природа активности причина активирующего действия воды свойства палладиевых на основе Pd(acac)₂ катализаторов гидрирования на И LiAlH₄. Совокупностью физико-химических методов исследования (ЯМР 27 Al, 7 Li, УФ спектроскопия, РФА) показано, что взаимодействие исходных компонентов включает ряд стадий: восстановление тетрагидроалюминатом Pd(acac)₂ лития; каталитическое разложение образующегося алана на элементы; редокс-процесс между алюминием и Pd(acac)₂ и образование твердого раствора Показано, что резкое повышение каталитической системы Pd(acac)₂ - LiAlH₄ в гидрировании при хранении раствора восстановителя в инертной атмосфере связано с частичным гидролизом LiAlH₄ и уменьшением доли ингибитора оптимальные условия формирования Найдены установлена природа модифицирующего действия спиртов при синтезе катализатора на основе Pd(acac)₂ и LiAlH₄.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКА ФТОРОПЛАСТА КАТИОННЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф., Шангареева О.В.

Институт мерзлотоведения СО РАН, Якутск E-mail: fedoseev@mpi.ysn.ru

Для изготовления изделий из полимерных материалов с хорошими эксплуатационными свойствами в полимерную матрицу лобавляют различные органические или неорганические наполнители. Эффективность добавок должна быть обусловлена поверхностей сродством частиц основного материала Фторопласт наполнителя. тэжом быть использован как наполнитель, например, при приготовлении резиновых смесей и может быть основой полимерных композиционных материалов, улучшение эксплуатационных свойств которых наблюдается при внесении добавок неорганических веществ.

Повышение сродства фторопласта к другим материалам при приготовлении композиционных смесей разного поверхности модифицировании возможно при его частиц молекулами красителей метиленового голубого и родамина 6Ж, обладающих пространной поляризуемой сопряженной системой осуществляется Модификацирование электронов. растворов. Адсорбционные адсорбции ИЗ характеристики названных красителей приведены в работе [1].

1. Шангареева О. В., Федосеева В. И., Федосеев Н. Ф. Определение удельной поверхности порошка фторопласта ФОРУМ методом адсорбции красителей из растворов. // Коллоид. журн. — 2006. - № 5. С.711-713.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МОНИТОРИНГ СИНТЕЗА НОВЫХ ЛАНТАНИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГАЛОИДИРОВАНИЯ ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ

Булгаков Р.Г., Карамзина Д.С., Кулешов С.П.

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, Уфа E-mail: ink@anrb.ru

Методами фотолюминесценции (ФЛ) и т-метрии изучена реакция получения новых лантанидных комплексов $LnCl_3\cdot 3H_2O\cdot 3(RO)_mAl(OH)Cl_{2-m}$ (**Кат-Ln**), и обнаружена **Кат-Ln** в дегалоидировании каталитическая активность галогензамещенных дигалогенциклопропанов И ароматических углеводородов. **Кат-Ln** в виде геля получены взаимодействием $LnCl_3:6H_2O$ (Ln = Ce, Nd, Eu, Tb, Ho) (1) с алкоксидами (RO)_n $AlCl_{3-n}(R)$ = Et, i-Bu; n = 1-3) в органических растворителях. Состав **Кат-Ln** установлен методами ИК -, УФ-видимой спектроскопии, РСА-РФА, ТГ-ДТА. В результате атаки алкоксидом кристаллизационной воды 1 образуется ROH и (RO)₂AlOH, гидроксильный атом кислорода которого образует прочную связь с Ln³⁺. В результате частичной дегидратации Ln^{3+} время жизни τ Tb^{3+*} увеличивается от 425 мкс (в 1) до 900 мкс (в Кат-Ln). Спектры ФЛ Кат-Ln, обусловленные f-f переходами ${}^5D_4 - {}^7F_6$, ${}^5D_4 - {}^7F_5$, ${}^5D_4 - {}^7F_4$ и величина τ Tb^{3+*} не зависят от природы растворителя, молекулы которого не входят в первую координационную сферу Ln^{3+} .

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНИДНЫХ СИСТЕМ ЦИГЛЕРА-НАТТА: Tb $(AA)_3$ H_2O - Et_3Al и $Tb(AA)_3$ H_2O - Et_2AlCl

Булгаков Р.Г., Карамзина Д.С., Кулешов С.П., Вафин Р.Р.

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа E-mail: ink@anrb.ru

Известен катализатор полимеризации диенов Ln(AA)₃H₂O-Et₃Al-Et₂AlCl. Для упрощения исследования этой системы, люминесцентными методами (т-метрия и фотолюминесценция (ФЛ)), были изучены более простые системы: Tb(AA)₃H₂O-Et₃Al и Tb(AA)₃H₂O-Et₂AlCl. При взаимодействии $Tb(AA)_3$: H_2O с Et_3Al в толуоле $(Al / Tb \ge 2)$, образуются EtH, алюмоксан $(Et_2Al)_2O$ и $[Tb(AA)_3]_2$ который с $(Et_2Al)_2O$ образуют комплекс $Tb(AA)_3$ $(Et_2Al)_2O$ (1). В результате этого время жизни (τ) Тр^{3+*} уменьшается с 740 мкс (в Тb(AA)₃·H₂O) до 120 мкс (в 1). Интенсивность Φ Л Tb^{3+} снижается, без изменения положения максимумов при 491, 545,548, 584 нм. Реакция $Tb(AA)_3$: H_2O с Et_2AlCl в толуоле (Al/Tb ≥ 2.5) сопровождается образованием слабо флюоресцирующего осадка (λ_{max} = 491, 546 и 584 нм: $\tau \text{ Tb}^{3+*} = 100 \text{ мкс.}$), соответствующего брутто-формуле Tb₃Al₂C₁₆O₆H₃₁Cl₈ **(2)**. Комплекс проявил каталитическую активность при получении 2,3- диалкилхинолинов (выход 80%) в реакции анилина с алифатическими альдегидами.

АНАЛИЗ ОБЛАСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ СН₄-O₂-H₂O-ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ ИХ КОНВЕРСИИ В ВОЛНЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ (ФГ)

<u>Костенко С.С.</u>, Карнаух А.А., Полианчик Е.В., Иванова А.Н., Манелис Г.Б.

Институт Проблем Химической физики РАН, Черноголовка E-mail: kostsv@icp.ac.ru

Рассматривается развитый нами подход, позволяющий учитывать детальную кинетику в задачах моделирования горения топливных смесей, используемый в данном случае для создания расчетной модели конверсии богатых смесей метана с кислородом и водяным паром в спутной волне ФГ, обеспечивающей энергосберегающий эффект. Для подбора исходных параметров нестационарной задачи этот подход предусматривает исследование условий вхождения системы в область цепного воспламенения, а также ее перехода непосредственно во фронт волны горения при соответственно меняющихся условиях в реакторе. Информацию о существовании и положении границ области воспламенения в широком диапазоне внешних параметров реагирующей системы мы получаем, используя развитый ранее метод анализа структуры взаимодействий в заданной детальной схеме процесса с выделением в ней критических В результате макрокинетические характеристики процесса могут быть представлены как явные функции параметров Новые результаты расчетов обсуждаются имеющихся данных по закономерностям рассматриваемого процесса.

Работа поддержана в рамках проекта №6025 Программы Президиума РАН по физико-химическим исследованиям «Новые подходы к химии топлив и электроэнергетике».

N-АЛЛЕНИЛАЗОЛЫ В ДИЗАЙНЕ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Татаринова И.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А.

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск, E-mail: inna@irioch.irk.ru

Полимерные металлокомплесные соединения перспективны для использования в качестве катализаторов некоторых органических реакций. Поли-N-алленилазолы представляют неограниченные возможности для создания таких катализаторов.

Новые полимеры N-алленилпиразола, N-алленилтриазола, N-алленил-2-метилимидазола синтезированы в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты. Полимеризация идет как по 1,2-, так и по 2,3-положениям алленильной группы с образованием растворимых макромолекул с полисопряженными блоками в основной цепи и экзометиленовыми группами в боковой пепи.

Нерастворимые металлополимерные комплексы легко и эффективно получены при смешивании спиртовых растворов полимеров N-алленилпиразола, N-алленилтриазола, N-алленил-2-метилимидазола с растворами хлоридов металлов (Co, Ni, Cd). Строение комплексов установлено сравнительным анализом свободных и координационносвязанных полимеров методом ИК-спектроскопии.

На примере поли-N-алленилпиразола изучено присоединение алкантиолов. В результате данной реакции в макромолекуле появляется новый координационный центр, обеспечивающий дополнительные возможности для дизайна металлокомплексных катализаторов.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОЙ МИГРАЦИИ ИОНОВ ТОЛУОЛА В МЕМБРАНЕ НА ПОЛИМЕРНОЙ ОСНОВЕ

Кибальникова О.В.

Саратовский государственный технический университет, mihan@info.sgu.ru

Известно, что первой стадией каталитического процесса является хемосорбция исходных веществ. Согласно представлениям, развиваемым в рамках электронной теории катализа, решающую роль в адсорбции с образованием химической связи играет электронное строение твердого тела и адсорбирующихся на нем частиц.

Изучены физико-химические и электрохимические параметры на хроматографе «Кристалл-2000М» с пламенно-ионизационным детектором. Исследована колонка длиной 1 M, диаметром 3 мм, в качестве адсорбента используется 10% тринитрилпропан на цветохроме, фр. 0,14-0,25 мм. Расчет адсорбционных параметров проводили по уравнению Фрумкина при температурах в диапазоне 90-190°С. Предполагалось, что при аттракционного взаимодействия (a>0)располагаются горизонтально, a при a<0 - вертикально. размер площадки, Принималось, что занимаемой адсорбированной молекулой при плоской ориентации 0,5 нм2 и вертикальной ориентации 0,2 нм². Образование растворов влияет электропроводность высокомолекулярных на органических

Константу скорости поверхностных реакций можно выразить уравнением:

$$k = \chi(\frac{k_B T}{h}) \exp(\frac{\Delta S^{\neq}}{R}) \exp(-\frac{\Delta H^{\neq}}{RT})$$

где к $_{\rm b}$ постоянная Больцмана, постоянная Планка, χ - трансмиссионный коэффициент, ΔS^{\neq} и ΔH^{\neq} - энтропия и энтальпия переходного комплекса.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ НИТРОХЛОРБЕНЗОЛОВ

Лопаткин Е.В., Лефедова О.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, lev@niik.ru

Жидкофазная каталитическая гидрогенизация представляет собой основу современных конкурентоспособных высокоэффективных экологически безопасных технологий тонкого органического синтеза: органических полупродуктов и красителей, фармацевтических субстанций и пр.

Известно, что при восстановлении нитрохлорбензолов имеет место процесс дегалоидирования, который приводит к снижению технико-экономических показателей и загрязнению целевого продукта.

Наиболее селективным катализатором для процессов гидрогенизации нитрохлорбензолов является Ir/C. Но из-за дефицитности катализаторы этого типа не нашли широкого применения. В работе использовался катализатор никель Ренея, менее селективный, но более доступный.

Было изучено влияние состава растворителя пропанол-2-вода с содержанием спирта 0,0-1,0 м.д. на закономерности процесса восстановления и дегалоидирования. Начальные скорости реакции зависят от состава растворителя и проходят через минимум при содержании спирта 0,4 об.д.

Увеличение содержания спирта уменьшает степень дегалоидирования продукта, особенно сильно в процессе восстановления при низких температурах. Переходя от водного к спиртовому растворителю при температуре 338 К степень дегалоидирования уменьшается в два раза, тогда как при температуре 274 К — в двадцать пять раз.

В работе было изучено влияние кислотности среды на параметры процесса восстановления о-нитрохлорбензола. Кислотность изменяли путем введения в растворитель перед началом опыта заданного количества уксусной кислоты с содержанием основного продукта 99,9% вес.

СД-45

Степень дегалоидирования уменьшается при увеличении кислотности в 1,5 раза при температуре 338 К и в четыре раза при температуре 274 К. При этой температуре и концентрации кислоты 0,3 об.д. в растворителе она составляет 1% вес. Дальнейшее увеличение кислотности не влияет на степень дегалоидирования, однако приводит к растворению катализатора.

Полученные результаты позволяют утверждать, что скорость и селективность реакций гидрогенизации в значительной степени определяется природой и составом растворителя – второго компонента жидкофазных каталитических систем. Растворитель оказывает влияние на параметры практически всех стадий процесса результате В сольватационных каталитического взаимодействий в растворе и поверхностном слое, конкурирующей адсорбции на активных центрах поверхности катализатора, изменения закономерностей активации реагирующих веществ. Установлено, что целенаправленным подбором растворителя можно достичь тех же параметров активности и селективности гидрогенизации на скелетных никелевых катализаторах, что и при применении дефицитных катализаторов сложного состава.

Список участников

Алексеева Татьяна Николаевна

ООО «НПК «Алвиго-КС»

ул. Пивоваров, 5

93400 Северодонецк, Луганская обл.

Телефон: 06452 93677 **Факс:** 06452 93628

E-mail: ovsienko@alvigo.lg.ua

Арзуманов Сергей Суренович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Факс:** 383 330 8056

E-mail: arzumanov@catalysis.ru

Арымбаева Аида Турусбековна

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН пр. Академика Лаврентьева, 3

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 339 1349 **Факс:** 383 339 1349 **E-mail:** Arymbaeva@mail.ru

Асаченко Екатерина Валерьевна

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Воробьевы Горы, 1, стр.3 119992 Москва

Телефон: 495 939 2054 **Факс:** 495 939 3570

E-mail: asachenko@phys.chem.msu.ru

Бакланова Инна Викторовна

Институт химии твердого тела УрО РАН

ул. Первомайская, 91 620041 Екатеринбург **Телефон:** 343 362 3387 **Факс:** 343 374 4495 **E-mail:** inna.b@bk.ru

Бокарев Дмитрий Алексеевич

Московская государственная академия

тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова пр. Вернадского, 86 119571 Москва

Телефон: 495 246 4823 **Факс:** 495 246 4823 **E-mail:** bokarev d@mail.ru

Болдырева Ольга Юрьевна

Киевский Национальный университет

им. Тараса Шевченко ул. Владимирская, 64

01033 Киев

Телефон: +38 (044) 239 3293 **Факс:** +38 (044) 258 1241 **E-mail:** ob@univ.kiev.ua

Бреева Надежда Владимировна

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

Миусская пл., 9 125480 Москва

Телефон: 495 486 6938 **E-mail:** n_breeva@mail.ru

Брыляков Константин Петрович

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 6877 **Факс:** 383 330 8056

E-mail: bryliako@catalysis.ru

Бусурин Сергей Михайлович

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

ул. Институтская, 8 142432 Черноголовка **Телефон:** 49652 46382 **E-mail:** busurin@ism.ac.ru

Бухтияров Валерий Иванович

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск Телефон: 383 330 6771 Факс: 383 330 8056 E-mail: vib@catalysis.ru

Ведягин Алексей Анатольевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 339 7435 **Факс:** 383 330 8056

E-mail: vedyagin@catalysis.ru

Весеповская Жанна Вячеспавовна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 332 6448 Факс: 383 330 8056

E-mail: veselovskava@gmail.com

Вильданова Рушана Фларидовна

Институт нефтехимии и катализа РАН

пр. Октября.141 450075 Уфа

Телефон: 347 231 2750 Факс: 347 231 2750 E-mail: lmk@anrb.ru

Вологдин Николай Владимирович

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

ул. Вавилова. 28 119991 Москва

Телефон: 495 135 9337 E-mail: nvologdin@ineos.ac.ru

Гагиева Светлана Черменовна

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова Ленинские горы, стр.1

119992 Москва

Телефон: 495 135 0059 Факс: 495 135 5085 E-mail: sgagieva@yandex.ru

Галицкий Александр Анатольевич

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН. ОАО НЗХК пр. Академика Лаврентьева, 3

630090 Новосибирск Факс: 383 339 4489 E-mail: galizky@che.nsk.su

Галкин Петр Сергеевич

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН пр. Академика Лаврентьева, 3

630090 Новосибирск E-mail: predein@che.nsk.su

Галяутдинова Регина Римовна

Институт нефтехимии и катализа РАН

пр. Октября, 141 450075 Уфа

Телефон: 3472 31 2750 Факс: 3472 31 2750 E-mail: greg-79@mail.ru

Глазнев Иван Сергеевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 9573 Факс: 383 330 9573

E-mail: glaznev@catalysis.ru

Голенков Евгений Олегович

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН пр. Академика Лаврентьева. 3

630090 Новосибирск

E-mail: egolenkov@gorodok.net

Грайфер Екатерина Дмитриевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева. 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 7458 Факс: 383 330 7336

E-mail: catherine.graifer@gmail.com

Грудцин Сергей Михайлович

Ивановский государственный химико-

технологический университет

пр. Ф. Энгельса. 7 153000 Иваново

Телефон: 4932 32 7410 Факс: 4932 32 7410

E-mail: grudtsin@kodeks37.ru

Губанова Наталья Васильевна

ООО «НПК «Алвиго-КС» **ул.** Пивоваров. 5

93400 Северодонецк, Луганская обл.

Телефон: 06452 93677 Факс: 06452 93628

E-mail: ovsienko@alvigo.lg.ua

Даминев Рустем Рифович

Уфимский государственный нефтяной

технический университет

пр. Октября, 2

453118 Стерлитамак **Телефон:** 3473 24 2582 Факс: 3473 24 2408

E-mail: rrdaminev@rambler.ru

Джикия Ольга Владимировна

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

ул. Нефтезаводская, 54

644040 Омск

Телефон: 3812 67 3334 **Факс:** 3812 64 6156

E-mail: dzhikiya@ihcp1.oscsbras.ru

Докучиц Евгений Владимирович

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 9109 **Факс:** 383 330 8056

E-mail: dawnstyle@gmail.com

Дребущак Ирина Валерьевна

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН пр. Академика Лаврентьева, 3

630090 Новосибирск *E-mail:* dairdre@gmail.com

Дробаха Григорий Сергеевич

Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН

ул. Озерная, 48 119361 Москва

Телефон: 495 430 0022 **Факс:** 495 437 9893 **E-mail:** greg_flash@mail.ru

Дьяконов Владимир Анатольевич

Институт нефтехимии и катализа РАН

пр. Октября, 141 450075 Уфа

Телефон: 347 231 2750 **Факс:** 347 231 2750

E-mail: DyakonovVA@rambler.ru

Егорова Екатерина Владимировна

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова пр. Вернадского, 86 117571 Москва

Телефон: 495 246 4823 **Факс:** 495 434 8711

E-mail: nhsigt@unesco.mitht.rssi.ru

Живонитко Владимир Валерьевич

Институт «Международный Томографический Центр» СО РАН

ул. Институтская, За 630090 Новосибирск **Телефон:** 383 333 3561 **Факс:** 383 333 1399

E-mail: v zhivonitko@tomo.nsc.ru

Запетова Наталья Вячеславовна

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Ленинские горы, д.1, стр.9

119992 Москва

Телефон: 495 939 3278 **Факс:** 495 939 4575

E-mail: n_zaletova@mail.ru

Захарчук Нина Федоровна

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

Телефон: 383 339 1965 **Факс:** 383 339 4489 **E-mail:** nzak@che.nsk.su

Зубенко Дмитрий Павлович

Институт «Международный Томографический Центр» СО РАН

ул. Институтская, 3а 630090 Новосибирск Телефон: 383 333 3425 Факс: 383 333 1399 E-mail: dz@tomo.nsc.ru

Ивашкина Епена Никопаевна

Томский политехнический университет пр. Ленина, 30

634050 Томск

Телефон: 3822 56 3443 **Факс:** 3822 56 3435

E-mail: MikhaylovaEN@yandex.ru

Ильин Александр Александрович

Ивановский государственный химикотехнологический университет

пр. Ф. Энгельса, 7 4932 Иваново

Телефон: 4932 32 7410 **Е-mail:** ilyin@isuct.ru

Ищенко Аркадий Владимирович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5 630090 Новосибирск

Телефон: 383 336 1768 **Факс:** 383 330 8056 **E-mail:** viz@catalysis.ru

Казаков Дмитрий Александрович

Пермский государственный технический

университет

Комсомольский проспект, 29а

614600 Пермь

Телефон: 342 239 1511 **E-mail:** kazakovbiotech@mail.ru

Калбалиева Эльнара Сохбет

Институт нефтехимических процессов Академии наук Азербайджана

пр. Ходжалы, 30

AZ 1025 Баку

Телефон: +99412 490 2476 **Факс:** +99412 490 3520 **E-mail:** alreyhan@yahoo.com

Карамзина Диана Сергеевна

Институт нефтехимии и катализа

пр. Октября, 141 450075 Уфа

Телефон: 3472 31 2750 **Факс:** 3472 31 2750 **E-mail:** ink@anrb.ru

Карасёва Мария Сергеевна

Институт горючих ископаемых

Ленинский пр., 29 119991 Москва

Телефон: 495 955 4577 **E-mail:** my-crucian@mail.ru

Кардаш Татьяна Юрьевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5 630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 6300 Факс: 383 330 8056 E-mail: kardashtat@mail.ru

Карнаух Анна Ароновна

Институт проблем химической физики

PAH

ул. Академика Семенова, 1 142432 Черноголовка E-mail: karnau@icp.ac.ru

Качина Анна

Лаппеенрантаский технологический

университет

Скиннариланкату, 34 53850 Лаппеенранта **Телефон:** +358 5 621 2151 **Факс:** +358 5 621 2350 **E-mail:** Anna.Kachina@lut.fi

Кель Оксана Викторовна

Новосибирский государственный

университет ул. Пирогова, 2 630090 Новосибирск **Телефон:** 383 333 2385 **Факс:** 383 330 7350

E-mail: kel@ns.kinetics.nsc.ru

Кибальникова Ольга Викторовна

Саратовский государственный технический университет ул. Политехническая, 77

410054 Саратов

E-mail: mihan@info.sgu.ru

Ким Ольга Клементьевна

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

пр. Кунаева, 142 050010 Алматы

Телефон: 8 3272 91 67 90 **Факс:** 8 3272 91 57 22 **E-mail:** kimolya82@mail.ru

Князев Алексей Сергеевич

Томский государственный университет пр. Ленина, 36

634050 Томск

Телефон: 3822 42 0386 **Факс:** 3822 52 9585 **E-mail:** kas854@mail.ru

Ковалев Евгений Викторович

Институт Катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5 630090 Новосибирск

630090 Новосиоирск **Телефон:** 383 234 3679 **Факс:** 383 234 3056

E-mail: kovalev@catalysis.ru

Ковтунов Кирилл Викторович

Институт «Международный

Томографический Центр» СО РАН

ул. Институтская, За 630090 Новосибирск **Телефон:** 383 333 3561 **Факс:** 383 333 1399

E-mail: kovtunov@tomo.nsc.ru

Кожевников Иван Вячеславович

Новосибирский государственный университет, Новосибирский институт

органической химии

пр. Академика Лаврентьева, 9

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 7544 **E-mail:** Kiv333@gorodok.net

Козлов Сергей Александрович

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

ул. Вавилова, 28 119991 Москва

Телефон: 495 135 9253 **Факс:** 495 135 5085

E-mail: chudesa-2005@inbox.ru

Козлова Екатерина Александровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5 630090 Новосибирск

озооэо новосиоирск **Телефон:** 383 333 1617 **Факс:** 383 333 1617

E-mail: kozlova@catalysis.nsk.su

Колчин Дмитрий Владимирович

ООО «Научно-исследовательская организация «Сибур-Томскнефтехим» (ООО «НИОСТ»)

Кузовлевский тракт, 2, стр.202

634067 Томск

Телефон: 3822 73 1893 **Факс:** 3822 73 2332 **E-mail:** rai@tpce.tomsk.ru

Колько Вера Павловна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 6300 **Факс:** 383 330 8056

E-mail: kolkovera@gorodok.net

Комаров Юрий Михайлович

Ивановский государственный химикотехнологический университет

пр. Ф. Энгельса, 7 153000 Иваново *E-mail:* ilyin@isuct.ru

Корниевская Валерия Сергеевна

Институт химической кинетики и горения СО РАН ул. Институтская, 3 630090 Новосибирск

Телефон: 383 333 2947 **Факс:** 383 330 7350

E-mail: rybina@kinetics.nsc.ru

Королева Алла Альбертовна

Институт химии КНЦ УрО РАН ул. Первомайская 48

167982 Сыктывкар **Телефон:** 8212 21 9916 **Факс:** 8212 21 8477

E-mail: korolyova-aa@chemi.komisc.ru

Костенко Светлана Сергеевна

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

ул. Институтская, 8 142432 Черноголовка *E-mail:* kostsv@icp.ac.ru

Кочнев Андрей Иванович

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,

пр. Академика Лаврентьева, 9

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 9524 **Факс:** 383 330 9524

E-mail: kochnev@academ.org

Краев Юрий Львович

ОАО «Всероссийский научноисследовательский институт нефтехимических процессов» Железнодорожный пр., 40 192148 Санкт-Петербург Телефон: 812 560 6791

Факс: 812 560 5674 **E-mail:** kraev3000@mail.ru

Кремнев Дмитрий Валерьевич

Санкт-Петербургский государственный

технологический институт (Технический университет) Московский пр., 26 190013 Санкт-Петербург Телефон: 812 495 7567

Е-mail: aslob@ton.net.ru

Кузнецов Николай Юрьевич

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

ул. Вавилова, 28 119991 Москва

Телефон: 495 135 0446 **Е-mail:** nkuznff@ineos.ac.ru

Лалетина Светлана Сергеевна

Институт химии и химической технологии СО РАН пр. К. Маркса, 42 660049 Красноярск

Телефон: 391 223 9319 **Факс:** 391 223 8658

E-mail: shkulepo@rambler.ru

Ларичев Юрий Васильевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева. 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 339 7286 Факс: 383 330 8056

E-mail: larichev@catalysis.ru

Левченко Людмила Михайловна

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

Телефон: 383 339 1965 Факс: 383 339 4489 E-mail: luda@che.nsk.su

Лесняк Владислав Владиславович

Национальный университет им. Тараса Шевченко vл. Владимирская. 64

01033 Киев

Телефон: +38 044 258 1241 Факс: +38 044 258 1241

E-mail: lisnyak@chem.univ.kiev.ua

Лопаткин Евгений Васильевич

ОАО «НИИК» пр. Победы. 22А 606000 Дзержинск **Телефон:** 8313 266849 E-mail: lev@niik.ru

Луценко Лариса Викторовна

Национальный университет им. Тараса Шевченко ул. Владимирская, 60 01033 Киев

Телефон: +38 044 239 3228 Факс: +38 044 239 3358 E-mail: larisa lutsenko@ukr.net

Лысиков Антон Игоревич

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева. 5 630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 9573 Факс: 383 330 9573 E-mail: lyanig@gmail.com

Лысова Анна Александровна

Институт «Международный Томографический Центр» СО РАН vл. Институтская. 3a

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 333 3561 Факс: 383 333 1399 E-mail: lvsova@tomo.nsc.ru

Мазов Илья Николаевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5 630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 8765 Факс: 383 330 8056

E-mail: mazov@catalysis.nsk.su

Малинская Марина Юрьевна

Санкт-Петербургский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН пр. Добролюбова, 14

197198 Санкт-Петербург

Телефон: 812 498 0890, 812 323 0557 Факс: 812 323 0557

E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu

Маракаев Станислав Тимирович

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров ул. Ивана Черных, 4 198095 Санкт-Петербург

E-mail: kraev3000@mail.ru

Матвеев Андрей Викторович

Институт катализа им. Г.К. Борескова CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5 630090 Новосибирск **Телефон:** 383 239 7315

Факс: 383 330 8056

E-mail: matveev@catalysis.ru

Махоткина Ольга Андреевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5 630090 Новосибирск

Телефон: 383 333 1617 Факс: 383 30 8056

E-mail: Selena olya@mail.ru

Мингалеев Вадим Закирович

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН пр. Октября, 71

450054 Уфа

E-mail: mingaleevvz@rambler.ru

Митькин Валентин Николаевич

Институт неорганической химии

им. А.В. Николаева СО РАН, ОАО НЗХК

пр. Академика Лаврентьева, 3 630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 8568 **Факс:** 383 339 4489 **E-mail:** mit@che.nsk.su

Мишаков Илья Владимирович

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 339 7435 **Факс:** 383 330 8056

E-mail: mishakov@catalysis.ru

Мищенко Алексей Владимирович

Санкт-Петербургский государственный

технологический институт (Технический университет) Московский пр., 26 190013 Санкт-Петербург Телефон: 812 495 7567 E-mail: aslob@ton.net.ru

Мороз Элла Михайловна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5 630090 Новосибирск

Телефон: 383 234 1300 **Факс:** 383 234 3056

E-mail: emoroz@catalysis.nsk.su

Надеев Александр Николаевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 6300 **Факс:** 383 330 8056 **E-mail:** nadeev@catalysis.ru

Налибаева Арайлым Муратовна

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

пр. Кунаева, 142 050 010 Алматы

Телефон: 8 3272 93 97 33 **Факс:** 8 3272 91 57 22 **E-mail:** aray77@mail.ru

Напалков Александр Сергеевич

Сызранский нефтеперерабатывающий

завод

446029 Сызрань

Телефон: 846 490 8163 **Факс:** 846 242 3580

E-mail: NapalkovAS@snpz.ru

Нестерова Елена Геннадьевна

Институт биохимической физики

им. Н.М. Эмануэля РАН

ул. Косыгина, 4 117977 Москва

Телефон: 495 993 97479

E-mail: Kliodance2006@yandex.ru

Новиков Валентин Владимирович

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН

ул. Вавилова, 28 119991 Москва

Телефон: 495 135 9859 **E-mail:** novikov84@gmail.com

Нугуманов Тимур Римович

Институт органической химии Уфимского научного центра РАН

пр. Октября, 71 450054 Уфа

Телефон: 374 235 5400 **E-mail:** murinov@anrb.ru

Нуждин Алексей Леонидович

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 6877 **Факс:** 383 330 8056 **E-mail:** anuzhdin@mail.ru

Овсиенко Ольга Леонидовна

ООО «НПК «Алвиго-КС»

ул. Пивоваров. 5

93400 Северодонецк, Луганская обл.

Телефон: 06452 93677 **Факс:** 06452 93628

E-mail: ovsienko@alvigo.lg.ua

Окунев Алексей Григоревич

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 334 4573 **Факс:** 383 334 3056

E-mail: okunev@catalysis.nsk.su

Пахаруков Илья Юрьевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 8956 **Факс:** 383 330 8056 **E-mail:** pilia@gorodok.net

Поздняков Иван Павлович

Институт химической кинетики и горения СО РАН

ул. Институтская, 3 630090 Новосибирск **Телефон:** 383 333 2385 **Факс:** 383 330 7350

E-mail: pozdnyak@ns.kinetics.nsc.ru

Предеин Александр Юрьевич

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

Телефон: 383 330 8568 **Факс:** 383 330 8568

E-mail: predein@che.nsk.su

Пыряев Павел Андреевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Академика Лаврентьева, 5 630090 Новосибирск

Телефон: 383 339 7353 **Факс:** 383 330 8056

E-mail: pyrjaev@fir.catalysis.ru

Резинских Зоя Геннадьевна

Уральский государственный лесотехнический университет Сибирский тракт, 37

620100 Екатеринбург **Телефон:** 343 262 9708 **E-mail:** biosphera@usfeu.ru; family@k66.ru

Рослый Александр Юрьевич

ОАО «Магнитогорский металлургический комбинат» ул. Кирова. 93

455002 Магнитогорск **Телефон:** 3519 24 2617 **Факс:** 3519 24 2617 **E-mail:** rosly@mmk.ru

Саенко Екатерина Владимировна

Пермский государственный технический

университет

Комсомольский пр., 29

614600 Пермь

Телефон: 342 239 1511 **Факс:** 342 239 1511

E-mail: vvv@purec.pstu.ac.ru; saenko@purec.pstu.ac.ru

Саметова Анна Александровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 339 7315 **Факс:** 383 330 8056 **E-mail:** annasam@ngs.ru

Семиколенов Сергей Владимирович

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Факс:** 383 330 8056

E-mail: sersem@catalvsis.nsk.su

Скрипов Никита Игоревич

Иркутский государственный университет

пр. К. Маркса, 1 664003 Иркутск

Телефон: 3952 42 5438 **E-mail:** belykh@chem.isu.ru

Скрябина Ольга Николаевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 6681 **Факс:** 383 330 8056

E-mail: olgaskryabina@mail.ru

Смирнов Владимир Владимирович

Иркутский государственный технический

университет ул. К. Маркса, 1 664003 Иркутск

Телефон: 395 242 6856 **E-mail:** vlsmirnov@mail.ru

Снытникова Ольга Александровна

Институт «Международный

Томографический Центр» СО РАН ул. Институтская, За

630090 Новосибирск Телефон: 3832 30 3136 Факс: 3832 33 1399 E-mail: koa@tomo.nsc.ru

Старовойтова Елена Владимировна

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

vл. Гурьянова. 2. корп.3

109388 Москва

Телефон: 495 330 1365 E-mail: starovovtova@mail.ru

Степанов Александр Григорьевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева. 5 630090 Новосибирск **Телефон:** 383 339 7350

Факс: 383 330 8056

E-mail: stepanov@catalysis.ru

Сычева Галина Александровна

Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН пр. Одоевского, 24/2 199155 Санкт-Петербург **Телефон:** 812 328 0702

Факс: 812 328 2241

E-mail: Sycheva galina@mail.ru

Татаринова Инна Валерьевна

Иркутский Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

ул. Фаворского. 1 664033 Иркутск

Телефон: 3952 42 5931 Факс: 3952 41 9346

E-mail: morozova@irioch.irk.ru

Титова Юлия Юрьевна

Иркутский государственный университет

пр. К. Маркса, 1 664003 Иркутск

Телефон: 3952 42 54 38 E-mail: fkschmidt@chem.isu.ru

Трубицына Татьяна Андреевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 6877 Факс: 383 330 8056

E-mail: tta@catalysis.nsk.su

Туктаров Айрат Рамилевич

Институт нефтехимии и катализа РАН

пр. Октября, 141 450075 Уфа

Телефон: 347 231 2750 Факс: 347 231 2750 E-mail: airat 1@mail.ru

Усольцева Анна Николаевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева. 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 8765 Факс: 383 330 8056

E-mail: ann@catalvsis.nsk.su

Фролова Лариса Леонидовна

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

vл. Первомайская, 48 167982 Сыктывкар **Тепефон:** 8212 21 8477

E-mail: frolova-ll@chemi.komisc.ru

Чернега Мария Леонидовна

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН

ул. Институтская, 8 142432 Черноголовка **Телефон:** 4965 24 6382 Факс: 4959 62 8025

E-mail: chernega@ism.ac.ru

Черняк Михаил Юрьевич

Институт химии и химической

технологии СО РАН Академгородок 660036 Красноярск **Телефон:** 3912 49 4897

Факс: 3912 43 9342 E-mail: chernvak@icct.ru

Чиркунов Александр Александрович

Институт физической химии и

электрохимии РАН Ленинский проспект. 31 119991 Москва

Телефон: 495 334 9555 E-mail: argnistx@rambler.ru

Чукичева Ирина Юрьевна

Институт химии Коми научный центр

Уральского отделения наук ул. Первомайская, 48 167982 Сыктывкар **Телефон:** 8212 21 9916 Факс: 8212 21 8477

E-mail: chukicheva-iy@chemi.komisc.ru

Шамилов Назим Тельман

Бакинский государственный

университет

ул. 3. Халилова, 29 994 Баку

Телефон: +0124 39 09 53 *E-mail:* shamilov@bakinter.net

Шангареева Оксана Викторовна

Институт мерзлотоведения СО РАН ул. Мерзлотная, 36

677010 Якутск

Телефон: 4112 33 4841 **Факс:** 4112 33 4476

E-mail: fedoseev@mpi.ysn.ru

Швыков Роман Владимирович

ФГУП «25 ГосНИИ Минобороны России»

Молодогвардейская ул, 10

121467 Москва

Телефон: 495 149 2668 **Факс:** 495 149 2668 **E-mail:** ostr@igic.ras.ru

Шевцова Оксана Николаевна

Институт химии твердого тела и

механохимии СО РАН ул. Кутателадзе, 18 630128 Новосибирск Телефон: 383 217 0402 E-mail: shevtsova@solid.nsc.ru

Шерин Петр Сергеевич

Институт «Международный Томографический Центр» СО РАН ул. Институтская, За 630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 3136 **Факс:** 383 333 1399 **E-mail:** sherin@tomo.nsc.ru

Шефер Кристина Ивановна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5 630090 Новосибирск

Телефон: 383 330 6300 **E-mail:** tenth@gorodok.net

Штерцер Наталья Владимировна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 330 9109 **Факс:** 383 330 8056 **E-mail:** nat@catalysis.ru

Шулимович Татьяна Викторовна

Институт химии и химической технологии СО РАН пр. К. Маркса, 42

660049 Красноярск **Телефон:** 3912 23 9319 **Факс:** 3912 23 8658

E-mail: nasluzova@4net.ru; tatyanaizkrk@yandex.ru

Шуткин Андрей Сергеевич

ОАО НИИ «Ярсинтез» пр. Октября, 88 150040 Ярославль **Телефон:** 4852 27 5690

Телефон: 4852 27 5690 **Факс:** 4852 25 3415 **E-mail:** postprof@mail.ru

Юкечева Юлия Сергеевна

Институт физики полупроводников

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 13 630090 Новосибирск

630090 Новосибирск **Телефон:** 383 333 0699 **E-mail:** yukecheva@isp.nsc.ru

Якименко Оксана Алексеевна

ЗАО «Донау Лаб Москва» Звенигородское шоссе, 5

123022 Москва

Телефон: 495 256 2640 **Факс:** 495 256 3293 **E-mail:** oksa@donaulab.com

Яковлева Ирина Сергеевна

Институт катализа им. Г.К. Борескова

CO PAH

пр. Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск **Факс:** 383 330 8056 **E-mail:** irga@catalysis.ru

Авторский указатель*

Алексеева Татьяна Николаевна	105	Карнаух Анна Ароновна	154 , 216
Арзуманов Сергей Суренович	161	Кардаш Татьяна Юрьевна	173
Арымбаева Аида Турусбековна	21	Качина Анна	96
Асаченко Екатерина Валерьевна	106	Кель Оксана Викторовна	97
Бакланова Инна Викторовна	199	Ким Ольга Клементьевна	156
Бокарев Дмитрий Алексеевич	162	Кибальникова Ольга Викторовна	218
Болдырева Ольга Юрьевна	202	Князев Алексей Сергеевич	111
Бреева Надежда Владимировна	113	Ковалев Евгений Викторович	116
Брыляков Константин Петрович	93 , 144	Ковтунов Кирилл Викторович	118
Бусурин Сергей Михайлович	163 , 194	Кожевников Иван Вячеславович	120
Бухтияров Валерий Иванович	14 , 37, 61	Козлов Сергей Александрович	121
Ведягин Алексей Анатольевич	164 , 185	Козлова Екатерина Александровна	98
Веселовская Жанна Вячеславовна	166	Колько Вера Павловна	99
Вильданова Рушана Фларидовна		Комаров Юрий Михайлович	83
Вологдин Николай Владимирович	146	Корниевская Валерия Сергеевна	174
Гагиева Светлана Черменовна	207	Королева Алла Альбертовна	201
Галицкий Александр Анатольевич	167, 169,	Костенко Светлана Сергеевна	216
190	101, 100,	Кочнев Андрей Иванович	177 , 181
Галкин Петр Сергеевич	125, 128,	Краев Юрий Львович	64, 179
132, 167, 169, 190	, , , , , ,	Кремнев Дмитрий Валерьевич	100
Галяутдинова Регина Римовна	107	Кузнецов Николай Юрьевич	151
Глазнев Иван Сергеевич	24	Лалетина Светлана Сергеевна	180
Голенков Евгений Олегович	124	Ларичев Юрий Васильевич	61
Грайфер Екатерина Дмитриевна	28	Левченко Людмила Михайловна	12 , 169
Грудцин Сергей Михайлович	87, 90	Лесняк Владислав Владиславович	205
Губанова Наталья Васильевна	108	Лопаткин Евгений Васильевич	219
Даминев Рустем Рифович	148	Луценко Лариса Викторовна	209
Джикия Ольга Владимировна	171	Лысиков Антон Игоревич	31
Докучиц Евгений Владимирович	44	Лысова Анна Александровна	101
Дребущак Ирина Валерьевна	59	Мазов Илья Николаевич	140
Дробаха Григорий Сергеевич	67	Малинская Марина Юрьевна	177, 181
Дьяконов Владимир Анатольевич	48	Маракаев Станислав Тимирович	64
Егорова Екатерина Владимировна	110 , 162	Матвеев Андрей Викторович	122
Живонитко Владимир Валерьевич	95	Махоткина Ольга Андреевна	127
Залетова Наталья Вячеславовна	77	Мингалеев Вадим Закирович	183
Захарчук Нина Федоровна	125	Митькин Валентин Николаевич	12, 125,
Зубенко Дмитрий Павлович	142	128, 132, 167, 169, 190	
Ивашкина Елена Николаевна	51	Мишаков Илья Владимирович	164, 185
Ильин Александр Александрович	74	Мищенко Алексей Владимирович	103
Ищенко Аркадий Владимирович	172	Мороз Элла Михайловна	10 , 61,
Казаков Дмитрий Александрович	153	99, 114	
Калбалиева Эльнара Сохбет	204	Надеев Александр Николаевич	85, 115
Карамзина Диана Сергеевна	214, 215	Налибаева Арайлым Муратовна	152
Карасёва Мария Сергеевна	80	Напалков Александр Сергеевич	187

Нестерова Елена Геннадьевна	70	Татаринова Инна Валерьевна	217
Новиков Валентин Владимирович	34	Титова Юлия Юрьевна	212
Нугуманов Тимур Римович	57	Трубицына Татьяна Андреевна	145
Нуждин Алексей Леонидович	144	Туктаров Айрат Рамилевич	54
Овсиенко Ольга Леонидовна	108	Усольцева Анна Николаевна	137
Окунев Алексей Григоревич	16 , 31	Фролова Лариса Леонидовна	193
Пахаруков Илья Юрьевич	188	Чернега Мария Леонидовна	163, 194
Поздняков Иван Павлович	131	Черняк Михаил Юрьевич	112
Предеин Александр Юрьевич	125, 128,	Чиркунов Александр Александрович	200
132, 167, 169, 190		Чукичева Ирина Юрьевна	150
Пыряев Павел Андреевич	37	Шамилов Назим Тельман	149
Резинских Зоя Геннадьевна	134	Шангареева Оксана Викторовна	213
Рослый Александр Юрьевич	130	Швыков Роман Владимирович	195
Саенко Екатерина Владимировна	135	Шевцова Оксана Николаевна	138
Саметова Анна Александровна	123	Шерин Петр Сергеевич	104
Семиколенов Сергей Владимирович	39	Шефер Кристина Ивановна	114
Скрипов Никита Игоревич	210	Штерцер Наталья Владимировна	42
Скрябина Ольга Николаевна	136	Шулимович Татьяна Викторовна	196
Смирнов Владимир Владимирович	211	Шуткин Андрей Сергеевич	176
Снытникова Ольга Александровна	104	Юкечева Юлия Сергеевна	197
Старовойтова Елена Владимировна	192	Яковлева Ирина Сергеевна	85, 115,
Степанов Александр Григорьевич	9 , 161	139	
Сычева Галина Александровна	157		

^{*}В авторский указатель из числа соавторов включены только участники конференции

СОДЕРЖАНИЕ

Пленарные доклады

ПЛ-1 Степанов А.Г.	
IN SITU ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ В ГЕТЕРОГЕННОМ	
КАТАЛИЗЕ	.9
ПЛ-2 Мороз Э.М.	
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ	
НАНОМАТЕРИАЛОВ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИМ	
МЕТОДОМ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ	
ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ1	0
ПЛ-3 <u>Левченко Л.М.</u> , Митькин В.Н.	
НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ УГЛЕРОД-	
УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТРИІ	Į
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ	
ДЛЯ СОРБЦИОННЫХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ	
ТЕХНОЛОГИЙ1	2
ПЛ-4 Бухтияров В.И.	
РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КАТАЛИЗЕ НАНЕСЕННЫМИ	
НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ	4
ПЛ-5 Окунев А.Г.	
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ И	
ЭНЕРГОУСТАНОВКИ НА ИХ ОСНОВЕ	6
Конкурс У.М.Н.И.К.	
УМН-1 Арымбаева А.Т.	
ФИЗИКОХИМИЯ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА В	
МИЦЕЛЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ	21
УМН-2 Глазнев И.С., Аристов Ю.И.	
ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ПОГЛОЩЕНИЯ ВОДЫ В	
СИСТЕМЕ «ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ, ДИСПЕРГИРОВАННЫЙ В	3
НАНОПОРАХ»	
УМН-3 Грайфер Е.Д., Генцлер А.Г., Нецкина О.В., Комова О.В.	
Тайбан Е.С., Липатникова И.Л., Симагина В.И.	•
ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА АДСОРБЦИОННО-	
КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ	
ТОКСИЧНЫХ ХЛОРАРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ2	28

УМН-4	<u>Лысиков А.И.</u> , Трухан С.Н., Окунев А.Г.
PA3P	АБОТКА АДСОРБЦИОННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО
СПО	СОБА ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ДЛЯ ПИТАНИЯ
НИЗЬ	СОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ 31
УМН-5	Новиков В.В., Волошин Я.З.
СИСТ	ГЕМЫ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ
ВОДО	ОРОДА, ИСКУССТВЕННОГО ФОТОСИНТЕЗА И
	ИБИТОРЫ ПРОТЕАЗЫ ВИЧ НА ОСНОВЕ КЛЕТОЧНЫХ
КОМ	ПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА34
УМН-6	Пыряев П.А., Мороз Б.Л., Зайцева Н.А., Молчанов В.В.,
Бухті	яров В.И.
HAH	ОДИСПЕРСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ Au/Al ₂ O ₃ И
	ИБУНИТ: АКТИВНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ В
ГИДЕ	РИРОВАНИИ БУТАДИЕНА-1,337
УМН-7	Семиколенов С.В., Дубков К.А., Иванов Д.П.,
	ская Л.Г., Мацько М.А., Бабушкин Д.Э., Панов Г.И.
	УЧЕНИЕ ЖИДКИХ ПОЛИКЕТОНОВ ПУТЕМ
	ОКСИДИРОВАНИЯ КАУЧУКОВ ЗАКИСЬЮ
A3O1	`A39
УМН-8	<u>Штерцер Н.В.,</u> Хасин А.А., Сопова Е.В.,
	ашенцева Г.Н., Юрьева Т.М.
	НИЕ СТРУКТУРЫ ПРЕДШЕСТВЕННИКА НА
	АЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АКТИВНОГО
	ПОНЕНТА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ
KATA	АЛИЗАТОРОВ
УМН-9	<u>Докучиц Е.В.</u> , Бученко Н.А., Сопова Е.В.,
	н А.А., Юрьева Т.М.
	ОКОЭФФЕКТИВНЫЙ КАТАЛИЗАТОР
,	ПОЧТИТЕЛЬНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МОНООКСИДА
	ЕРОДА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕМ ГАЗЕ44
	<u>Дьяконов В.А.,</u> Хафизова Л.О., Гилязев Р.Р.,
	гимов А.Г., Джемилев У.М.
	СТРУИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ И
	АЛЛООРГАНИЧЕСКИХ МАКРОЦИКЛОВ48
	<u>Ивашкина Е.Н.,</u> Юрьев Е.М., Фалеев С.А., Ясюкевич О.М.
	ЮЛОГИЧЕСКИЕ МОДЕЛИРУЮЩИЕ СИСТЕМЫ
	ЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО
СЫРІ	51

УМН-12 Туктаров А.Р., Ахметов А.Р., Ибрагимов А.Г.,			
Джемилев У.М.			
СЕЛЕКТИВНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ			
КЛАСТЕРОВ С УЧАСТИЕМ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ			
КАТАЛИЗАТОРОВ54			
УМН-13 Нугуманов Т.Р., Иванов С.П., Муринов Ю.И.			
КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ИОНАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ			
ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ			
5 – ГИДРОКСИ – 6 – МЕТИЛУРАЦИЛА МОЛЕКУЛЯРНЫМ			
КИСЛОРОДОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ57			
УМН-14 Дребущак И.В., Габуда С.П., Козлова С.Г., Болдырева Е.В.			
ПРОТОННАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ В			
КРИСТАЛЛАХ АМИНОКИСЛОТ ПО ДАННЫМ ¹ Н ЯМР59			
УМН-15 Ларичев Ю.В., Мороз Б.Л., Мороз Э.М., Зайковский В.И.,			
Черепанова С.В., Зюзин Д.А., Кривенцов В.В., Бухтияров В.И.			
ВЛИЯНИЕ ЩЕЛОЧНОГО ПРОМОТОРА НА СТРУКТУРУ			
ЧАСТИЦ РУТЕНИЯ в Ru-Cs ⁺ КАТАЛИЗАТОРАХ61			
УМН-16 де Векки А.В., Краев Ю.Л., Маракаев С.Т.			
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА НА			
ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯХ –			
НАНОСТРУКТУРАХ КЕГГИНА64			
УМН-17 Дробаха Г.С., Дробаха Е.А., Солнцев К.А.			
РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРНЫХ			
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ			
МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ АВТОТРАНСПОРТА И			
РЕАЛИЗАЦИЯ НОВОГО СПОСОБА ИХ ПОЛУЧЕНИЯ67			
УМН-18 Андриасян Ю.О., Нестерова Е.Г., Попов А.А., Корнев А.Е.			
НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ СВОЙСТВ РЕЗИН НА			
ОСНОВЕ СОВМЕЩЕННЫХ СИСТЕМ ХЛОРСОДЕРЖАЩИХ			
ЭПДК и СКИ-370			
УМН-19 <u>Ильин А.А.,</u> Курочкин В.Ю., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.			
MEXAHOХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРА В			
АКТИВНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ ДЛЯ			
СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕСИИ СО74			
УМН-20 Залетова Н.В., Туракулова А.О., Бурова М.В.,			
Савилов С.В., Лунин В.В.			
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ПИРОЛИЗ ДРЕВЕСНЫХ ОПИЛОК77			

УМН-21 <u>Карасёва М.С.,</u> Передерий М.А., Цодиков М.В.	
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА	
УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ ДЛЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО	
РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА	80
УМН-22 Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.	
СИНТЕЗ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ С	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ В УСЛОВИЯХ	
МЕХАНОХИМИИ	83
УМН-23 Надеев А.Н., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н.,	05
Яковлева И.С., Исупова Л.А.	
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РЕНТГЕНОВСКИЕ	
ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ ФАЗОВОЙ СТАБИЛЬНОСТИ	х
ПЕРОВСКИТОПОДБНЫХ ОКСИДОВ La ³⁺ _{1-x} Me ²⁺ _x FeO _{3-δ}	1
$(Me^{2+} = Sr, Ba)$	0.5
	00
УМН-24 Грудцин С.М., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П.	
РЕГУЛИРОВАНИЕ ФОРМОВОЧНЫХ СВОЙСТВ СИСТЕМ	0.5
НА ОСНОВЕ ГЛИНОЗЕМА	81
УМН-25 Грудцин С.М., Прокофьев В.Ю., Ильин А.П.	
ИССЛЕДОВАНИЕ СТАДИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ	
НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОЧНОЙ СОТОВОЙ	
СТРУКТУРЫ	90

Устные доклады	
УД-1 Брыляков К.П., Нуждин А.Л., Талзи Е.П.	
АСИММЕТРИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ТИОЭФИРОВ НА	
САЛЕНОВЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА И РАЗДЕЛЕНИЕ	
ХИРАЛЬНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ С ПОМОЩЬЮ	
СТЕРЕОСЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ	93
УД-2 Живонитко В.В., Коптюг И.В.	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОТОКА РЕАГЕНТОВ НА	
ДИНАМИКУ РАСПРОСТРАНИЕНИЯ	
ХИМИЧЕСКИХ ВОЛН	95
УД-3 Качина А.В., Прейс С.В., Каллас Ю.И.)
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТИЛАМИНА	
В ВОДНОЙ И ГАЗОВОЙ ФАЗАХ	06
	90
УД-4 Кель О.В.	
ФОТОХИМИЯ ТРИОКСАЛАТА ЖЕЛЕЗА(III) В ВОДНЫХ	
PACTBOPAX	97
236	

УД-	-5 <u>Козлова Е.А.,</u> Воронцов А.В.
	ФОТ <mark>ОКАТАЛИТИ</mark> ЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ
	ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ДИМЕТИЛМЕТИЛФОСФОНАТА98
, ,	-6 <u>Колько В.П.,</u> Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Кривенцов В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ НА ЕГО ОСНОВЕ
УД-	
	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ
	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА И СВОЙСТВ
	КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ100
УД-	
	ЯМР ТОМОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ
	КАТАЛИЗАТОРОВ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ
	ПРОЦЕССОВ
УД-	
	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В
	ТЕПЛОНОСИТЕЛЯХ АЭС103
	-10 Шерин П.С., Снытникова О.А., Центалович Ю.П.
	ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАБЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ
	ИОНИЗАЦИИ И КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ
	МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСНОГО ФОТОЛИЗА104
	-11 Алексеева Т.Н., Павлий Л.В., Михальчи В.Л.,
, ,	Овсиенко О.Л.
	ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРОВ
	ГИДРООЧИСТКИ105
УД-	-12 Асаченко Е.В., Ордомский В.В., Гурьев Ю.В., Иванова И.И.
	КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ КОКСООБРАЗОВАНИЯ В
	ПРОЦЕССЕ АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАНА НА
	Zn-COДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ MFI ПО ДАННЫМ
	ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА <i>IN SITU</i> И
	ИК-СПЕКТРОСКОПИИ106
, ,	-13 Григорьева Н.Г., <u>Галяутдинова Р.Р.,</u> Кутепов Б.И.,
	Джемилев У.М., Восмериков А.В.
	ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ α-МЕТИЛСТИРОЛА НА
	ЦЕОЛИТАХ ZSM-5107

УД-14 Губанова Н.В., Овсиенко О.Л.
ТЕСТИРОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ
К КАПЕЛЬНОЙ ВЛАГЕ108
УД-15 Вильданова Р.Ф., Парфенова Л.В., Габдрахманов В.З.,
Берестова Т.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М.
НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ РЕАГЕНТ [Ср₂ZrH₂·ClAlEt₂]₂ ДЛЯ
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ И КЕТОНОВ 109
УД-16 Егорова Е.В.
ПРЕВРАЩЕНИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СПИРТОВ В
ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ
НОСИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ110
УД-17 Князев А.С., Магаев О.В., Федотова М.П.,
Богданчикова Н.Е., Водянкина О.В., Курина Л.Н.
НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ПРОЦЕССА
СИНТЕЗА ГЛИОКСАЛЯ 111
УД-18 Черняк М.Ю.
КИСЛОТНО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
УГЛЕВОДОВ ПРИ УМЕРЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ.
КАТАЛИЗ ГИДРОСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ112
УД-19 Бреева Н.В., Жаворонкова К.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СО С
ПОВЕРХНОСТЬЮ ОКСИДА ЦЕРИЯ МЕТОДОМ
ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА
УД-20 Шефер К.И., Мороз Э.М., Харина И.В.
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ ИСХОДНЫХ И
ГИДРАТИРОВАННЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ГИББСИТА114
УД-21 <u>Надеев А.Н.,</u> Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Яковлева И.С., Исупова Л.А.
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ УСЛОВИЙ
СТАБИЛЬНОСТИ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА
ОСНОВЕ ФЕРРИТА ЛАНТАНА
УД-22 Ковалев Е.В., Матвеев А.В., Елохин В.И.
МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО В
РЕЖИМЕ АВТОКОЛЕБАНИЙ НА НАНОЧАСТИЦАХ
ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО116

УД-23 Ковтунов К.В., Коптюг И.В.	
УСТАНОВЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ	
ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	
НАД НАНЕСЁННЫМИ Rh(I) КАТАЛИЗАТОРАМИ11	8
УД-24 Кожевников И.В.	
ПРЕВРАЩЕНИЕ МОНОТЕРПЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ	
В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ СПИРТАХ: КИНЕТИКА РЕАКЦИ	Й
ТЕРМОЛИЗА И ГИДРАТАЦИИ12	0.
УД-25 <u>Козлов С.А.</u> , Коновалов А.Н., Корниенко А.Г.,	
Перегудов А.С., Вележева В.С.	
НОВАЯ КАТАЛИЗИРУЕМАЯ КИСЛОТАМИ ЛЬЮИСА	
МОДИФИКАЦИЯ РЕАКЦИИ НЕНИЦЕСКУ12	.1
УД-26 <u>Матвеев А.В.,</u> Елохин В.И., Городецкий В.В.	
ОСОБЕННОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ	
СО НА ПАЛЛАДИИ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ12	:2
УД-27 Саметова А.А.	
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО	
КАТАЛИЗА НА Pd И Rh B РЕАКЦИЯХ С УЧАСТИЕМ	
МОЛЕКУЛ СО, СпНт12	.3
УД-28 Голенков Е.О.	
ВОДОРОДНАЯ СВЯЗЬ И ПРОТОННЫЙ ПЕРЕНОС	
В КЛАСТЕРНЫХ СОЕДИНЕНИЯХ Мо и Re12	4
УД-29 Захарчук Н.Ф., Митькин В.Н., Галкин П.С., Предеин А.Ю.	
НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ В ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКОЙ	
ХИМИИ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОКОМПОЗИТНЫХ	
ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-	
ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ12	.5
УД-30 <u>Махоткина О.А.</u> , Кузнецова Е.В.	
ПЕРЕДОВЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ	
ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ	
СОЕДИНЕНИЙ12	.7
УД-31 Митькин В.Н., Галицкий А.А., Предеин А.Ю.	
НОВЕЙШИЕ НАПРАВЛЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ В	
СИНТЕЗЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ И	
ПРИЛОЖЕНИЯХ, ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ	
НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ХИМИЧЕСКИМ	_
УГЛЕРОДНЫМ ТОКОСЪЕМОМ (КОНТАКТОМ)12	28

КОНТРОЛЬ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ КЛАУСА В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ 130 УД-33 Поздняков И.П.
·
VII 22 — Получиот И II
ФЕМТОХИМИЯ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(III) С
СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ131
УД-34 <u>Предеин А.Ю.,</u> Галкин П.С., Митькин В.Н.
НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ЭЛЕКТРОДЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ
"УГЛЕРОД – ФТОРПОЛИМЕР – ПЛАТИНОВЫЙ МЕТАЛЛ"
И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В АМПЕРОМЕТРИЧЕСКИХ
ДАТЧИКАХ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА И КИСЛОРОДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ132
, ,
УД-35 <u>Резинских З.Г.,</u> Шилоносова О.В., Горбатенко Ю.А., Первова И.Г., Липунов И.Н.
СТРОЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ
БЕНЗТИАЗОЛИЛФОРМАЗАНАТОВ КОБАЛЬТА (II) И
ЖЕЛЕЗА (II)
УД-36 Саенко Е.В., Леонтьева Г.В., Вольхин В.В.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СОРБЕНТА СО
СТРУКТУРОЙ ТИПА ШПИНЕЛИ, СЕЛЕКТИВНОГО К
ИОНАМ ЛИТИЯ
УД-37 Скрябина О.Н., Яшник С.А., Кузнецов В.В.
СОСТАВ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
АЛЮМОМЕДНОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ
ДО ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ СИНТЕЗ-ГАЗОМ 136
УД-38 <u>Усольцева А.Н.</u> , Кузнецов В.Л.
СОЗДАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК
УД-39 Шевцова О.Н., Бек Р.Ю., Зелинский А.Г.
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ СУЛЬФИД-ИОНОВ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОРАСТВОРЕНИЯ И
ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ ЗОЛОТА В ТИОКАРБАМИДНЫХ
PACTBOPAX
УД-40 <u>Яковлева И.С.,</u> Исупова Л. А., Рогов В.А.
РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ

УД-41 <u>Мазов И.Н.,</u> Кузнецов В.Л.
КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МАССИВОВ НИТЕВИДНЫХ
КРИСТАЛЛОВ SiC140
УД-42 <u>Зубенко Д.П.</u> , Кирилюк И.А., Рощупкина Г.И.,
Журко И.Ф., Марк С., Багрянская Е.Г.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
ИМИДАЗОЛИНОВЫХ И ИМИДАЗОЛИДИНОВЫХ
НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ В КАЧЕСТВЕ
МЕДИАТОРОВ КОНТРОЛИРУЕМОЙ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ142
УД-43 <u>Нуждин А.Л.,</u> Дыбцев Д.Н., Брыляков К.П., Талзи Е.П.
РАЗДЕЛЕНИЕ ОПТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СУЛЬФОКСИДОВ
С ПОМОЩЬЮ ЭНАНТИОСЕЛЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ НА
ГОМОХИРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ
КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРАХ
УД-44 Трубицына Т.А., Максимов Г.М., Максимовская Р.И.,
Головин А.В., Холдеева О.А. ТИТАН- И ЦИРКОНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ
ПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТЫ КАК МОЛЕКУЛЯРНЫЕ
МОДЕЛИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПРИРОДЫ АКТИВНОСТИ
Ті, Zr-КАТАЛИЗАТОРОВ145
УД-45 Вологдин Н.В., Гусев О.В., Кальсин А.М.,
Клаудио Бианкини, Вернер Оберхаузер
КАРБОНИЛИРОВАНИЕ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ В ВОДНЫХ
СРЕДАХ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КОМПЛЕКСАМИ
ПАЛЛАДИЯ(II) с 1,1'-БИС(ФОСФИНО)ФЕРРОЦЕНАМИ146
УД-46 Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С.,
Бахонина Е.И., Кусакин И.А.
ОСОБЕННОСТИ ПРОВЕДЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННО-
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В
ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ148
УД-47 Мамедов С.Э, Ахмедов Э.И, Шамилов Н.Т,
Керимли Ф.Ш, Исмаилова С.Б, Махмудова Н.И
ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ И ФОСФОРА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТА ZSM-5149

УД-48 <u>Чукичева И.Ю.,</u> Тимушева И.В., Кучин А.В.
РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПУТЕЙ СИНТЕЗА
ТЕРПЕНОФЕНОЛОВ
УД-49 Кузнецов Н.Ю.
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В СИНТЕЗЕ
ВЕЩЕСТВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ151
УД-50 Гильмундинов Ш.А., Налибаева А.М., Сасыкова Л.Р.,
Досумов К.
НАНЕСЕННЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛАТИНОВЫЕ
КАТАЛИЗАТОРЫ, ПРОМОТИРОВАННЫЕ
КАРБОКСИЛАТАМИ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ
ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ
УД-51 Казаков Д.А., Вольхин В.В.
КИНЕТИКА БИОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ
МЕТАНА В ГЕТЕРОГЕННОЙ СИСТЕМЕ
ГАЗ-ЖИДКОСТЬ-КЛЕТКА
УД-52 Карнаух А.А., Аллаяров С.Р., Кисперт Л.Д.,
Диксон Д.А., Фернандез Р., Трашер Ж.С.
К ВОПРОСУ ОБ ОПТИМИЗАЦИИ СИНТЕЗА И
МОДИФИКАЦИИ ФТОРСОДЕРЖАЩИХ
СОЕДИНЕНИЙ
УД-53 Ким О.К., Закарина Н.А., Волкова Л.Д.,
Комашко Л.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ
СЕРОВОДОРОДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ
МИКРОСКОПИИИ
УД-54 Сычева Г.А., Воробьева Е.С.
ВЛИЯНИЕ ПУЗЫРЬКОВОЙ СТРУКТУРЫ НА
ПАРАМЕТРЫ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ В
СТЕКЛЕ 26Li ₂ O-74SiO ₂
Стендовые доклады
СД-1 Арзуманов С.С., Степанов А.Г., Габриенко А.А.
КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНА НА ЦЕОЛИТЕ Zn-BEA МЕТОДОМ
IN SITU ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

СД-2 <u>Бокарев Д.А.,</u> Егорова Е.В.
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛОВ И
СПЛАВОВ В ПРОЦЕССЕ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТЯНЫХ
ФРАКЦИЙ162
СД-3 <u>Бусурин С.М.,</u> Морозов Ю.Г., Кузнецов М.В., Чернега М.Л. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВаО2 и Fe В РЕЖИМЕ ГОРЕНИЯ 163
СД-4 Ведягин А.А., Мишаков И.В., Масельская Е.В.,
Низовский А.И.
ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРА
VOx/MgO НА ЕГО СТРУКТУРУ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА164
СД-5 Веселовская Ж.В.
КОМПОЗИТНЫЕ СОРБЕНТЫ АММИАКА ТИПА «СОЛЬ В
ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ» ДЛЯ ЗАДАЧ СОРБЦИОННОГО
ОХЛАЖДЕНИЯ166
СД-6 Галицкий А.А., Предеин А.Ю., Митькин В.Н., Галкин П.С.
ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗРАБОТКИ ПЛЕНОЧНЫХ ТЕРМОПАР
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОД-ФТОРУГЛЕРОДНЫХ
НАНОКОМПОЗИТОВ
СД-7 Галицкий А.А., Предеин А.Ю., Митькин В.Н., Левченко Л.М.,
Шубин Ю.В., Шелудякова Л.А., Галкин П.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА УГЛЕРОД-
ФТОРУГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ МЕТОДАМИ
КОЛЕБАТЕАЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ, ЯМР, XPS И
РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ
СД-8 Джикия О.В., Белый А.С., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д.
ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ НА АКТИВНОСТЬ И
СЕЛЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ
СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА171
СД-9 Ищенко А.В., Зайковский В.И., Садыков В.А.
ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ С
КОМБИНИРОВАННЫМИ СТРУКТУРАМИ ТИПА
ПЕРОВСКИТА И ФЛЮОРИТА172

СД-10 Кардаш Т.Ю., Бондарева В. М., Шмаков А. Н., Плясова Л.М
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ №МоО и
VNbMoO СОЕДИНЕНИЙ СТРУКТУРНОГО
ТИПА Мо ₅ О ₁₄
СД-11 Корниевская В.С., Круппа А.И., Лешина Т.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИЦЕЛЛ ГЛИЦИРИЗИНОВОЙ
КИСЛОТЫ (ГК) НА СОЛЮБИЛИЗИРОВАННЫЕ
МОЛЕКУЛЫ МЕТОДАМИ ЯМР И ХПЯ174
СД-12 Котельников Г.Р., Титов В.И., Шуткин А.С., Беспалов В.П.
РАЗРАБОТКА НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ
ПРОПИЛЕНА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ПРОПАНА В
КИПЯЩЕМ СЛОЕ
СД-13 Кочнев А.И., Малинская М.Ю.
СИНТЕЗ НОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА (IV) НА ОСНОВЕ
N-(3-R1-5-R2-САЛИЦИЛ)АЛЬДИМИНОВ177
СД-14 Краев Ю.Л., де Векки А.В.
ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНА С ₆₀ КАК НАНОСТРУКТУРЫ НА
НАПРАВЛЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ н-ГЕКСАНА НА Pt/Al ₂ O ₃
КАТАЛИЗАТОРЕ
СД-15 Лалетина С.С., Шор Е.А., Шор А.М., Наслузов В.А.
МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ КАТИОНА
ДИКАРБОНИЛА РОДИЯ (I) НА ЦЕОЛИТЕ НУ 180
СД-16 Малинская М.Ю., Кочнев А.И.
УПРАВЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИМИ ОСОБЕННОСТЯМИ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА ЗА СЧЕТ ИЗМЕНЕНИЯ
СТРУКТУРЫ ЛИГАНДОВ БИС(ФЕНОКСИ-ИМИННЫХ)
КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА
СД-17 Мингалеев В.З., Захаров В.П., Глухов Е.А., Монаков Ю.Б.
ВЛИЯНИЕ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТУРБУЛИЗАЦИИ
РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ НА МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИБУТАДИЕНА
СД-18 Мишаков И.В., Ведягин А.А., Стрельцов И.А.,
Шаршавина В.М., Буянов Р.А.
РАЗРАБОТКА ОСНОВ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА
НАНОУГЛЕРОДНЫХ НИТЕЙ С ЗАДАННЫМ
МОЛЕКУЛЯРНЫМ УСТРОЙСТВОМ

СД-19 Пимерзин А.А., Напалков А.С., Напалков А.С.
ИЗУЧЕНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ Н-ПЕНТАНА, Н-ГЕКСАНА,
Н-ГЕПТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ
СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ187
СД-20 Пахаруков И.Ю., Бобров Н.Н., Бекк И.Э., Пармон В.Н
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ РАЗЛОЖЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА,
И ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА188
СД-21 Предеин А.Ю., Галицкий А.А., Митькин В.Н., <u>Галкин П.С.</u>
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ УГЛЕРОД-
ФТОРУГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ И
РЕЗИСТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ190
СД-22 Старовойтова Е.В., Лебедева Н.А., Веселый С.С.,
Андреев Н.Н.
ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ
В БЕТОНЕ СОЛЯМИ ЗАМЕЩЕННЫХ
БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ192
СД-23 Фролова Л.Л., Попов А.В., Рубцова С.А., Кучин А.В.
ОКИСЛЕНИЕ ТЕРПЕНОВЫХ СПИРТОВ ДИОКСИДОМ
ХЛОРА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ193
СД-24 Чернега М.Л., Кузнецов М.В., Морозов Ю.Г., Бусурин С.М.
СИНТЕЗ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА
ОСНОВЕ СТАННАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ194
СД-25 Швыков Р.В., Островская В.М.
ПРОСТРАНСТВЕННЫЕ ФАКТОРЫ ПРИ КАТАЛИЗЕ
ФАЗОВОГО ПЕРЕНОСА КРАУН-ЭФИРАМИ С УЧАСТИЕМ
ГАЛОГЕНОВ195
СД-26 Шулимович Т.В., Наслузова О.И., Шор А.М., Наслузов В.А.
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ КЛАСТЕРНЫЕ МОДЕЛИ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ НУКЛЕАЦИИ
3ОЛОТА НА ПОВЕРХНОСТИ α-Al ₂ O ₃ (0001)196
СД-27 Юкечева Ю.С., Голод С.В., Принц В.Я., Mussler G.,
Weber A., Deckardt E., Gruetzmacher D.
СОЗДАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ SiGe/Si МИКРО-
И НАНООБОЛОЧЕК

СД-28 Бакланова И.В., Красильников В.Н., Переляева Л.А.,	
Лапина О.Б.	
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНЕГО	
ПОРЯДКА В ОКСОСУЛЬФАТОВАНАДАТАХ (V)	
ЩЕЛОЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ, ТАЛЛИЯ (I) И	
АММОНИЯ ПО ДАННЫМ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ	
СПЕКТРОСКОПИИ И ЯМР ⁵¹ V 1	99
СД-29 Чиркунов А.А.	
ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА И СТАЛИ	
ВОДОРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИМЕРАМИ2	00
СД-30 Королева А.А., Кучин А.В.	
ПОДХОД К СЕЛЕКТИВНОМУ КАТАЛИТИЧЕСКОМУ	
ВОССТАНОВЛЕНИЮ СВЯЗИ α,β,-НЕНАСЫЩЕННЫХ	
КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНЙЙ И АЛЛИЛЬНЫХ	
СПИРТОВ ТЕРПЕНОВОГО РЯДА	01
СД-31 Яцимирский В.К., Борисенко Н.В., Болдырева О.Ю.	
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА НА	
КРЕМНЕЗЕМЕ, МОДИФИЦИРОВАННОМ Pd(acac)2 2	02
СД-32 Калбалиева Э.С., Азизов А.Г., Исмаилов Э.Г.,	
Алиева Р.В., Аббасов Я.А.	
ПРИРОДА ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА	
В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	
ЭТИЛЕНА СОСТОЯЩИХ ИЗ ТіСІ4	
АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И	
СТЕРИЧЕСКИ ЗАТРУДНЕННЫХ ФЕНОЛОВ2	04
СД-33 Яцимирский В.К., Киндер Т.Д., Болдырева О.Ю.,	
Лесняк В.В., Трофимчук А.К.	
ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ,	
ПОЛУЧЕННЫХ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ КОМПЛЕКСОВ	
Ag И Au, ИММОБИЛИЗИРОВАННЫХ НА SiO ₂	05
СД-34 Гагиева С.Ч., Сухова Т.А., Тускаев В.А.,	
Бравая Н.М., Белоконь Ю.М., Булычев Б.М.	
КОМПЛЕКСЫ ХЛОРИДА ТИТАНА(IV) с 2,6-БИС-	
(ДИФЕНИЛ-ГИДРОКСИМЕТИЛ)-ПИРИДИНОМ –	
НОВЫЙ ТИП КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ	
ЭТИЛЕНА2	07

СД-35 Олексенко Л.П., Яцимирский В.К., Луценко Л.В.
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИРОДЫ
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ Со-СОДЕРЖАЩИХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО209
СД-36 Скрипов Н.И.
МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИРОДА
МОДИФИЦИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ФОСФИНА (PH ₃) ПРИ
ПОЛУЧЕНИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ210
СД-37 Смирнов В.В., Шмидт А.Ф., Кёлер К.
ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ
ДЛЯ РЕАКЦИИ ХЕКА С МАЛОРЕАКЦИОННО-
СПОСОБНЫМИ АРИЛИРУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ211
СД-38 Титова Ю.Ю., Кусовская Е.Е.
ПРИРОДА ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ВОДЫ И
СПИРТОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИЙ ПАЛЛАДИЕВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ Pd(acac) ₂
И LiAlH ₄
СД-39 Федосеева В.И., Федосеев Н.Ф., Шангареева О.В.
МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКА
ФТОРОПЛАСТА КАТИОННЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ213
СД-40 Булгаков Р.Г., Карамзина Д.С., Кулешов С.П.
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МОНИТОРИНГ СИНТЕЗА НОВЫХ
ЛАНТАНИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ДЕГАЛОИДИРОВАНИЯ ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ214
СД-41 Булгаков Р.Г., <u>Карамзина Д.С.</u> , Кулешов С.П., Вафин Р.Р.
ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ЛАНТАНИДНЫХ
СИСТЕМ ЦИГЛЕРА-НАТТА: Tb(AA) ₃ ·H ₂ O - Et ₃ Al и
$Tb(AA)_3 H_2O - Et_2AlCl$
СД-42 Костенко С.С., Карнаух А.А., Полианчик Е.В.,
Иванова А.Н., Манелис Г.Б.
АНАЛИЗ ОБЛАСТИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СМЕСЕЙ
СН₄-О₂-Н₂О-ДЛЯ ПОСТРОЕНИЯ РАСЧЕТНОЙ МОДЕЛИ
ИХ КОНВЕРСИИ В ВОЛНЕ ФИЛЬТРАЦИОННОГО
ГОРЕНИЯ (ФГ)216
СД-43 Татаринова И.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А.
N-АЛЛЕНИЛАЗОЛЫ В ДИЗАЙНЕ НОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ217

СД-44 Кибальникова О.В	
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ	
ОСОБЕННОСТИ ЖИДКОФАЗНОЙ МИГРАЦИИ	
ИОНОВ ТОЛУОЛА В МЕМБРАНЕ НА ПОЛИМЕРНОЙ	
OCHOBE	218
СД-45 <u>Лопаткин Е.В.,</u> Лефедов О.В.	
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ	
НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОЙ	
ГИДРОГЕНИЗАЦИИ ЗАМЕЩЕННЫХ	
НИТРОХЛОРБЕНЗОЛОВ	219
Список участников	221
Авторский указатель	231
Содержание	233



ЗАО «Катакон» Институт физики полупроводников СО РАН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

СОРБТОМЕТР®

АНАЛИЗАТОРЫ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Предназначены для исследования текстурных характеристик дисперсных и пористых материалов, в том числе нанокомпозитов, катализаторов, сорбентов, и т.д.

Характеристики

- Диапазон измерения удельной поверхности: 0.1-2000 м²/г
- Погрешность измерений: 6% во всем диапазоне
- Полная автоматизация циклов адсорбция-десорбция
- Абсолютная калибровка детектора во всем линейном диапазоне
- Станция подготовки образцов к измерению

Прибор СОРБТОМЕТР обеспечивает

 Измерение удельной поверхности одноточечным методом БЭТ





Прибор СОРБТОМЕТР-М обеспечивает

- Измерение изотермы адсорбции
- Измерение удельной поверхности многоточечным методом БЭТ и STSA, объёма микро- и мезопор
- Расчёт распределения мезопор по размерам

Области применения

- Научные исследования
- Учебный процесс
- Химическая промышленность
- Горно-обогатительная промышленность
- Атомная промышленность
- Производство огнеупорных и строительных материалов
- Производство катализаторов и сорбентов

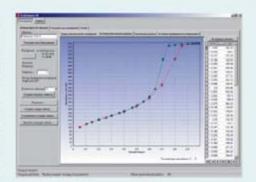
COPБТОМЕТР-М (многоточечный метод БЭТ и STSA)

Анализатор СОРБТОМЕТР-М обеспечивает измерение адсорбционных характеристик испытуемого образца и построение изотермы адсорбции в диалазоне парциальных двялений газа-адсорбата от 0.02 до 0.95 (динамический метод измерений). Полученные данные позволяют с использованием прилагаемых стандартных методик рассчитать удельную поверхность испытуемого образца, объем микро- и мезопор и распределение мезопор по размерам.

Основной особенностью анализатора является оригинальная конструкция измерительного блока, которая позволяет автоматизировать и оптимизировать процесс получения данных без вмещательства оператора.

Система приготовления и дозирования рабочей смеси газа-носителя и газа-адсорбата из индивидуальных газов обеспечивает воспроизводимость характеристик анализатора, экономичность и надежность при экоплуатации, не имеет аналогов и является «ноу-хау» производителя. Анализатор имеет две встроенные станции подготовки испытуемых образцов к измерениям ("термотренировка" при заданной температуре) и систему автоматической доливки жидкого азота в измерительный блок, что обеспечивает высокую производительность и автономность анализатора в работе.

Анализатор автоматически калибруется во всём диапазоне парциальных давлений газа-адсорбата с использованием собственной высокоточной системы



дозирования эталонных газовых объёмов. Также поверку и калибровку анализатора можно произвести используя стандартные образцы удельной поверхности (например, ГСО 7912-2001).

Управление анализатором выполняет персональный компьютер. Удобный интерфейс компьютерной программы обеспечивает простоту работы с анализатором, контроль текущего процесса измерений, а также выбор метода обработки результатов измерений и их хранение в базе данных.

метод	СТАНДАРТ	АДСОРБАТ	P/P6
Многоточечный метод БЭТ	ASTM D3663, ASTM D4820, ASTM D1993	830T	0.05; 0.10; 0.15; 0.20
Многоточечный метод STSA	ASTM 05816	890T	0,20; 0,30; 0,40; 0,50

Р/Ро - относительное парциальное давление пара газа-адсорбата при 77 К, где

Р - парциальное давление газа,

Ро-давление насыщенного пара газа при 77 К.

СОРБТОМЕТР (одноточечный метод БЭТ)

Анализатор СОРБТОМЕТР обеспечивает измерение и расчет удельной поверхности испытуемого образца одноточенным методом БЭТ (парциальное давление газа-адсорбата не более 0,3).

Анализатор позволяет использовать в качестве газа-адсорбата либо аргон, либо азот без дополнительной перенастройки газовой системы анализатора.

Анализатор имеет одну встроенную станцию подготовки образцов к измерениям и собственную панель управления и индикации, что обеспечивает автономную работу анализатора без управляющей ЭВМ. Конструкция анализатора позволяет подключить его к компьютеру для графической визуализации процесса измерений и хранение результатов измерений в базе данных.

Компактность, экономичность, простота в управлении и надежность в работе анализатора СОРБТОМЕТР позволяют быстро, точно и с достаточной производительностью получать необходимую информацию о качестве продукции или сырья в любом технологическом процессе.

Поставщик анализаторов серии СОРБТОМЕТР обеспечивает обучение персонала потребителя правилам эксплуатации и методам технического обслуживания анализаторов, а также техническое и методическое сопровождение анализаторов. В анализаторох серии СОРБТОМЕТР применены технические решения, защищенные патентами РФ №2073860, 2149381 и 2150101, а также свидетельством на полезную модель №25600.

Всероссийская конференция лауреатов Международного благотворительного научного фонда им. К.И. Замараева «Современные подходы к проблемам физикохимии и катализа»

Сборник тезисов докладов

Тезисы подвергнуты мягкой редакторской правке, ответственность за содержание тезисов остается за авторами.

> Составители: Т.В. Замулина

Т.П. Минюкова

Компьютерная обработка и обложка: Н.Ф. Потеряева

А.А. Спиридонов

Подписано в печать 27.04.2007 Печ.л. 16,0

Заказ № 41

Формат 60×80/16 Тираж 150 экз.

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН 630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

СТЕКЛЯННАЯ ОБВЯЗКА ДЛЯ БОЛЬШИХ РЕАКТОРОВ





3D engineering

Large glass overheads

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННЫЕ **РЕАКТОРЫ**









Scrubbers

büchiflex – the unique flexible glass connection



minipilot 5 to 10 liters

15 to 250 liters

Nutsche-Filters 10 to 50 liters

10 to 50 liters

химические автоклавы



miniclave drive 10 - 25/50 - 300 ml

Поменяй реактор, а не всю систему



Vessel type 1 Borosilicate glass max. 12 bar



Vessel type 3

stainless steel, Hastelloy, Tantalum, Titanium, Zirkonium

полимеризация

каталитическое тестирование

кристаллизация







polyclave 0,25 - 5 l



гидрогенизация

kiloclave

ДОНАУ ЛАБ МОСКВА, 3 ЗВЕНИГОРОДСКОЕ Ш., OKSA@DONAULAB.COM +79262226247



