

ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА им. Г.К.Борескова  
СО РАН

КОНФЕРЕНЦИЯ РФФИ  
**ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ НАУКА  
В ИНТЕРЕСАХ РАЗВИТИЯ КРИТИЧЕСКИХ  
ТЕХНОЛОГИЙ**



г. Владимир  
12 – 14 сентября, 2005 г.

Новосибирск - 2005

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Научный совет по катализу ОХНМ РАН

Конференция Российского фонда фундаментальных исследований  
**“ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ НАУКА В ИНТЕРЕСАХ РАЗВИТИЯ  
КРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ”**

с международным участием

12-14 сентября 2005 г.

г. Владимир

# **ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ**

Новосибирск-2005

## **Организаторы конференции**

- Российский фонд фундаментальных исследований, Москва
- Федеральное агентство по науке и инновациям РФ, Москва
- Научный совет по катализу ОХНМ РАН, Москва
- Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
- Некоммерческое партнерство “Химико-технологический научный центр”

*Организационный комитет выражает благодарность*

*ЗАО НТЦ “Владипор”, г. Владимир, ЗАО “Мембраны”, г. Владимир,*

*ООО Гостиница «Клязьма», г. Владимир*

*за содействие в проведении конференции.*

## **ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ**

Председатель	академик В.Н. Пармон, ИК СО РАН, Новосибирск
Г.П. Белов	ИПХФ РАН, Черноголовка
А.Л. Лapidус	ИОХ РАН, Москва
О.П. Паренаго	ИНХС РАН, Москва
А.А. Поворов	ЗАО “Мембраны”, Владимир
П.А. Стороженко	ГНЦ “ГНИИХТЭОС”, Москва
А.Г. Толстикова	Президиум РАН, Москва
С.А. Цыганов	РФФИ, Москва
Р.С. Яруллин	ОАО “Татнефтехиминвест - холдинг”, Казань

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

Председатель	А.С. Носков, ИК СО РАН, Новосибирск
Зам. Председателя	В.П. Дубяга, ЗАО НТЦ “Владипор”, Владимир
Л.А. Паренаго	ИНХС РАН, Москва
З.П. Пай	ИК СО РАН, Новосибирск
И.Н. Скворцова	ЗАО “Мембраны”, Владимир
И.П. Тихонов	РФФИ, Москва

## **Секретариат**

Л.Я. Старцева, Е.Б. Беликова ИК СО РАН, Новосибирск

# **ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ**



## СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО УРОВНЯ ДО ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ

Бальжинимаев Б.С.

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

*E-mail: [balzh@catalysis.nsk.su](mailto:balzh@catalysis.nsk.su)*

Стекловолоконистые материалы широко используются в промышленности, главным образом как тепло- и электроизоляторы. В то же время они практически неизвестны специалистам в области катализа, несмотря на их очевидные преимущества по гидродинамическим характеристикам, термостабильности (до 1200 °С) и механической прочности, а также гибкости в организации структурированных слоев катализатора любой формы. Данное сообщение посвящено целенаправленному исследованию этих материалов с целью выявления и реализации их потенциальных свойств в катализе.

Стекловолоконистые кремнеземные материалы представляют собой элементарные стекловолокна диаметром 7-9 микрон, свитые в отдельные нити толщиной 0,1-1 мм, из которых изготавливаются тканевые полотна различного плетения. Химический состав выщелоченных материалов в зависимости от марки стекла следующий (% вес.): 80-90 SiO<sub>2</sub> + 10-12 ZrO<sub>2</sub> или РЗЭ (редкоземельные элементы) + 0,5-3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В данной лекции изложены результаты исследования молекулярной структуры стекловолоконистых материалов различными физико-химическими методами, а также особенности введения в объем стекловолокон комплексов Pt и Pd из водных растворов. Ключевыми свойствами этих материалов является их способность стабилизировать высокодисперсные (кластерные) состояния металлов (< 10 Å) в объеме стекломатрицы на глубине до 100 Å, а также модифицировать заряд кластеров Pt и Pd в результате взаимодействия с катионами РЗЭ.

Именно наличие высокодисперсных состояний, устойчивых в широкой области температур, является основной причиной высокой активности и селективности стекловолоконистых катализаторов в ряде реакций глубокого окисления углеводородов, диоксида серы, селективного гидрирования ацетилена в смеси с этиленом, deNO<sub>x</sub> углеводородами, окислительной деструкции хлорорганических отходов и др. В частности, в гидрировании ацетилен-этиленовых смесей достигнута практически 100 % селективность реакции при остаточной концентрации C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> менее 0,2 ppm. В

## **ПЛ-1**

относительно мягких условиях достигнута практически полная деструкция хлорорганических отходов от производства винилхлорида без образования высокотоксичных хлора, фосгена и диоксинов.

В заключение, приведены основные преимущества стекловолокнистых катализаторов по сравнению с традиционными, а также результаты по масштабированию технологии их производства и пилотным испытаниям в процессах окисления диоксида серы, нейтрализации автомобильных выбросов дизельных двигателей и др.

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 00-03-22004 и 02-03-32480) и Министерства промышленности, науки и технологий РФ (государственный контракт № 35.663.11.0046 от 31.01.2002).

## НОВЫЕ МЕМБРАННЫЕ ГИБРИДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СРЕД

Поворов А.А., Дубяга В.П.<sup>1</sup>

*ЗАО «Мембраны», Владимир*

<sup>1</sup>*ЗАО НТЦ «Владипор», Владимир*

*E-mail: [vladimir@memb.elcom.ru](mailto:vladimir@memb.elcom.ru)*

Прогресс в области мембран расширил возможности создания технологий для разделения жидких сред. В ЗАО «Мембраны» разработан ряд перспективных процессов, которые используются для получения чистой питьевой воды и улучшения экологической обстановки. Исследования направлены на создание эффективных гибридных технологических схем, сочетающих современные достижения мембранных методов и традиционных.

### **В области питьевой воды:**

– в рамках совместного проекта со специалистами Германии разработана и изготовлена пилотная установка на базе модифицированных ЗАО НТЦ «Владипор» рулонных элементов, позволяющих работать в тупиковом режиме. Установка прошла длительные ресурсные испытания в Германии. В настоящее время установка испытывается на поверхностном источнике г. Владимира;

– для решения проблемы удаления бора, брома, силикатов, аммиака и др. веществ из питьевой воды разработаны оригинальные процессы, позволяющие снизить концентрации вредных примесей до допустимых значений;

– создан типоразмерный ряд установок получения питьевой воды с производительностью 5-200 м<sup>3</sup>/ч;

– разработана технология и изготовлен ряд установок получения деионизированной воды по комбинированной схеме с использованием обратного осмоса и ионного обмена.

### **В области очистки сточных вод:**

– разработана технология регенерации моющих и обезжиривающих растворов с использованием рулонных элементов с предварительной очисткой раствора от взвешенных примесей на тонкослойном модуле



## **ПЛ-2**

– разработана и внедрена комплексная технология регенерации плавиковой кислоты и очистки промывных вод от примесей F-ионов и кремнефтористоводородной кислоты с применением мембранной, электромембранной технологии и ионного обмена, позволяющая создать замкнутый водооборот и вернуть в производство плавиковую кислоту с концентрацией до 140 г/л;

– разработана и внедрена комплексная мембранная технология для очистки стоков гальванического производства. Очистка промывных вод осуществляется с использованием трехступенчатого обратного осмоса. Регенерация рабочих растворов: травильного раствора серной и соляной кислот, обезжиривающего раствора, ванн улавливания обеспечивается сочетанием мембранной, электромембранной технологий, ионного обмена, выпаривания. Осуществляется утилизация технологических сред с выделением ценного никелевого сырья.

## КАТАЛИЗАТОРЫ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Старцева Г.П.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.*

*E-mail: [pem@icp.ac.ru](mailto:pem@icp.ac.ru)*

В ИПХФ РАН придается большое значение разработке и изучению всех аспектов действия катализаторов нефтехимических и полимеризационных процессов. Для этого в ИПХФ РАН созданы “Отдел кинетики и катализа” и “Химико-технологический отдел”. В результате выполненных фундаментальных исследований и прикладных разработок в ИПХФ РАН разработано и запатентовано несколько сотен различных катализаторов и около тридцати основанных на них коммерческих процессов.

В докладе во введении рассмотрены определения, типы и функции катализаторов. Для примера детально рассмотрены разработки ИПХФ РАН следующих катализаторов и основанных на них процессов:

1. комплексные металлоорганические моно- и полицентровые, моно- и бифункциональные растворимые и нанесенные катализаторы процессов димеризации, тримеризации, олигомеризации, полимеризации и сополимеризации этилена и других олефинов;
2. металлоценовые катализаторы аналогичных типов и назначения;
3. натурально-иммобилизованные металлоксидные катализаторы-наполнители (каолин, диатомит, боксит) для получения синтетических полиэтиленовых композиционных материалов;
4. растворимые и гетерогенизированные катализаторы метатезиса гексена-1, октена-1 и их смесей в децен-5, додецен-6, тетрадецен-7, а также катализаторы этенолиза метилолеата и растительных жиров в децен-1 и другие ценные продукты;
5. катионные катализаторы (например,  $Al(0) + (CH_3)_3CCl$ ) олигомеризации олефинов в синтетические масла и теломеризации их бензолом в линейные моно- и полиалкилбензолы;
6. высокотемпературные катализаторы окислительной и углекислотной конверсии природного газа в этилен и в синтез-газ ( $CO + H_2$ ), соответственно.

Некоторые из катализаторов и основанные на них процессы уже лицензированы, а на основе проданных ИПХФ РАН лицензий построены заводы по производству бутена-1, высших альфа-олефинов и синтетических олиго-олефиновых масел разнообразного назначения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 04-03-08036 офи-а).

## ПЛ-4

### НОВЫЕ БЕСКИСЛОРОДНЫЕ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ – НАНО-МЕТАЛЛОПОЛИКАРБОСИЛАНЫ И НАНО-РАЗМЕРНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ – УНИКАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ УГЛЕГРАФИТОВ И СТАБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОПРОЧНОЙ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ

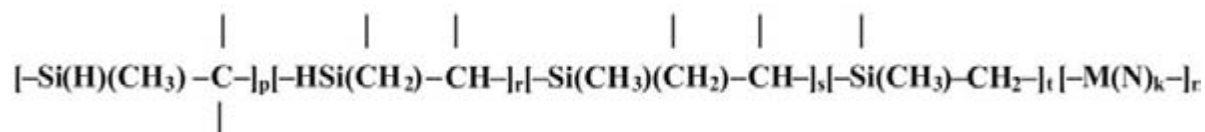
Стороженко П.А., Цирлин А.М., Гусейнов Ш.Л., Флорина Е.К., Щербакова Г.И.,  
Пронин Ю.Е., Шемаев Б.И., Измайлова Е.А.

*ФГУП ГНИИХТЭОС ГНЦ РФ, Москва*

*E-mail: eos@eos.incotrade.ru*

Новые предкерамические бескислородные кремнийорганические полимеры - нанометаллополикарбосиланы (нМПКС) формируют в волокнах и матрицах стабильную при высоких рабочих температурах нано-размерную структуру керамики. Они предназначены как для получения нового поколения керамических композиционных материалов типа SiC/SiC, так и для повышения прочности и окислительной стойкости углеродистых силицированных материалов [1].

Процесс получения нМПКС основан на термической перегруппировке полидиметилсилана с последующей поликонденсацией продуктов реакции в присутствии металлсодержащих соединений. Получаемый полимер может быть представлен формулой:



при  $n = 0 \div 0,5$ ;  $p = 2,3$ ;  $r = 6 \div 18$ ;  $s, t = 0 \div 2$ ;  $k = 0 \div 1,5$ .

Круг потенциальных изделий с использованием н-МПКС достаточно широк:

1) Высокотемпературные компоненты конструкционных КМ для деталей газотурбинных двигателей нового поколения (высокопрочные керамические SiC волокна, матричные керамические композиции, межфазные и защитные слои). Особенности: стехиометрический состав керамики, стабилизированной нано-частицами тугоплавких металлов (Zr, Ti, Mo); рабочая температура до 1400 °С в окислительных средах.

2) Силицированные массивные изделия из графита с высокими прочностными показателями и износостойкостью (блоки, облицовочные плиты). Особенности: в графит вводится фаза SiC с керамическими нано-частицами тугоплавких металлов; рабочая температура 1500-2500 °С, восстановительные и слабо окислительные среды.

3) Уплотненные полимерной пропиткой тонкостенные изделия из карбида кремния и графита с высокими износостойкостью и трещиностойкостью (кольца подшипников и сальников, тормозные колодки, детали бурильных инструментов, футеровка, специальная арматура, сопловые элементы двигателей и др.). Особенности: в графит вводится фаза SiC с нано-частицами Fe, Cr, Ni, Mn и др., рабочие температуры в окислительных средах 400-750 °С, высокие ударные механические нагрузки и износостойкость.

Метод пропитки графита и пористой керамики раствором н-МПКС по технологичности превосходит традиционный метод пропитки графита жидким кремнием.

Получены первые положительные результаты применения н-МПКС в указанных целях. В экспериментальных образцах сплошной керамики достигнуто повышение коэффициента трещиностойкости до 6.0-6.5 МПа·м<sup>1/2</sup> (вместо 3.0-4.2) при повышении прочности до 600-700 МПа (вместо 300-400). Для волокнисто-упрочненных материалов коэффициент трещиностойкости может достигать 20-30 МПа·м<sup>1/2</sup> (что практически равняется значению этого коэффициента для металлов). Эти показатели существенно расширяют области применения графитовых материалов и карбидокремниевой керамики.

Наряду с полимерной технологией получения стабилизированных керамических и углеродных материалов, весьма перспективным является научное направление по использованию в качестве наполнителей для различных композиционных материалов компонентов на основе ультрадисперсных и нано-размерных порошков. При этом обеспечивается создание принципиально новых материалов с высокими механическими и технологическими характеристиками.

В ГНИИХТЭОС впервые в мире разработаны методы получения и промышленные технологии, создана уникальная установка для производства ультрадисперсных и нано-размерных порошков металлов, их сплавов, бора, нитридов, карбидов, оксидов металлов и др. соединений. Технологии основаны на плазмохимическом методе.

Разработанная унифицированная технология получения порошков позволяет регулировать характеристики и значительно расширить номенклатуру новых целевых

## **ПЛ-4**

композиционных материалов, имеющих важное значение для разработки изделий новейшей техники в авиационной, аэрокосмической, атомной и энергетической промышленности.

Работа поддержана РФФИ - проект ИННО № 02-03-08072.

### Литература

1. А.М. Tsirlin, Е.К. Florina, N.A. Popova, G.I. Shcherbakova, S.P. Gubin, E.M. Moroz, R. Riedel, E. Kroke, J. of the European Ceramic Society, v. 22, nos. 14-15 (2002) pp.2577-2585.

**ПЕРЕРАБОТКА ГЕТЕРОФАЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Гузеев В.В.

*ФГУП «НИИ полимеров», Дзержинск Нижегородской обл.**E-mail: [niip@kis.ru](mailto:niip@kis.ru)*

В 1912 году был выдан первый патент на получение ПВХ. Однако товарным продуктом ПВХ стал в 1935 году. Почему такой длинный путь до практического применения прошел этот полимер. Основная причина - низкая его термо- и светостабильность, что не позволяло не только переработать полимер, но он не выдерживал обычных условий эксплуатации полимерных изделий, а также их хранение. Только благодаря фундаментальным исследованиям структуры макромолекул ПВХ, причин их нестабильности, синтеза стабилизаторов, исследований свойств пластифицированных, жестких и наполненных композиций поливинилхлорид стал крупнотоннажным полимером.

В лекции рассмотрена структура различных видов ПВХ, полученных суспензионным, блочным (в массе), микросуспензионным и латексным способами, а также превращение исходной структуры при переработке. Показано, что структура фазы высокодисперсных наполнителей, каучуков, жидких добавок в полимерной матрице определяется в значительной мере структурой ПВХ, сохраняющейся при переработке.

Рассмотрено влияние совместимости компонентов, условий переработки на структуру материала.

На основе проведенных исследований структуры, термодинамики, прочностных и реологических свойств композиций выработан научный подход к разработке гетерофазных наполненных композиций ПВХ.

Рассмотрены перспективы разработок наполненных композиций ПВХ на основе не содержащих свинец стабилизаторов, смесей и сплавов с другими полимерами, высокодисперсного карбоната кальция.

## ПЛ-6

### ПРИРОДНЫЕ ГЕТЕРОПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, АДРЕСОВАННЫЕ МЕДИЦИНЕ

Шульц Э.Э., Осадчий С.А., Чернов С.В., Харитонов Ю.В., Толстикова Г.А.

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

*E-mail: [schultz@nioch.nsc.ru](mailto:schultz@nioch.nsc.ru)*

В докладе обобщены результаты исследований направленных синтетических трансформаций растительных дитерпеноидов, а также дитерпеновых и изохинолиновых алкалоидов в практически полезные соединения.

С целью получения данных, связывающих биоактивность дитерпеновых алкалоидов с их строением, получены новые производные антиаритмика лаппаконитина. Разработан удобный способ получения N-дезацетиллаппаконитина кислотным гидролизом лаппаконитина. Показано, что катализируемое комплексами палладия алкенилирование дитерпеновых алкалоидов антранилатного типа является новым общим подходом к получению перспективных кардиоактивных и психотропных веществ. Реакцией Меервейна, катализируемой комплексом палладия, в применении к дитерпеновым алкалоидам антранилатного типа – N-дезацетиллаппаконитину и антраноилэлатидину впервые получены производные замещенных в ароматическом кольце эфиров коричной кислоты. Получены данные об антиаритмической активности.

Соединения нового структурного типа, включающие вторую азотсодержащую функцию в боковой цепи, получены на основе элатина. Конденсацией элатидаля с анилином, аллиламином, тирамином, метиловыми эфирами глицина, L-валина и L-тирозина и первичными аминспиртами – производными природных аминокислот S-ряда (метиловыми эфирами S-аланина, S-валина и S-тирозина, а также с S-валинолом, S-тирозиолом и S-метионинолом) через стадию иминов с последующим каталитическим гидрированием или восстановлением синтезированы соответствующие C<sub>18</sub>-аминопроизводные элатидина.

Разработаны методы синтеза 8 $\alpha$ -замещенных производных 14 $\beta$ -гидрокси-6 $\beta$ ,7 $\beta$ -метилден-дигидрокодеина на основе тебаина. Катализируемое трифлатом меди [1+2]циклоприсоединение карбена, генерируемого из CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, к тебаину протекает стереоизбирательно с образованием 6 $\beta$ ,7 $\beta$ -метилден-6,7-дигидротебаина. Установлено

протекание синхронной реакции 8 $\beta$ ,14 $\beta$ -циклопропанирования и кватернизации атома азота, приводящей к трифлату N,N-диметил-N-нор-8 $\beta$ ,14 $\beta$ -метилен-8,14-дигидротебаина.

Осуществлен синтез новых производных алкалоида тебаина, содержащих дополнительные циклические фрагменты. На примере реакции тебаина с N-арил-, N-алкил-, N-аралкилмалеинимидами установлено, что реакция Дильса-Альдера протекает структурно-специфично и приводит к соответствующим [7,8,3',4']-сукцинимидо-эндо-этенотетрагидротебаинам. Получена серия N'-замещенных 7,8-пирролидино-эндо-этенотетрагидротебаинов; впервые синтезированы 2' $\alpha$ -гидрокси-лактамы морфинанов. Обнаружена, не наблюдаемая ранее, зависимость результата реакции O-деметиляции производных тетрагидротебаина от структурных факторов. По результатам тестирования более двух десятков N'-замещенных 6 $\beta$ ,14 $\beta$ -пирролидино-эндоэтенотетрагидротебаинов и их производных выделена группа высокоактивных анальгетиков и агентов, перспективных в качестве  $\mu$ -опиоидных антагонистов.

На основе превращений ламбертиановой кислоты синтезированы азотсодержащие производные разнообразных типов, содержащие в структуре фрагменты индола, карболина, N-замещенных пирролов, трицикло[5.2.1.0<sup>3,7</sup>]-10-окса-5-аза-дец-8-ена, фуразонина и фуразоцина. Обнаружена новая реакция  $\alpha$ -ацетилвинилирования производных фурана, протекающая при десульфонировании аддуктов ламбертиановой кислоты и ее производных с 2-тиолен-4-он-1,1-диоксидом. Предложены методы селективного окисления ламбертиановой кислоты, позволившие получить такие труднодоступные биоактивные дитерпеноиды, как производные 8,12-эпоксилабдана и 13,14-фураноабиетана. Получены перспективные ноотропные и нейротропные агенты.

Исследованы закономерности диенового синтеза с участием диеновых дитерпеноидов – левопимаровой и ламбертиановой кислот. Предложен путь синтеза аналогов природных противоопухолевых агентов 1-арил-(гетарил)-2-карбокси-3-гидрокси-8-терпенил-9,10-антрахинонов, основанный на диеновой реакции хинопимаровой кислоты с 1-замещенными 3-триметил-силоксибутадиенами с последующим ретро-диеновым термическим расщеплением. Предложены пути синтеза индолодитерпеноидов на основе левопимаровой кислоты.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 01-03-32431, 03-03-33093, 05-03-32365).*



**НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ  
МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ**

Лапидус А.Л., Елисеев О.Л.<sup>1</sup>

*Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва*

*<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

*E-mail: [albert@ioc.ac.ru](mailto:albert@ioc.ac.ru), [oleg@ioc.ac.ru](mailto:oleg@ioc.ac.ru)*

Получение моторных топлив из синтез-газа ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) в настоящее время рассматривается как основной путь развития этого направления. Причина этого — большие ресурсы природного газа и экономичность получения на его основе альтернативных топлив, учитывая соотношение цен на нефть и на газ. Основное внимание исследователей привлекает создание новых перспективных катализаторов. В первую очередь следует уделять внимание селективным кобальтовым системам. Результаты, полученные в ИОХ РАН и РГУ нефти и газа, позволяют считать наиболее перспективными кобальт-цеолитные катализаторы на основе новых типов высококремнистых цеолитов. Промотированные цеолитные катализаторы могут обеспечить получение высокооктановых либо высокоцетановых топлив. Возможно направить процесс и в сторону преимущественного образования высокомолекулярных твердых парафиновых углеводородов, которые путем гидрокрекинга или гидроизомеризации можно селективно превращать в различные типы моторных топлив.

**РЕНТГЕНООПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ  
НЕ ПОЛНОСТЬЮ УПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ**

Асадчиков В.Е.

*Институт кристаллографии РАН, Москва*

*E-mail: [asad@ns.crys.ras.ru](mailto:asad@ns.crys.ras.ru)*

Развитие современных технологий приводит к созданию и использованию все более широкого круга материалов, не имеющих выраженной кристаллической структуры. Поэтому исследование таких материалов требует, в частности, создания новых методов рентгеновской интроскопии. В качестве таковых в данной работе рассмотрены рентгенооптические методы – полное внешнее отражение с учетом рассеяния, микроскопия и микротомография. Описывается созданная для этих целей аппаратура. Приводятся результаты рентгеновских исследований. Показаны возможности определения на наноуровне шероховатости поверхности гладких подложек, толщин нанесенных слоев как на твердых подложках, так и на поверхности жидкости. Приведены результаты рентгеновских микроскопических исследований структуры трековых мембран и результаты микротомографии ряда полимерных и биологических объектов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 99-02-17336, 03-02-39000), также Минобрнауки (гос.контракт 1/99).

Третьяков В.Ф.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: [tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)*

Задачу сохранения окружающей среды необходимо рассматривать в комплексе с экономической, энергетической и демографической проблемами. С ростом населения увеличивается потребление энергии, 90 % которой получается за счет сжигания углеводородных топлив. В мегаполисах загрязнение воздуха автомобильными выхлопами составляет от 80 до 95 % от общего количества выбросов, поступающих в атмосферу. Так, в Москве по этой причине воздух загрязнен на 92-95 % [1]. Поэтому проблема защиты окружающей среды становится глобальной.

В XXI веке стратегическое значение имеют исследования, направленные на широкое использование каталитических экологически чистых технологий, сводящих до минимума объемы промышленных отходов или устраняющих причины их образования вообще.

Направляющим ориентиром в развитии экологического катализа является глобальная политика и национальные программы по экологии. Так, национальные экологические законодательные документы, действующие в США, Европе и других развитых странах, а также киотский протокол, ограничивающий выбросы CO<sub>2</sub> в атмосферу, переориентировали катализ на разработку технологий получения высококачественных бензиновых и дизельных топлив, не содержащих серы, а также высокоэффективных способов удаления оксидов азота и серы из газовых выбросов ТЭС и автомобильного транспорта. Большие перспективы имеет использование катализа для защиты окружающей среды. Важнейшим прикладным направлением катализа является очистка газовых выбросов от токсичных соединений.

В развитых странах борьба с загрязнителями окружающей среды обеспечивается законодательными актами и значительными капиталовложениями в каталитические и другие технологии очистки газовых выбросов энергетики, промышленных предприятий и транспорта. Так, стоимость катализаторов газоочистки в настоящее время составляет 33% от всех выпускаемых катализаторов, что составляет около 10 млрд долл. [2].

Анализ проводимых в настоящее время исследований позволяет выделить основные направления развития работ в области экологического катализа:

- комбинаторный катализ, включая скрининг свойств существующих катализаторов, с целью использования их для решения экологических проблем;
- разработка новых методов синтеза высокоэффективных катализаторов, включая наноматериалы, в том числе на основе экологически более совершенных технологий;
- разработка процессов совместной десульфуризации и денитрации газовых выбросов с получением минеральных удобрений для фиксации азота;
- создание альтернативных методов сжигания топлив в режиме их беспламенного глубокого каталитического окисления и одновременного уничтожения токсичных соединений;
- создание двигателей нового поколения, обеспечивающих экологически чистый выхлоп.

В России сырьевые ресурсы используются неэффективно: энергетические затраты на единицу продукции в среднем превышают показатели многих развитых стран в 2,5–3 раза. На территории России 16 критических в экологическом плане регионов, которые в совокупности занимают около 15 % площади нашего государства. Такое положение в мире тормозит прогресс в области наукоемких технологий, в том числе экологического катализа, и ведет к неуклонному росту объема токсичных выбросов в окружающую среду. Но Россия пока сохраняет высокий уровень образовательного и интеллектуального потенциала специалистов-практиков и ученых-исследователей, работающих в сфере природно-ресурсного комплекса. Однако этот потенциал, лишенный средств существования, может рассеяться, и тогда бесконтрольное варварское потребление природных ресурсов приведет к появлению непоправимых «экологических язв» на поверхности нашей прекрасной планеты, сделав ее непригодной для продолжения жизни.

#### Литература

1. Куров Б. В 21 век на экологически чистом автомобиле. // Наука и жизнь. 1997.
2. Кустов Л.М., Крылов О.В.// Российский химический журнал. 2000, т. 44, № 2, с.3 .

## **ПЛ-КС**

### **ОПЫТ ОРГАНИЗАЦИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРОВ В РАМКАХ МАЛОГО ИННОВАЦИОННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ**

Бузник В.М.

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

*Инновационно - технологический центр РАН, Черноголовка, Московская обл.*

*E-mail: [bouznik@ngs.ru](mailto:bouznik@ngs.ru)*

Вопросы повторной переработки полимерных отходов и продуктов – одна из значительных экологических проблем. Особенно остро она стоит для фторполимеров, в частности для политетрафторэтилена – материала сложного для передела в технологическом, экономическом и экологическом отношениях. Лектор в течение десяти лет занимался решением этой проблемы в научном и инновационном направлениях. Проект был реализован в рамках малой инновационной структуры, поскольку другие формы оказались на тот момент нереализуемыми. Получен богатый и разнообразный опыт, который может быть полезен для молодых исследователей. Этот опыт важен не только как положительный пример, который может стать маяком и дополнительным мотиватором, но и полезен как информация о проблемах и ямах на инновационном пути, с которыми кто-то уже столкнулся. Последнее даже более важно, поскольку, как утверждал О. Бисмарк, обучение на чужих ошибках - более оптимальный вариант, чем на собственных. Для молодого специалиста важно получение информации по конкретному опыту, а не общие экономико-философские рассуждения, из которых, как правило, не очевидно, что надо делать в начале пути. Но это не исключает важности общего анализа, поэтому общие вопросы инноватики, затрагиваемые в лекции, будут привязаны к отмеченному проекту.

В лекции будет представлено определение инновационной деятельности, проанализированы схемы инновационного продвижения разработок в рамках госплановой и рыночных систем. Будет проведен анализ общих проблем, стоящих перед исследователями, вознамерившимися заняться инновационной реализацией своих разработок, а также путей инновационной реализации разработок на примере проекта по переработке отходов политетрафторэтилена. Будут показаны возможности организации малого производства в рамках инновационного предприятия, работающего в сотрудничестве с академическим институтом - разработчиком.

Обсуждаются возможные организационные формы малого инновационного предпринимательства: их достоинства, недостатки, применимость к конкретным проектам. Предполагается затронуть психологические аспекты формирования команды малого инновационного предприятия, её взаимодействие с сотрудниками института и внутри коллектива (команды). Будут рассмотрены вопросы поддержки малого инновационного предпринимательства со стороны государства и инновационных инфраструктур, исходя из опыта обсуждаемого проекта, и рекомендации, как воспользоваться этой поддержкой и на что можно рассчитывать. Будет изложена позиция лектора на совмещение одной персоной предпринимательской и исследовательской деятельности.



# **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

## **Секция I**

**Катализаторы, мембраны и процессы на их основе  
УД-I-1 ÷ УД-I-11, УПД-2**

## **Секция II**

**Производство, переработка и исследование полимеров,  
эластомеров и каучуков  
УД-II-1 ÷ УД-II-7**

## **Секция III**

**Химические продукты для медицины, сельского хозяйства,  
бытового и специального назначения  
УД-III-1 ÷ УД-III-14**

## **Секция IV**

**Энергосбережение и экология  
УД-IV-1 ÷ УД-IV-7**





## ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ Pd<sup>2+</sup>/ZrO<sub>2</sub> В ОКИСЛЕНИИ СО ПОСЛЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА

Михаленко И.И., Добрава Е.П., Ягодковская Т.В.<sup>1</sup>

*Российский университет дружбы народов, Москва*

<sup>1</sup>*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

*E-mail: imikhhalenko@mail.ru*

Для получения активных катализаторов представляется перспективным использование методов плазмохимии.

Цель работы – определить влияние нанесения PdCl<sub>2</sub> на ZrO<sub>2</sub> и обработки образцов PdCl<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> в плазме кислорода на их каталитическую активность в реакции СО+О<sub>2</sub>.

Опыты проводили в установке проточного типа с хроматографическим анализом газовой фазы при подаче смеси СО:О<sub>2</sub> = 2:1 в реактор с катализатором (100 мг) при температурах 50 - 350 °С. Зависимости выхода СО<sub>2</sub> от температуры при стационарной активности катализатора получены в режиме нагрева ↑ и охлаждения ↓. Наличие гистерезиса характеризовали  $\Delta T_{1/2} = T_{1/2}\uparrow - T_{1/2}\downarrow$ , где  $T_{1/2}$  – температура полупревращения. Величина  $\Delta T_{1/2} > 0$  (гистерезис против часовой стрелки) для всех образцов, за исключением 3 % PdCl<sub>2</sub>. На основании аррениусовских зависимостей конверсии СО ( $\alpha$ ) от температуры для области  $\alpha < 2.5\%$  было установлено, что реакция СО+О<sub>2</sub> протекает с различными энергиями активации при  $T < T^*$  (область I) и  $T > T^*$  (область II), где  $T^*$  - температура переключения, значение которой снижается с увеличением содержания палладия. Режим изменения температуры не влияет на значение экспериментальной энергии активации реакции  $E_a$ .

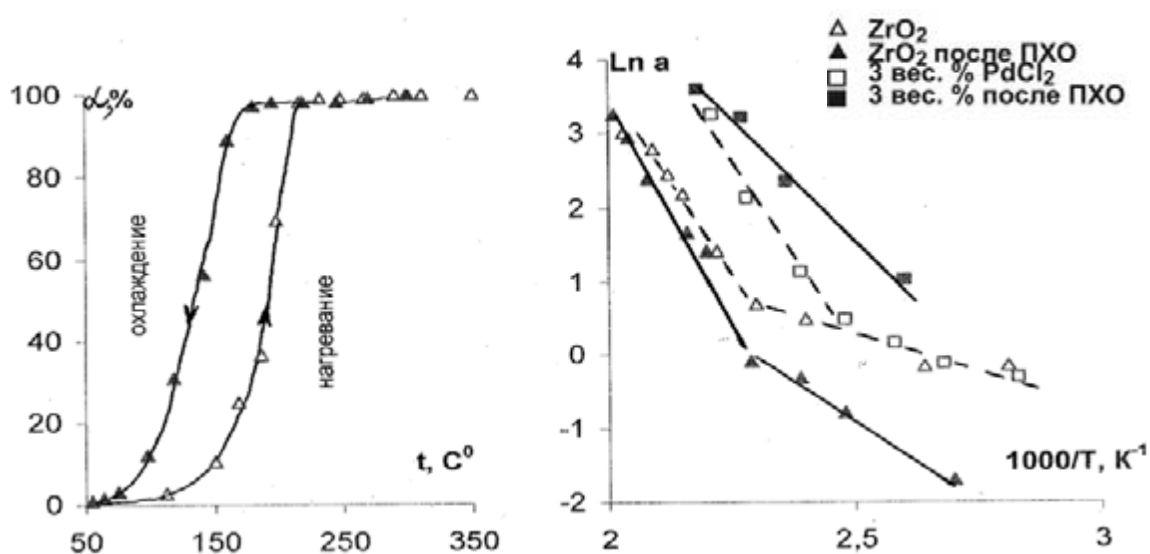
**Табл. 1. Значения энергии активации реакции СО+О<sub>2</sub> на Pd<sup>2+</sup>/ZrO<sub>2</sub> до и после плазмохимической обработки (ПХО)**

<i>PdCl<sub>2</sub>, вес. %</i>	<i>Исходное состояние</i>				<i>После ПХО</i>			
	<i>0</i>	<i>3</i>	<i>6</i>	<i>12</i>	<i>0</i>	<i>3</i>	<i>6</i>	<i>12</i>
<i>I</i>	<i>13</i>	<i>18</i>	<i>13</i>	<i>14</i>	<i>33</i>			<i>50</i>
<i>II</i>	<i>75</i>	<i>83</i>	<i>78</i>	<i>45</i>	<i>92</i>	<i>52</i>	<i>117</i>	<i>85</i>

Наиболее активным был образец с 3 % PdCl<sub>2</sub> после ПХО, что соответствует степени заполнения поверхности ZrO<sub>2</sub> солью палладия  $\theta_{PdCl_2} = 0,5$ . Для этого образца понижена температура начала реакции, температура полупревращения  $T_{1/2}$  и энергия

## УД-I-1

активации реакции ( $E_a$ ) по сравнению с исходным образцом и другими катализаторами, подвергавшимся ПХО.



Плазмохимическая обработка образцов с 6 % и 12 %  $PdCl_2$  приводила к увеличению энергии активации реакции в 1,5 и ~2 раза, соответственно, что можно объяснить уменьшением прочности связи адсорбированных молекул CO с поверхностью катализатора. Напротив,  $E_a$  реакции уменьшается после ПХО для образца с 3 %  $PdCl_2$ , а область  $I$  отсутствует.

Для характеристики кислотных центров (КЦ) исследованных образцов методом УФ-спектроскопии определяли адсорбцию пиридина из гептана (A). Введение палладия увеличивает A в 5 (3 %), 17 (6 %) и 2 (12 %) раза по сравнению с  $ZrO_2$ . После катализа на образцах, не подвергавшихся ПХО, содержание КЦ не изменяется для  $ZrO_2$  и уменьшается для  $Pd^{2+}/ZrO_2$ . Влияние каталитической реакции и ПХО на кислотность поверхности представлено в табл. 2.

**Табл. 2. Изменение адсорбции пиридина**

$PdCl_2$ , вес. %	$\frac{\text{после катализа } (A')}{\text{до катализа } (A)}$				$\frac{\text{катализаторы после ПХО } (A')}{\text{до ПХО } (A)}$			
	0	3	6	12	0	3	6	12
$A' / A$	1,1	0,6	0,6	5,0	5,4	3,3	1,8	2,1

Таким образом, модифицирование поверхности катализаторов  $Pd^{2+}/ZrO_2$  обработкой в низкотемпературной плазме тлеющего разряда в кислороде позволяет регулировать их каталитическую активность, которая также зависит от содержания соли палладия.

## КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ НА МЕТАЛЛАХ

Руднев В.С., Кондриков Н.Б.<sup>1</sup>, Тырина Л.М., Богута Д.Л.

*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток*

<sup>1</sup>*Дальневосточный государственный университет, Владивосток*

*E-mail: [rudnevvs@ich.dvo.ru](mailto:rudnevvs@ich.dvo.ru)*

В последние годы быстрыми темпами развиваются исследования в области получения плазменно-электролитическим методом на металлах и сплавах поверхностных неорганических слоев разнообразного химического состава, в том числе содержащих соединения, свойства которых используют в катализе. В качестве примеров можно привести формирование на титане комбинированных слоев Ti/TiO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [1], а на алюминии получение структур: Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/WO<sub>3</sub> [2]. Нами также предложен общий подход получения на поверхности металлов и сплавов вентильной группы, в том числе на алюминии и его сплавах разнообразных оксидных систем [3].

В докладе будут представлены результаты исследований формирования на алюминиевой основе, используя развиваемые нами подходы, тонкопленочных алюминоникелевых оксидных структур, данные по их составу, организации поверхности, а также каталитических свойствах в реакции окисления СО. Причем, ставилась задача разработать подходы формирования активных в реакции окисления СО алюминоникелевых слоев на всех сплавах алюминия, включая литейные, а также на титановой основе.

Каталитическую активность покрытий оценивали на проточной установке VI-CAT flow 4.1 (производства ИК СО РАН, газовая смесь – 5 СО, 20 О<sub>2</sub>, 75 Аг, скорость газового потока – 50 мл/мин.). Никельсодержащие анодные слои на алюминии формировали искровыми разрядами в течение 10 минут. В качестве базовых электролитов использовали апробированные ранее РВW [4] и полифосфатный [5], в которые дополнительно вводили соль никеля.

В таблице даны примеры составов полученных нами поверхностных структур на сплаве алюминия АМг5 (легирующий элемент Mg).

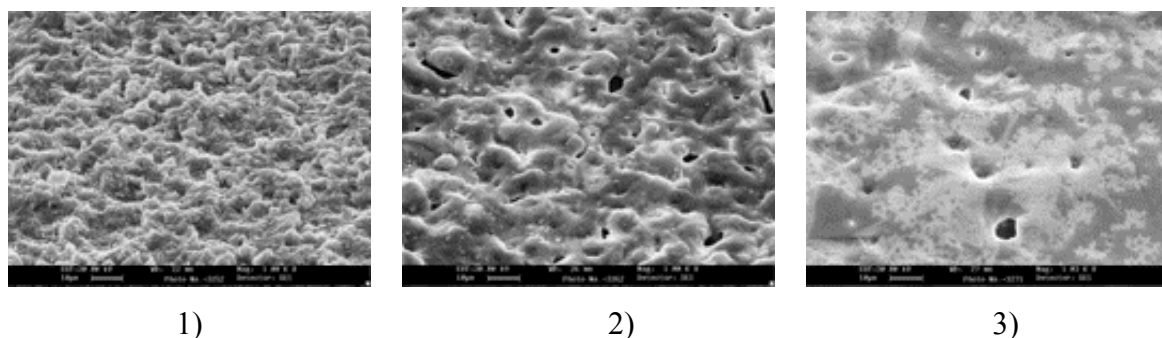
## УД-I-2

Таблица.

№	Электролит	Элементный состав, мас%						Фазовый состав
		Ni	Al	P	Mg	W	Cu	
1	PBW+ Ni(Ac) <sub>2</sub>	5,9	39,4	0,7	1,7	1,7	-	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
2	PBW+ Ni(Ac) <sub>2</sub> +Cu(Ac) <sub>2</sub>	3,4	41,3	0,5	1,1	1,2	0,8	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3	Na <sub>6</sub> P <sub>6</sub> O <sub>18</sub> + Ni(Ac) <sub>2</sub>	22,3	2,8	19,7	0,4	-	-	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + AlPO <sub>4</sub>

Толщина сформированных слоев находится в пределах 5 – 30 мкм, согласно данным электронной микроскопии они обладают достаточно развитым рельефом, рис. 1.

Все полученные образцы показывают удовлетворительную, учитывая загрузку в реактор объемом 3 см<sup>3</sup> образцов с геометрической площадью 20 см<sup>2</sup>, активность в катализе окисления CO в CO<sub>2</sub> при температуре более 300 °С, рис. 2.



1)

2)

3)

Рис.1.Номера к снимкам соответствуют номерам в таблице. Аналогично для рис.2.

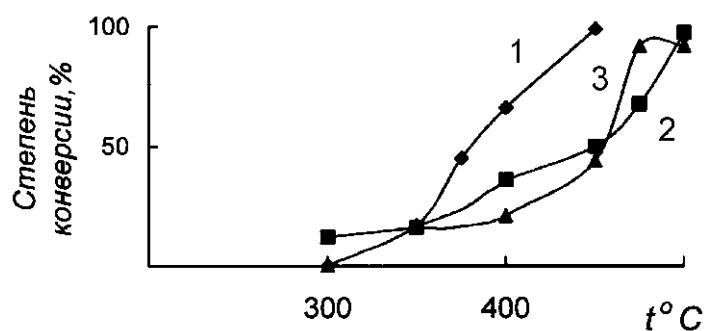


Рис.2.

В настоящее время оптимизируется состав пленочных катализаторов, исследуется, как повлияет на их свойства состав сплава алюминия, начаты исследования влияния на

их параметры дополнительного введения платины. Вместе с тем, уже имеющиеся данные указывают как на перспективу метода плазменно-электролитического оксидирования для приготовления каталитически активных комбинаций металл/оксид, так и описываемых систем с целью дожига СО, а в перспективе и топлива, например, в двигателях внутреннего сгорания.

Отметим, что метод позволяет формировать различные оксидные комбинации, например, алюмо-кобальтовые, алюмо-ванадиевые, алюмо-никеле-ванадиевые и многие другие.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований Президиума РАН № 9, государственный контракт №26/04 от 11.05.04 (рег. № 10002-251/П-09/129-390/010604-416) и гранта Президента Российской Федерации № МК-3559.2004.3 для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации

#### Литература

1. Васильева М.С., Руднев В.С., Кондриков Н.Б. и др.// Ж. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 2. С. 222.
2. Lukiyanchuk I.V., Rudnev V.S., Kuryavyi V.G. et al.// Thin Solid Films. 2004. V. 446. № 1. P. 54.
3. Патент России № 2241541.
4. Патент России № 2061107.
5. Rudnev V.S., Yarovaya T.P., Boguta D.L. et al. // J. Electroanal. Chem. 2001. V.497. № 1-2. P.150.

УД-I-3

**ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ ПРИ ОКИСЛЕНИИ НАСЫЩЕННЫХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ – ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА  
ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА И  
ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ**

Чепайкин Е.Г.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка, Московская обл.*

*E-mail: [echep@ism.ac.ru](mailto:echep@ism.ac.ru); [grig@ism.ac.ru](mailto:grig@ism.ac.ru)*

– Установлено, что запасы метана в залежах гидратов метана на дне океана превышают запасы во всех остальных известных источниках.

– Проблема рационального использования природного газа, в частности, прямого окисления метана кислородом (воздухом) по-прежнему остается актуальной [1–3].

– Разработаны металлокомплексные каталитические системы для окислительной функционализации насыщенных углеводородов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> в сравнительно мягких условиях.

– Каталитические системы содержат соединения родия или рутения в качестве основного компонента и сокатализаторы – соединения иода, меди или железа.

– Соединения родия или рутения под действием промежуточных окислителей образуют кислородсодержащие комплексы, активирующие C–H и C–C связи.

– Роль сокатализаторов состоит в генерировании из молекулярного кислорода и восстановителей (CO, H<sub>2</sub>) промежуточных окислителей – пероксида водорода или его эквивалентов.

– Рутений-содержащие системы действуют только в присутствии водорода как восстановителя и неактивны при использовании монооксида углерода.

– При окислении насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> наблюдается разрыв C–C связей. В каждом случае идентифицированы все образующиеся продукты окисления.

– Методами меченых атомов определены кинетические изотопные эффекты по растворителю, метану, а также вероятные пути вхождения атомов кислорода в оксигенаты.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проекты № 02-03-33153 и № 05-03-32489.

Литература

1. Focus on Catalysis. 2005. No. 2. P. 6.
2. И.И. Моисеев. Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. № 1. С. 5.
3. Е. Г. Чепайкин. Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 3. С. 331.

## ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА ФИБАН К-1 ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Радкевич В.З., Шункевич А.А., Сенько Т.Л., Радкевич С.Е., Егиазаров Ю.Г.

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, Минск*

*E-mail: [radkevich\\_vz@ifoch.bas-net.by](mailto:radkevich_vz@ifoch.bas-net.by)*

Ионообменные смолы, получаемые сульфированием сополимеров стирола (СТ) и дивинилбензола (ДВБ), широко применяют в процессах ионообменной сорбции, а также в качестве катализаторов реакций кислотного типа. В последние годы они привлекают внимание исследователей как носители металланесенных катализаторов, используемых в реакциях окислительно-восстановительного типа.

Для реакций кислотного и окислительно-восстановительного типов впервые предложены каталитические системы на основе волокнистого сульфокатионита [1].

В настоящей работе исследовано влияние основных физико-химических характеристик волокнистого сульфокатионита на распределение палладия по сечению волокна и его активность в окислении водорода.

Для приготовления катализаторов в качестве носителя использовали волокнистый сульфокатионит ФИБАН К-1, синтезированный путем радиационно-химической прививки (РХП) к полипропиленовой штапельной нити сополимера СТ (98 %) и ДВБ (2 %) с последующим сульфированием полученной матрицы концентрированной серной кислотой [2]. Образцы сульфокатионита с разной обменной емкостью (ОЕ) получали путем варьирования количества привитого к полипропиленовой нити стиролдивинилбензолного сополимера, а также условий их сульфирования.

Было приготовлено две серии образцов, различающихся условиями РХП. Первая серия характеризуется прививкой сополимера преимущественно по поверхности полипропиленовой нити, вторая – по объему. Некоторые из образцов (1-3 и 6) выдерживали в дихлорэтаноле (ДХЭ) в течение 2 ч при комнатной температуре и сульфировали их в набухшем состоянии. Продолжительность сульфирования составляла 3,5 ч. При синтезе образцов 4 и 5 сульфирование проводили без предварительного набухания волокна в ДХЭ. При этом продолжительность сульфирования составляла 0,5 ч.



## УД-I-4

**Таблица. Физико-химические свойства палладиевых катализаторов на основе волокнистых сульфокатионитов**

№ образца	Предварительное набухание в ДХЭ	Степень прививки, %	Обменная емкость, мг-экв/г	Содержание Pd, мас. %	$\alpha_{\text{восст Pd}}$ , %	$T_{80 \text{ H}_2}$ , °C
<b>Катализаторы первой серии</b>						
1	да	14	0,57	0,23	51	69
2	“ – “	37	1,3	0,24	50	78
3	“ – “	93	2,2	0,25	51	87
<b>Катализаторы второй серии</b>						
4	нет	120	0,27	0,23	46	60
5	“ – “	109	0,42	0,23	46	62
6	да	280	4,0	0,25	48	91

Бариевую форму ионита готовили путем обработки Н-формы К-1 пятикратным мольным избытком 1н раствора  $\text{BaCl}_2$ . Обмен катионов  $\text{Ba}^{2+}$  на катионы  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  осуществляли в статических условиях путем обработки волокна раствором аммиака палладия заданной концентрации при комнатной температуре. После обмена образцы сушили, прогревали в токе гелия ( $130^\circ\text{C}$ , 1 ч) и восстанавливали водородом при этой же температуре в течение 1,5 ч.

Распределение бария и палладия по сечению волокна исследовали методом микрорентгеноспектрального анализа на приборе МЗ-46 Ф «Самес».

Активность синтезированных катализаторов в окислении водорода определяли в реакторе проточного типа при скорости подачи реакционной смеси, содержащей 3 об. %  $\text{H}_2$  в воздухе, равной 100 мл/мин.

Сопоставляя между собой образцы первой и второй серии, можно сделать вывод о том, что различия в условиях РХП оказывают на ОЕ ионита не столь значительное влияние, как предварительное набухание в ДХЭ и продолжительность сульфирования.

В образцах 1-5 установлено преимущественное распределение функциональных групп в периферийной области сечения волокна. Для образца 6 наблюдается равномерное распределение катионов бария по всему сечению волокна. Аналогичная картина наблюдается и после обмена катионов бария на катионы  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ .

Таким образом, изменяя условия синтеза, можно регулировать не только ОЕ сульфокатионита, но и распределение функциональных групп по сечению волокна.

Показано, что катионы Pd(II) не обладают каталитической активностью в окислении водорода. Восстановление ионообменного палладия в токе водорода до  $\text{Pd}^0$

сопровождается его миграцией и концентрированием кластеров металла в приповерхностном слое волокна.

С увеличением ОЕ носителя одно и то же значение степени превращения  $H_2$  достигается при более высокой температуре (в таблице приведена температура 80 %-ной конверсии  $H_2$ ), то есть активность катализатора падает.

На дифрактограммах восстановленных катализаторов рефлексы металлического палладия отсутствуют, что свидетельствует о высокой дисперсности его частиц ( $d_{Pd} < 50 \text{ \AA}$ ). Анализ спектральных данных показывает, что распределение палладия в восстановленных катализаторах не одинаково. Так, в образцах 1, 4 и 5 с ОЕ 0,57, 0,27 и 0,42 мг-экв/г, соответственно, восстановленный палладий распределен в приповерхностном слое волокна толщиной порядка 5 мкм, в то время как в образце 6 с ОЕ 4,0 мг-экв/г толщина слоя с восстановленным палладием составляет 10-15 мкм.

Поскольку во всех образцах содержание палладия практически одинаково и значения степени восстановления его достаточно близки между собой, мы полагаем, что наблюдаемое снижение активности катализатора с ростом ОЕ обусловлено увеличением толщины палладийсодержащего слоя носителя. Можно предположить, что при этом:

- дисперсность палладия существенно увеличивается и размер частиц металла выходит за пределы оптимальных для катализа размеров;
- усиливаются диффузионные затруднения и, как следствие, снижается скорость массообменных процессов.

#### Литература

1. Егизаров Ю.Г., Потапова Л.Л., Радкевич В.З. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. № 9. С. 417.
2. Солдатов В.С., Покровская А.И., Марцинкевич Р.В. // ЖПХ. 1984. Т. 57. N 9. С. 2030.

**УД-I-5**

**ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОНИТЕЙ  
С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ИЗ  
УГЛЕВОДОРОДОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ  
ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА**

Чесноков В.В., Буянов Р.А.

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

*E-mail: [chesn@catalysis.nsk.su](mailto:chesn@catalysis.nsk.su)*

Малые размеры и уникальная структура углеродных нанонитей определяют их необычные механические и электронные свойства. В зависимости от сферы применения требуется получать нитевидный углерод определенной морфологии и структуры. Для этого необходимо сознательно регулировать его кристаллографическое строение. В настоящее время нам удалось получить три принципиально различных типа нитевидного углерода, в которых базальные плоскости графита расположены вдоль, поперек и под углом к оси нанонити, т.е. коаксиально-цилиндрические (нанотрубки), стопчатые и коаксиально-конические углеродные нанонити.

Как известно, рост углеродных нанонитей происходит по механизму карбидного цикла на высокодисперсных частицах металлов подгруппы железа. Имеются два основных этапа роста углеродных нанонитей:

1. Этап химический: каталитическое разложение углеводорода на “лобовой” стороне металлической частицы, образование атомов углерода и их растворение в металле с ростом их концентрации до определенных предельных значений.

2. Этап физический: образование центров кристаллизации (зародышей) фазы графита на “тыльной” стороне металлической частицы, диффузия через объем металлической частицы атомов углерода к центру кристаллизации графитовой фазы и ее рост с образованием углеродных нанонитей.

Было установлено, что на первом этапе реализуется один и тот же процесс, а именно, происходит разложение углеводородов через промежуточные карбидоподобные соединения независимо от кристаллографической структуры образующихся углеродных нанонитей. Всё различие в морфологии и кристаллографии углеродных нанонитей определяется процессами, происходящими на втором этапе механизма карбидного цикла. Выделены четыре периода в образовании нитевидного

углерода: индукционный, ускорения, стационарный и дезактивации. Установлены причины и процессы, вызывающие трансформацию каталитических частиц и самой морфологии нитевидного углерода в каждом периоде роста нитевидного углерода.

В работе дано объяснение причин и особенностей образования всех трёх форм углеродных нанонитей. Представлены модели роста углеродных нанонитей с различной кристаллографической структурой.

Особое внимание в работе уделено разработке технологии получения углеродных нанонитей. Авторами для решения этой задачи разработана пилотная установка с вращающимся реактором.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку работы по гранту № 03-03-32158. Работа выполнена также при финансовой поддержке гранта № НШ-2120.2003.3 (Ведущие научные школы России) и гранта № 4.3.1. ОХНМ РАН.

## УД-I-6

# ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА МЕДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ

Лapidус А.Л., Тишкова Л.А., Некрасов Н.В., Гайдай Н.А., Мышенкова Т.Н.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

*E- mail: [Tishko@yandex.ru](mailto:Tishko@yandex.ru)*

Вовлечение стабильной молекулы  $\text{CO}_2$  в химические превращения с целью получения практически важных соединений имеет теоретическое и практическое значение. К перспективным направлениям относится превращение смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в монооксид углерода, который является ценным сырьем для органического синтеза. Гидрирование  $\text{CO}_2$  до  $\text{CH}_4$  может быть использовано для получения синтетического заменителя природного газа. В данной работе проведено изучение процессов превращения смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  в  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$  в присутствии катализаторов металл (Co, Ni, Fe, Cu), нанесенный на углеродные волокна и волокнистые материалы, которые характеризуются значительной удельной поверхностью, обеспечивающей возможность высокого диспергирования активного компонента, хорошей теплопроводностью и прочностью. Были использованы следующие углеродные носители: активированный уголь AP-3, тканый углеродный материал Урал/14-22 и углеродные войлоки: целлюлозный углеродный материал, активированный нетканый углеродный материал АНМ, карбонеткалон, карбонеткалон-А, МТИЛОН. В зависимости от природы металла в реакции образуются в качестве основного продукта или  $\text{CO}$ , или  $\text{CH}_4$ . Основным продуктом реакции на Co- и Ni-катализаторах является  $\text{CH}_4$ , а на Fe- и Cu-системах -  $\text{CO}$ . Было изучено влияние природы носителя и состава катализатора на превращения  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$ . Эффективными носителями для изученных катализаторов являются АНМ и AP-3. Наибольшей удельной активностью характеризовались катализаторы на основе АНМ. Оптимальная концентрация Co, Ni, Cu в них составляла 10 % (вес.), а Fe – 2,5 %. Никелевый образец превосходил по активности в образовании метана Co-катализатор, а Cu-образцы были эффективнее при восстановлении  $\text{CO}_2$  до  $\text{CO}$ , чем Fe-катализаторы.

На катализаторах 10 % Cu/АНМ и 10% Ni/АНМ были изучены кинетика и механизм образования  $\text{CO}$  и  $\text{CH}_4$ . Кинетику реакций изучали в стеклянной цельнопаяной проточно-циркуляционной установке с обогревом реакционного цикла

при атмосферном давлении. Опыты проводили при начальных парциальных давлениях  $P_{CO_2}^o = 0,08-0,33$ ,  $P_{H_2}^o = 0,40-0,92$  и специально вводимого оксида углерода  $P_{CO}^o$  до 0,067 атм., температурах 360-420 °С для никелевого и 560-620 °С для медного катализаторов, объемных скоростях  $CO_2$  - 400-24000 ч<sup>-1</sup>. Было показано, что изученные реакции протекали в кинетической области.

Единственными продуктами реакции на медных катализаторах являются СО и Н<sub>2</sub>О. Кинетическое уравнение, наилучшим образом описывающее экспериментальные данные, учитывает протекание обратной реакции. В знаменатель уравнения входят парциальные давления водорода в степени 0,5, диоксида углерода и воды в первой степени. Предложена схема процесса, в которой медленной является стадия взаимодействия адсорбированного карбоксилатного комплекса и атома водорода.

На никелевом катализаторе при взаимодействии  $CO_2$  и  $H_2$  протекают следующие реакции:

1.  $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$
2.  $CO + 3H_2 = CH_4 + H_2O$
3.  $2CO = C + CO_2$  (реакция Белла-Будуара).

Найдены кинетические уравнения этих реакций и предложен механизм процесса. Кинетические уравнения реакций имеют одинаковый знаменатель, в который входят парциальные давления водорода в степени 0,5, монооксида углерода и воды в первой степени. Медленной стадией образования метана является взаимодействие адсорбированного формильного комплекса и атома водорода. Реакция Белла-Будуара протекает через медленную стадию взаимодействия адсорбированной молекулы СО с поверхностью катализатора.

Полученные кинетические данные могут быть использованы для математического моделирования процессов образования СО и  $CH_4$  на предложенных нами катализаторах на основе активированного нетканого углеродного материала. Это позволит определить конструкции реакторов и найти оптимальные технологические режимы процессов получения монооксида углерода и метана.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 04-03-32306а).

УД-I-7

**НОВЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯМИ,  
ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННО ВАЖНЫХ  
ПРОЦЕССАХ**

Навалихина М.Д., Каган Д.Н., Проскурнин А.М.<sup>1</sup>, Быховский М.Я.<sup>2</sup>

*Институт высоких температур РАН, Москва*

<sup>1</sup>*ОАО ГИАП, Москва*

<sup>2</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

*E-mail: [d.n.kagan@mtu-net.ru](mailto:d.n.kagan@mtu-net.ru)*

Учитывая высокую стоимость и недостаточную селективность широко распространенных катализаторов гидрирования, включающих Pt и Pd, недостатки промышленных катализаторов Ni-Cr и ряда других традиционных контактов, очевидно, что разработка новых никелевых катализаторов на носителях, эффективных в гидрировании различных классов органических соединений, является весьма актуальной задачей.

На протяжении ряда лет было показано [1-3], что с помощью модифицирования низкопроцентных никелевых катализаторов (2-6 % Ni масс.) гетерополисоединениями (ГПС) вольфрама на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> могут быть приготовлены высокоактивные селективные катализаторы гидрирования ненасыщенных соединений, а также селективного гидрирования карбонильных соединений в спирты.

В настоящей работе исследованы новые катализаторы этого типа в реакциях гидрирования бензола и олефинов (нонен, изобутилен). Изучено влияние состава ГПС, структуры носителя, добавок Pd (0,015-0,03 % масс.) на активность этих катализаторов, а также возможность их использования в реакциях гидроизомеризации n-парафинов при изменении природы ГПС.

Показано, что в процессе гидрирования бензола в циклогексан, например, производительность нового катализатора типа МД-2(X<sub>1</sub>)-2 с 6 % Ni сопоставима с производительностью промышленного Ni-Cr катализатора 1.272 и 1.254 л бензола / л КТ×час. В то же время при пересчете на 1г Ni относительная активность Ni-Cr катализатора не превышает величину 4,3, для модифицированных же никелевых катализаторов она возрастает до 22-63 ед.

С целью уточнения этих характеристик проведена оценка коэффициента эффективного использования Ni (K<sub>эф</sub>) для новых катализаторов при гидрировании

бензола в стандартных условиях ( $T=433\text{K}$ ,  $p=1\text{ МПа}$ ). Показано, что относительное изменение доли активного Ni, оцениваемой  $K_{эф}$ , по сравнению с Ni-Cr ( $K_{эф}=1$ ), составляет для ряда модифицированных никелевых катализаторов величины от 31 до 107,4 в зависимости от вида ГПС, структуры носителя, добавок Pd (не превышающих 0,015-0,03 % масс. и содержания Ni (4-6 % масс.)).

Установлено, что использование указанных контактов в гидрировании олефинов позволяет существенно снизить температуру реакции и получить высокую производительность процесса, сопоставимую с производительностью Ni-Cr катализатора, либо превосходящую ее [3].

При гидрировании изобутилена на палладированных никелевых катализаторах, например, найдено, что для образцов, модифицированных ГПС, превращение олефина достигает 50-100 % уже при  $40\text{ }^\circ\text{C}$  и 0,1 МПа.

В реакции гидрирования ацетона в изопропанол модифицированные никелевые катализаторы обеспечивают более высокую активность и селективность, чем Ni-Cr (пром.) катализатор при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  и давлении 0,1 МПа.

С помощью физико-химических методов исследования (порометрия, ИКС, ЯМР, термический анализ и др.) сделана попытка объяснить аномально высокую активность модифицированных ГПС никелевых катализаторов. В частности, предполагается формирование на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  вторичной структуры активной фазы катализатора, включающей ГПС и наночастицы металлического Ni.

Полученные данные убедительно показывают, что предлагаемые никелевые катализаторы, модифицированные специальными видами ГПС, могут с успехом использоваться в промышленности в целом ряде важных технологий, прежде всего гидрооблагораживания моторных топлив: на стадиях деароматизации, гидростабилизации и гидроизомеризации n-парафинов [4]. Указанные катализаторы весьма перспективны и для получения экологически чистых спиртовых топлив, поскольку они обеспечивают селективную гидроочистку сырых спиртов от альдегидов и кетонов.

#### Литература

1. М.Д. Навалихина, Г.С. Головина, Ю.И. Петров, *Химия твердого топлива*, 1984, № 6, с. 89.
2. М.Д. Навалихина, И.Л. Малкина, В.И. Гаранин, *Нефтехимия*, 1990, т. 30, с. 26.
3. М.Д. Навалихина, О.В. Крылов, *Успехи химии*, 1998, т. 67, № 7, с. 656.
4. М.Д. Навалихина, Д.Н. Каган, Э.Э. Шпильрайн, *Современные моторные топлива, улучшение их экологических и служебных характеристик путем разработки и применения новых катализаторов для стадий гидрооблагораживания*. Препринт ОИВТ РАН № 8-472, – М., 2003, 137 с.



## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА ОКИСЛЕНИЕМ *n*-БУТИЛЕНОВ

Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Максимовская Р.И

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

*E-mail: [matv@catalysis.nsk.su](mailto:matv@catalysis.nsk.su)*

*Разработан новый способ синтеза метилэтилкетона каталитическим окислением *n*-бутилена в присутствии водных растворов ( $Pd + H_aP_zMo_yV_xO_b$ ).*

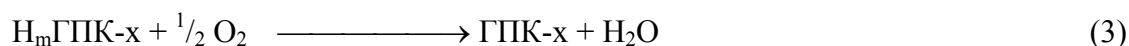
Основная масса производимого в мире метилэтилкетона (МЭК) используется в качестве растворителя для красок, эмалей, покрытий, полиуретановых и других смол. В России МЭК используется в качестве депарафинизатора смазочных масел, обеспечивающего их морозоустойчивость. МЭК является также сырьём для химических производств тонкого органического синтеза. В настоящее время МЭК в России не производится.

В 70-е годы XX в. нами был предложен способ прямого каталитического окисления *n*-бутиленов в МЭК по реакции (1) [1].



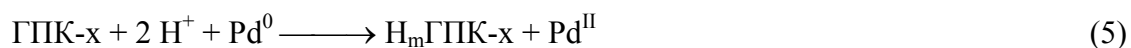
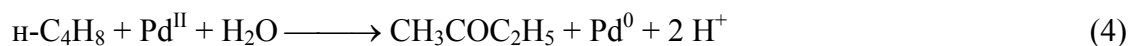
Катализаторами этого процесса были водные растворы комплекса палладия(II) и Мо-V-фосфорных гетерополиокислот  $H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$  (ГПК-*x*,  $2 \leq x \leq 6$ ) структуры Кеггина.

Для обеспечения взрывобезопасности и улучшения селективности процесс (1) при пилотных испытаниях на Омском заводе СК в 1987 году проводили в две стадии в разных реакторах: 1) взаимодействие *n*-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> с раствором катализатора по реакции (2) с образованием восстановленной формы ГПК-*x* (H<sub>m</sub>ГПК-*x*); 2) регенерация окисленной формы ГПК-*x* кислородом по уравнению (3):



Избирательность каталитической системы (Pd<sup>II</sup> + ГПК-*x*) в её двухстадийном варианте (2) + (3) превышает 97 %.

Реакция (2), в свою очередь, состоит из стадий (4) и (5), в ходе которых комплекс  $\text{Pd}^{\text{II}}$  окисляет  $n\text{-C}_4\text{H}_8$  в МЭК, а ГПК-х окисляет  $\text{Pd}^0$  в  $\text{Pd}^{\text{II}}$  [2]:



Многостадийной является и реакция (3). Полнота её протекания возрастает с повышением температуры и давления  $\text{O}_2$  [3]. Производительность катализатора ( $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{ГПК-х}$ ) в процессе (2) + (3) определяется числом атомов ванадия (х) в молекуле ГПК-х и её концентрацией.

Однако катализатор на основе Na-соли ГПК-4 структуры Кеггина оказался недостаточно устойчивым, поскольку его окисленные формы постепенно выделяли ванадийсодержащие осадки ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) из-за недостаточной гидролитической устойчивости растворов при температурах  $\sim 140^\circ\text{C}$ .

В 2000 году были возобновлены работы по совершенствованию катализатора ( $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{ГПК-х}$ ). Вместо ГПК-х структуры Кеггина были использованы Мо-V-фосфорные ГП-кислоты модифицированных составов, отвечающих брутто-формуле  $\text{H}_a\text{P}_z\text{Mo}_y\text{V}_x\text{O}_b$  (ГПК-х'), удовлетворяющей следующим условиям:  $1 \leq z \leq 3$ ;  $8 \leq y \leq 16$ ;  $1 \leq x' \leq 12$ ;  $a = 2b - 6y - 5(x'+z)$ ;  $40 \leq b \leq 89$  [4]. Растворы новых ГПК-х' смогли выдержать температуры до  $180\text{-}190^\circ\text{C}$  без образования осадков. Использование таких температур позволило увеличить глубину и скорость регенерации ГПК-х' по реакции (3), в 6 раз увеличить производительность катализатора, а также его стабильность.

В настоящее время на базе ООО "Синтез-Инжиниринг" (г. Дзержинск Нижегородской обл.) построена опытно-промышленная установка по отработке МЭК-технологии производительностью до 300 кг МЭК/сутки. При её создании использованы конструкционные изменения и новые катализаторы. Для выпуска нового катализатора ( $\text{Pd}^{\text{II}} + \text{ГПК-х}'$ ) построена катализаторная фабрика.

#### Литература

1. Pat. 826603, Belgium, 1975. / Matveev K.I., Shitova N.B., Pai Z.P. et al. – 27 p.
2. Zhizhina E.G., Simonova M.V., Odyakov V.F., Matveev K.I. // React. Kin. Cat. Letters – 2003, V.80, N.1, P. 171-180.
3. Жижина Е.Г, Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И.. // Химия в интересах устойчивого развития – 2004, Т. 12, С. 683-688.
4. Пат. 2243818, Россия, 10.01.2005. / Матвеев К.И., Одяков В.Ф., Жижина Е.Г., Балашов А.Л., Федотов А.В. // Изобретения – 2005, вып. 1.

## УД-I-9

### КАТАЛИЗАТОР ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ПАРАФИНОВ В СТАЦИОНАРНОМ СЛОЕ НА НОВОМ АЛЮМООКСИДНОМ КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ

Пахомов Н.А., Тихов С.Ф., Дятлова Ю.В., Бабенко В.С., Садыков В.А, Буянов Р.А.

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

*E-mail: [pakhomov@catalysis.ru](mailto:pakhomov@catalysis.ru)*

В рамках исследований, направленных на создание отечественного катализатора для процессов дегидрирования низших C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> парафинов в стационарном слое (процессы Катофин и Катадиен), в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН разработан высокоактивный и селективный катализатор на **принципиально новом Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al керамометаллическом** носителе.

**Керамометаллы (керметы)** являются композитными материалами, содержащими один или несколько металлов в комбинации с одной или несколькими керамическими фазами. Свойства керметов являются промежуточными между свойствами пористых металлов, получаемых методами порошковой металлургии и обладающих высокой механической прочностью, пластичностью, теплопроводностью, электропроводностью, и свойствами высокодисперсной пористой оксидной керамики, имеющей высокую термическую и химическую стойкость, высокую твердость.

Метод синтеза **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al кермета** основан на гидротермальной обработке порошкообразной алюминиевой шихты, помещенной в ячейку специального формовочного устройства [1]. В процессе обработки происходит химическое взаимодействие металлического алюминия с парами воды с образованием гидроксидной алюминиевой фазы. Процесс сопровождается увеличением объема шихты в замкнутом пространстве, что приводит к возникновению эффекта самозапрессовки. В результате получаемый кермет приобретает форму ячейки формовочного устройства и обладает высокой механической прочностью.

Синтезируемые данным методом **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al керметы** обладают рядом особых физико-химических свойств, получение которых невозможно ни одним из существующих коллоидно-химических методов формирования пористых тел. По текстурным свойствам данные керметы можно отнести к классу материалов, промежуточному между традиционной оксидной высокопористой керамикой и пеноматериалами.

В данной разработке, с целью существенного снижения стоимости и повышения механической прочности керамета, в шихту, помимо металлического алюминия, добавляется продукт термохимической активации гиббсита (60-80мас. %), который в условиях синтеза легко регидратируется в гидроксидную фазу псевдобемита [2].

После стандартной термической обработки на полученный  $Al_2O_3/Al$  **керамометаллический** носитель была нанесена оксидно-хромовая фаза активного компонента. Результаты лабораторных испытаний показали, что катализатор по каталитической активности и селективности в реакциях дегидрирования пропана, изобутана и н-бутана в сопоставимых условиях испытания превосходит лучшие мировые аналоги [3]. Так, например, на катализаторе  $Cr_2O_3/Al_2O_3-Al$  при степенях превращения изобутана 60-65 % селективность составляет 95-97 мол. %, что на 2-3 мол. % выше, чем для катализатора типа Гудри. По механической прочности получаемый носитель и катализатор находится на уровне лучших мировых стандартов. Высокие показатели активности и особенно селективности обусловлены особыми текстурными характеристиками керамометаллического носителя. Тонкопористая структура и высокая удельная поверхность способствует получению высокой дисперсности активного компонента. В то же время наличие ультрамакропор (поры размером более 1 мкм) в катализаторе обеспечивает устранение внутридиффузионных торможений в процессе дегидрирования. Данный катализатор перспективен для использования в процессе получения дивинила методом Катадиен, а также пропилена и изобутилена методом Катофин.

Приготовление керамометаллического носителя и катализатора отработано на лабораторном уровне. Для дальнейшего продвижения разработки требуется провести мероприятия, связанные с конструированием и разработкой формовочных устройств для приготовления укрупненных партий носителя; отработкой технологии приготовления опытной партии носителя и катализатора на опытном производстве ИК СО РАН и проведением испытаний каталитической активности и стабильности катализатора в реакции дегидрирования н-бутана и изобутана на пилотной промышленной установке.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 02-03-32277 и Минпромнауки НШ-2120.2003.3 (Ведущие научные школы России).

#### Литература

1. Тихов С.Ф., Фенелонов В.Б., Садыков В.А. и др. // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41. – 6. – С. 907–915.
2. Заявка № 2004114812 от 17.05.04 на патент РФ – утвр.
3. Заявка № 2004114811 от 17.05.04 на патент РФ – утвр.

**ШАРИКОВЫЕ БИЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
КРЕКИНГА**

Смирнов В.К., Ишмияров М.Х.<sup>1</sup>, Рахимов Х.Х.<sup>1</sup>, Рогов М.Н.<sup>1</sup>, Лукьянчиков И.И.<sup>1</sup>,  
Барсуков О.В., Бабаев М.И.

*ООО “Компания КАТАХИМ”, Москва*

*<sup>1</sup>ОАО “Салаватнефтеоргсинтез”, Салават*

*E-mail: [catachem@mtu-net.ru](mailto:catachem@mtu-net.ru)*

Эффективным способом углубления переработки нефти на 10÷15 % является повышение конца кипения сырья каталитического крекинга. При крекинге тяжёлых вакуумных дистиллятов на промышленных установках типа 43-102 существует задача повышения октанового числа получаемых бензинов.

В настоящей работе в лабораторных условиях проведен синтез шариковых катализаторов крекинга по схеме производства Завода Катализаторов ОАО “Салаватнефтеоргсинтез”, в которые, наряду с цеолитом типа Y, введен второй цеолит, типа ZSM-5, или цеолит типа морденит. Проведено механическое смешение моноцеолитных катализаторов в разном соотношении и исследованы свойства бицеолитной каталитической системы в зависимости от способа её создания. Исследованы октановые характеристики полученных бензинов.

По результатам исследований в процессе крекинга тяжёлого вакуумного газойля показано, что введение в катализатор, содержащий цеолит типа Y, дополнительного количества цеолита ZSM-5 (типа пентасил с M=33,7) до 2,5 % масс приводит к повышению насыпного веса. Дальнейшее увеличение содержания цеолита ZSM-5 до 5,0 % масс приводит к снижению насыпного веса. Усадка после прокалики возрастает при 2,5 % масс цеолита ZSM-5, снижаясь при 5,0 % масс цеолита ZSM-5. Введение в катализатор дополнительно цеолита ZSM-5 до 5,0 % масс приводит к повышению выхода газа, некоторому увеличению в составе бензинов содержания ароматических углеводородов, непредельных углеводородов, небольшому снижению содержания нафтеновых углеводородов и парафиновых углеводородов.

Замена в катализаторе цеолита ZSM-5 на цеолит NaM (типа морденит с M=10) приводит к снижению насыпного веса катализатора, снижению усадки после прокалики,

повышению усадки после стабилизации, уменьшению выхода газа и не приводит к изменению выхода бензина.

В результате крекинга вакуумного газойля на бицеолитных каталитических системах, представляющих собой механическую смесь катализаторов, один из которых содержит цеолиты ZSM-5 разного происхождения с катализатором, а второй содержит один цеолит типа Y, видно, что с ростом содержания ZSM-5 до 0,3 % в смеси выход бензина практически не изменяется, а его октановое число увеличивается более чем на 4 единицы ИМ. При дальнейшем повышении содержания ZSM-5 выход бензина понижается, а октановое число продолжает расти вплоть до 93÷94,5 ед. ИМ. Снижение выхода бензина сопровождается снижением выхода лёгкого газойля.

По результатам анализа бензина видно, что введение ZSM-5 в виде шарикового аддитива к промышленному катализатору приводит к понижению йодного числа бензина крекинга, кроме того, в области малых количеств ZSM-5 в изученной реакционной системе **снижение выхода бензина с ростом содержания второго цеолита происходит значительно медленнее, нежели происходит возрастание октанового числа.** Видно, что практически целесообразным является содержание цеолита ZSM-5 в бицеолитной каталитической системе не более 0,3÷0,4 % масс.

В результате каталитического крекинга на бицеолитной каталитической системе, представляющей собой механическую смесь, состоящую из катализаторов с одним цеолитом типа Y и одним цеолитом типа морденит, получено, что с увеличением содержания морденита в механической смеси выход бензина снижается, а октановое число бензина незначительно возрастает. Йодное число бензина при крекинге на механической смеси катализаторов, по сравнению с катализатором, содержащим один цеолит типа Y, уменьшается.

**Вывод:** В результате проведённых исследований показано, что в каталитическом крекинге целесообразно применение бицеолитной каталитической системы, представляющей собой смесь катализаторов, содержащих отдельно цеолит типа Y и цеолит типа ZSM-5.

**ПЕРЕНОС Cr (VI) ЧЕРЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ  
МЕМБРАНЫ**

Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Лапик Ф.<sup>1</sup>

*Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,  
Киев, Украина*

<sup>1</sup>*Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, CNRS-ENSIC, Nancy, France*

*E-mail: [dzyazko@ionc.kar.net](mailto:dzyazko@ionc.kar.net)*

Метод электродиализа, позволяющий осуществлять непрерывное извлечение ионов из разбавленных растворов, является перспективным для извлечения анионов Cr (VI) из промышленных стоков. К сожалению, анионообменные мембраны на основе органических полимеров, содержащих четвертичные аммониевые группы, являются неустойчивыми в агрессивных средах, особенно в присутствии окислителей. Известно, что неорганические мембраны характеризуются значительной химической устойчивостью по сравнению с органическими. Основным недостатком этих материалов является отсутствие селективности. Кроме того, процессы электродиализа с участием неорганических мембран осложнены электроосмосом.

Введение ионообменной составляющей, а именно гидратированного диоксида циркония (ГДЦ) в инертную керамическую матрицу приводит к увеличению селективности мембран и ликвидации электроосмоса. В зависимости от кислотности среды ГДЦ проявляет анионообменные или катионообменные свойства (Табл. 1):

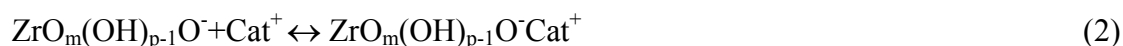


Таблица 1. Свойства композиционных керамических мембран

№	Эффективный диаметр пор, нм	Обменная емкость, ммоль г <sup>-1</sup>		Мембранный потенциал, мВ (0.005 / 0.01 M HCl)	Электропроводность, Ом <sup>-1</sup> м <sup>-2</sup> , в растворах H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	
		Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>		0.05 M	0.001 M
1	180	4.5·10 <sup>-3</sup>	4.4·10 <sup>-3</sup>	11.0	4010	402
2	140	9.2·10 <sup>-3</sup>	9.3·10 <sup>-3</sup>	13.5	1508	142
3	83	1.0·10 <sup>-2</sup>	1.0·10 <sup>-2</sup>	14.9	1059	100

Мембраны, содержащие ГДЦ, также проявляют амфотерные свойства: в кислой среде они являются анионпроницаемыми, а в щелочной – катионпроницаемыми (рис. 1). В случае, если по обе стороны композиционной мембраны находятся щелочной и кислотный растворы, она приобретает биполярные свойства - при этом ее сопротивление резко возрастает.

Основные закономерности переноса анионов Cr (VI) через мембраны различного состава были исследованы при  $\text{pH} < 7$ . Обнаружено, что поток Cr (VI) через мембраны с увеличением плотности тока возрастает нелинейно (при  $i < i_{\text{пр}}$ ), что обусловлено как изменением состава хромат-анионов, так и поляризацией мембран (рис. 2). Увеличение количества ионообменной составляющей в фазе мембран приводит к уменьшению их поляризуемости. Найдено также, что интенсификации переноса способствует увеличение концентрации Cr (VI) в очищаемом растворе, либо сдвиг pH раствора в кислую область. При  $i = i_{\text{пр}}$  числа переноса Cr (VI) составляли 0.33, 0.51 и 0.63 для образцов № 1, 2 и 3, соответственно (нумерация соответствует данным табл. 1).

Полученные числа переноса Cr (VI) для композиционных керамических мембран в 2-4 раза выше, чем, например, для химически стойкой органической мембраны на основе фторированного поливинилидена, содержащей аminosилоксановые группы [1]. Дальнейшее улучшение эксплуатационных характеристик керамических мембран связано с увеличением их электропроводности.

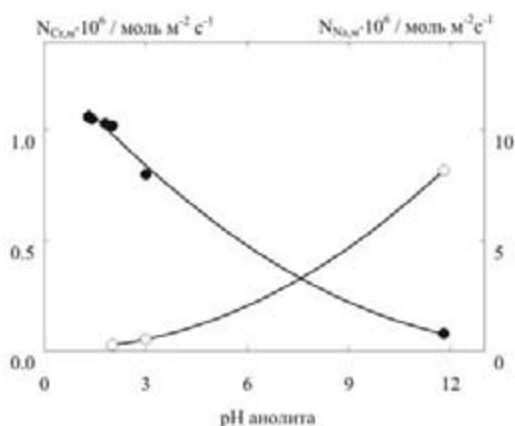


Рис. 1. Потоки Cr (VI) в анолит (●) и  $\text{Na}^+$  в католит (○) как функции pH анолита.

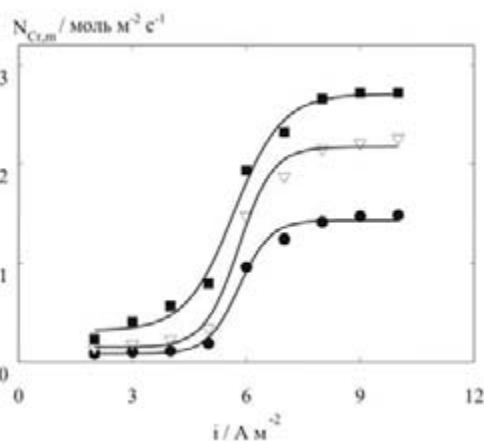


Рис. 2. Потоки Cr (VI) через мембраны как функции плотности тока. Образцы № 1 (●), 2 (▽), 3 (■). Концентрация Cr (VI) в католите составляла  $2 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3}$ .

#### Литература

1. S. Roualdes, N. Kourda, J. Durand and G. Pourcelly, *Desalination* 146 (2002) 273



**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ НАУКИ И  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Казимиров В. Н.

*ЗАО «ШАГ», Москва*

*E-mail: [vkazimirov@aurus.ru](mailto:vkazimirov@aurus.ru)*

В докладе рассматриваются физико-химические основы сверхкритических (СК) флюидных технологий. Дается характеристика СК флюидного состояния вещества, являющегося газом с точки зрения отсутствия ближнего порядка, но близкого к жидкостям по плотности и ряду других параметров. Рассматриваются особенности процессов в СК флюидах с позиций термодинамики и явлений переноса, основы технологического использования уникальных свойств СК флюидов.

Уникальное сочетание физико-химических и транспортных свойств СК флюидов является основой нового технологического направления, активно развиваемого в мировой практике уже в течение двух десятилетий. Наиболее развитыми областями применения СК-технологий являются:

- экстракция и извлечение различных компонентов из природного сырья;
- разделение смесей (аналитическая и препаративная хроматография);
- очистка и обеззараживание поверхностей;
- создание полимерных материалов с особыми свойствами и изделий из них (адсорбенты, мембраны, имплантаты и др.);
- получение высокодисперсных материалов;
- импрегнирование различных материалов (волокна, полимеры, древесина).

В частности, СК экстракция широко применяется в пищевой, фармацевтической промышленности, косметологии. Использование в качестве экстрагента СК диоксида углерода позволяет получать экстракты, не содержащие посторонних веществ даже в следовых количествах, а также проводить тонкое фракционирование экстрагированных смесей и выделять их индивидуальные компоненты.

Особая область, доступная почти исключительно СК технологиям, - создание полимерных материалов с контролируемой пористостью, в том числе – высокочистых с повышенной биологической совместимостью.

Проведение различных реакций в СК средах открывает новые перспективы для химической и родственных ей отраслей промышленности. В частности, проведение ряда каталитических реакций в среде СК флюида позволяет резко снизить закоксовывание катализатора и увеличить срок его службы. Кроме того, реакционная способность и направления реакций «обычных» веществ в СК условиях могут резко меняться, что открывает возможности создания принципиально новых процессов.

Компания "THAR Tech." является признанным мировым лидером в производстве оборудования, в котором реализуются преимущества СК сред. Компания предлагает серийное и уникальное оборудование для различных применений – как технологических, так и в области научных исследований: линейку аппаратуры для СК экстракции, для получения высокодисперсных материалов, а также уникальные приборы для СК хроматографии. Повышенная эффективность этого метода по сравнению с его аналогом - жидкостной хроматографией – определяется гораздо более высокими скоростями переноса в СК средах по сравнению с «обычными» жидкостями.

Продукцию компания "THAR Tech." на рынке России и СНГ представляет ЗАО "ШАГ". Помимо подбора и поставки оборудования ЗАО "ШАГ" осуществляет его пуск и наладку, гарантийное и пост-гарантийное обслуживание. Кроме того, всем заинтересованным организациям предлагается сотрудничество в проведении исследований и разработке технологий, использующих уникальные свойства СК флюидов.

**СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ  
НА ОСНОВЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА И  $\alpha$  - ОЛЕФИНОВ**

Белов Г.П., Смирнов Ю.Н., Голодков О.Н.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.*

*E-mail: [gbelov@cat.icp.ac.ru](mailto:gbelov@cat.icp.ac.ru)*

Чередующиеся сополимеры монооксида углерода (СО) с олефинами представляют собой новое поколение экологически чистых функциональных сополимеров, которые могут найти широкое применение в различных областях промышленности и сельского хозяйства. Их промышленный синтез, начатый фирмой Шелл в середине 90-х годов прошлого века, привлек внимание ведущих мировых производителей и потребителей полимеров [1-3].

Специфика химического строения чередующихся сополимеров монооксида углерода с этиленом и  $\alpha$ -олефинами (т.н. поликетонов) на основе тройных сополимеров окиси углерода, этилена и различных  $\alpha$ -олефинов, когда имеется возможность в широких пределах варьировать структуру неполярных алифатических фрагментов, позволяет рассматривать эти полимеры для использования их в качестве клеев, покрытий, связующих или полимерных аппретов при производстве композиционных материалов [4-6].

В докладе рассматриваются результаты исследований по использованию поликетонов в качестве полимерных аппретов, предварительно наносимых из раствора на стекло – и углеармирующие материалы, с последующим их совмещением с термопластичными – неполярной полиэтиленовой (ПЭ) - и полярной полиамидной (ПА) матрицами. Совмещение термопластичных матриц с аппретированными армирующими материалами: стеклотканью Э – 180 и углелентой ЛУ-П-01 проводили по пленочной технологии из расплава путем контактного прессования. В качестве третьего сомономера при синтезе поликетонов использовали  $\alpha$ -олефины с разной длиной алифатического радикала: **гексен-1**, **гептен-1**, **октен-1**, **нонен-1**. Соплимеры наносились на армирующий материал из раствора в *m*-крезоле с варьируемым процентом наноса аппрета в пределах 0 – 10 % масс.

Из рис. 1 видно, что прочность при растяжении однослойных пластиков (препрегов) на основе ПЭ – матрицы и стеклоткани Э – 180 с ростом содержания полимерного аппрета для всех сополимеров проходит через максимум в районе 1.5 – 2.0 % масс., достигая в максимуме 40-60 % упрочнения по сравнению с не аппретированной стеклотканью. В то же время, значения модуля упругости для всех четырех типов поликетонов с ростом содержания аппрета линейно возрастали, удваиваясь при 4-5 % масс. аппрета. Эти результаты объяснены с точки зрения механизма аппретирования, при котором упрочняющий эффект достигается не только за счет роста величины адгезионной прочности на границе раздела стекло - матрица (микроуровень), но прежде всего за счет роста полноты склейки моноволокон комплексной нити (макроуровень), что повышает степень их кооперативности при механическом нагружении.

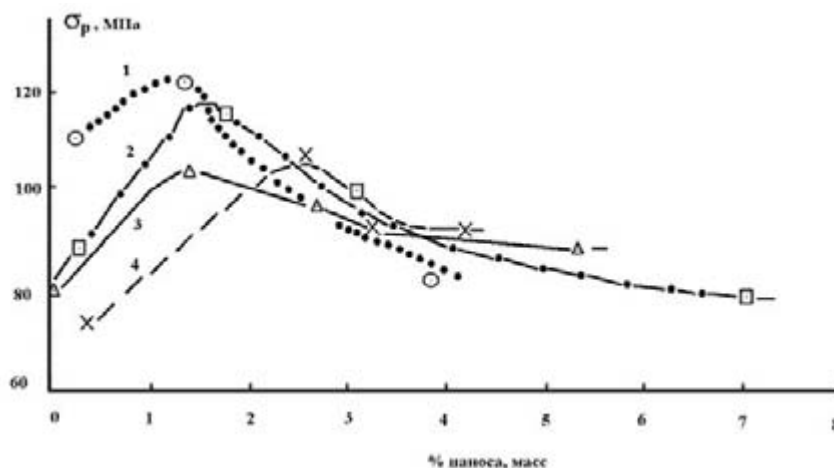


Рис. 1 Влияние типа чередующегося сополимера этилен-СО- $\alpha$ -олефин и его количества на стеклоткани на разрывную прочность микропластика на основе полиэтиленовой матрицы.

$\alpha$ -олефин: 1- гексен-1, 2 – гептен-1, 3 – октен-1, 4 – нонен-1

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 04-03-32671)

#### Литература

1. Drent E., Budzelaar P.H.M., Chem. Rev., **1996**, Т. 96, 663
2. Белов Г.П., Высокомолекулярные соединения, **1998**, Т. 40, 503.
3. Белов Г.П., Высокомолекулярные соединения, **2001**, Т. 43, 1651.
4. Белов Г.П., Новикова Е.В., успехи химии, **2004**, Т. 73, № 3, С. 267-291
5. Смирнов Ю.Н., Белов Г.П., Барелко В.В., Голодков О.Н., Новикова Е.В., Помогайло А.Д., Данилов К.Е. Пластические массы, **2004**, № 8, С. 307
6. Богданова С.А., Шашкина О.В., Белов Г.П., Голодков О.Н., Барабанов В.П., Старостина И.А. высокомолекулярные соединения, **2004**, т. 46, № 10, с. 1720

## УД-II-2

### НОВЫЕ КАТИОННЫЕ ЛАТЕКСЫ С ПОЛЫМИ ЧАСТИЦАМИ

Сорочинская О.В., Павлюченко В.Н., Примаченко О.Н., Иванчѐв С.С.

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

*E-mail: [Pavlyuch@SM2270.spb.edu](mailto:Pavlyuch@SM2270.spb.edu)*

Полые полимерные частицы являются многофункциональными добавками, используемыми при получении полимерных композиций, лакокрасочных материалов, покрытий на бумаге и в других областях в качестве белого пигмента, наполнителя, снижающего плотность материала, и добавки, уменьшающей внутренние напряжения при формировании покрытия или полимерного изделия. Использование полых полимерных частиц в виде водных латексов является наиболее удобной формой, особенно в «водных технологиях», таких как производство бумаги, водных дисперсионных красок, получение покрытий или полимерных композиций на основе водных преполимеров (преконденсатов) термореактивных смол.

Известны методы получения латексов с полыми полимерными частицами, основанные на многостадийной технологии: А. Водно-эмульсионная (со)полимеризация этиленненасыщенных мономеров, один из которых содержит функциональные группы, способные при определенной химической обработке ионизироваться; Б. Сополимеризация в присутствии латексных частиц, полученных на стадии А, этиленненасыщенных мономеров с образованием частиц с морфологией ядро (сополимер, полученный на стадии А)-оболочка (сополимер, полученный на стадии Б); В. Химическая обработка функциональных групп ядра, вызывающая их ионизацию, гидратацию, набухание сополимера ядра и расширение оболочки, приводящая к образованию частиц с одной центральной полостью [1].

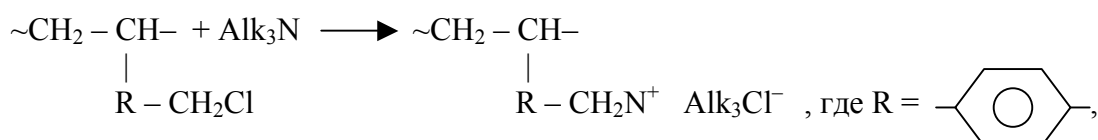
В ряде патентов [2,3,4,5] описаны способы получения латексов с полыми частицами, в которых на стадии А в качестве функционального мономера используется ненасыщенная карбоновая кислота, а на стадии В производится ионизация звеньев ненасыщенной карбоновой кислоты путем нейтрализации карбоксильных групп основанием. Во всех указанных патентах латексы имели анионную природу, т.к. синтез проводился в присутствии анионных ПАВ и инициаторов, образующих при разложении анион - радикалы. Между тем, некоторые области применения требуют использования

катионных полых частиц (отверждение пигментированных композиций в присутствии кислых катализаторов, введение полого пигмента в бумажную пульпу в качестве многофункциональной добавки, способствующей удерживанию других компонентов, частицы которых в воде имеют отрицательный заряд).

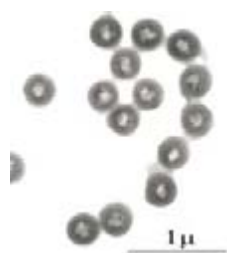
Нами предложен простейший способ получения полых частиц с положительным зарядом путём перезарядки анионных латексов катионными ПАВ [6]. Данным способом удастся решить и проблему повышения термостабильности полых частиц, если при перезарядке использовать катионные растворы меламинформальдегидных смол с последующим их отверждением на поверхности частиц. Покрытия, приготовленные с использованием таких полых частиц, имеющих дополнительную меламинформальдегидную оболочку, сохраняют свои оптические характеристики после термообработки при 170 – 190 °С [7]. Единственным недостатком метода перезарядки является недостаточная коллоидная устойчивость вновь образованной латексной системы.

Для устранения этого недостатка нами разработан принципиально новый прямой метод синтеза катионных латексов с полыми полимерными частицами по технологии получения латекса с морфологией частиц ядро – оболочка с использованием в качестве мономера, содержащего функциональные группы, винилбензилхлорида.

При синтезе латексов использовали катионные поверхностно-активные вещества и водорастворимые азоинициаторы. Ионизацию бензилхлоридных групп сополимера ядра проводили аминами по реакции:



в результате которой происходило превращение их в четвертичные, сильно гидратирующиеся аммониевые группы. Полученные полимерные катионные частицы имели одну центральную полость, заполненную водой, при высушивании вода диффундирует через оболочку, и полость заполняется воздухом. На рисунке приведена электронная микрофотография полученных полых катионных частиц.



Разработанный способ позволяет получать катионные латексы с полыми частицами с содержанием сухого вещества 11-25 % масс, общим диаметром 250 – 600 нм, относительным объёмом полости 0.50 – 0.85 и  $\zeta$  – потенциалом латексных частиц в пределах +35 до +50 мВ.

## УД-II-2

### Литература

1. В.Н. Павлюченко. Высокомолекулярные соединения. Сер.С.Т.46 № 312 с. 2140-2171 (2004)
2. US Patent 4427836, 1984. 07. 24
3. US Patent 4594363, 1986. 06. 10
4. US Patent 5494971, 1996. 02. 27
5. РФ Patent 2128670, 1999. 10. 04
6. WO Patent 0068310, 2000. 11. 16
7. WO Patent 0160510 A 1,2001/08/23

**ПОЛИВИНИЛХЛОРИД С ПРЕОБРАЗОВАННЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ  
СЛОЯМИ – НОВЫЙ ВИД ПОЛИМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ  
С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Соколова Н.П., Баулин В.Е., Чуваев В.Ф.,  
Бардышев И.И., Горбунов А.М., Киселев М.Р., Худяков А.А.

*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

*E-mail: [bardychev@phyche.ac.ru](mailto:bardychev@phyche.ac.ru)*

Получение нанопленок с функциональными группами лигандов как элементов молекулярной структуры, способных нековалентно связывать органические молекулы и комплексы металлов на поверхности полимерных материалов, является перспективным направлением создания новых материалов с заданными свойствами. Получение таких нанопленок основано на реакциях преобразования поверхностных слоев поливинилхлорида, в которых полимерные цепи «сшиваются» через атомы азота лиганда - моноэтаноламина, солей аминокислот или пептидов и т.п. По мере формирования сетчатых структур затрудняется диффузия реагентов, и реакция останавливается на глубине нескольких нанометров. Сетчатые структуры в 6 – 10 слоев непроницаемы для многих органических растворителей, в которых обычный ПВХ растворим или набухает. Модификация ПВХ приводит к увеличению плотности, механической прочности, теплоемкости и термостойкости материалов, а также к изменению электрического сопротивления, диэлектрической проницаемости и электризации. Окси- и карбоксильные группы пленок ПВХ могут вступать в реакции последующего построения слоев макроциклических и алициклических лигандных группировок. Нанопленки с функциональными группами лигандов способны нековалентно связывать спирты, ароматические молекулы (бензол, толуол). В результате взаимодействия лигандных групп с комплексами 3 – d переходных металлов получены ПВХ материалы с металл-ион наполненными нанопленками. В таких пленках, в зависимости от природы групп, образуются нейтральные, катионные и анионные координационные сферы, влияющие на механическую прочность, теплоемкость, термостойкость и другие свойства. В случае восстановленных ионов меди и никеля получены материалы, обладающие поверхностной проводимостью. Варьирование структурой лигандов, природой органических молекул и металлов, строением и зарядом координационных сфер открывает возможности направленного придания преобразованным ПВХ - материалам определенной совокупности свойств.



## УД-II-4

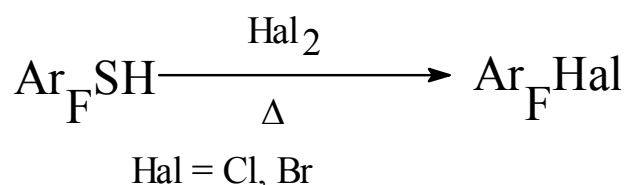
### ХЛОР- И БРОМПОЛИФТОРАРЕНЫ. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ

Платонов В.Е., Максимов А.М., Никульшин П.В.

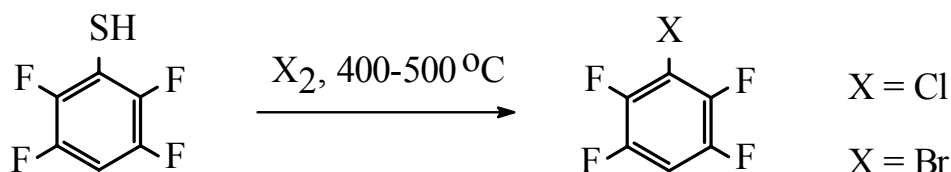
*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова, Новосибирск*

*E-mail: [platonov@nioch.nsc.ru](mailto:platonov@nioch.nsc.ru)*

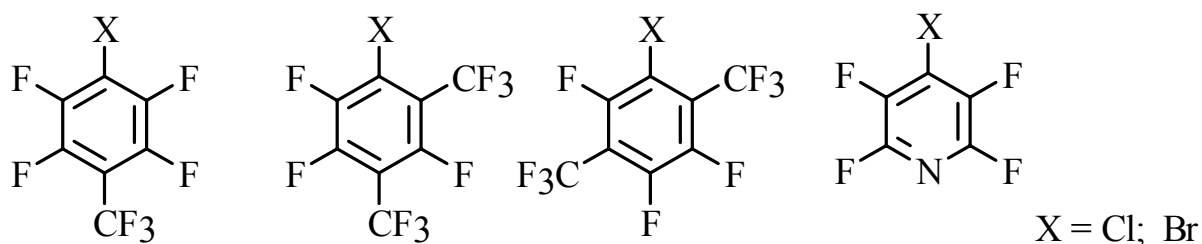
Полифторхлор- и –бромарены являются важными промежуточными продуктами для получения на их основе разнообразных функциональных производных полифтораренов с помощью реакций, в которых избирательно участвуют атомы хлора и брома (металлоорганический синтез, гидрогенолиз). В этой связи нами разработан новый метод получения широкого круга полифторированных хлор- и бромсодержащих ароматических соединений ряда бензола, индана, пиридина путем сопирилиза доступных полифторарентиолов и их аналогов с хлором и бромом в проточной системе при 400-500 °С. При сопирилизе происходит замена меркаптогруппы на галоген. Процесс протекает с высокой селективностью и приводит к получению целевых продуктов с высокими выходами.



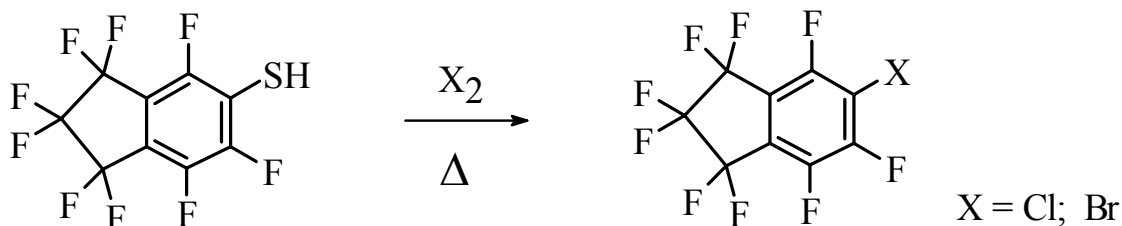
Таким образом были получены хлор- и бромпентафторбензолы из пентафторбензолтиола, 1-хлор- и 1-бром-2,3,5,6-тетрафторбензолы из 2,3,5,6-тетрафторбензолтиола (при этом замены атома водорода в кольце на галоген практически не наблюдается).



Ниже приведены другие хлор- и бромполифторарены, полученные аналогично из соответствующих полифторарентиолов.

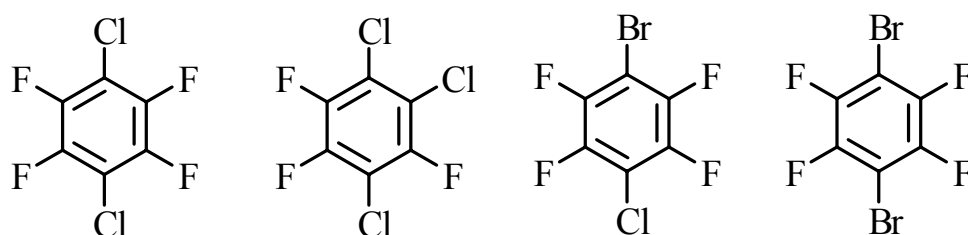


Из 5-нафтафориндантиола при сопирилизе с  $\text{Cl}_2$  или  $\text{Br}_2$  получены 5-хлор или 5-бромнафтафоринданы.



В приведенных выше примерах выходы целевых продуктов в реакциях с хлором или бромом достигают 68-95 %, а сырые продукты обладают чистотой – 92-99 %.

Данный метод использован также для получения труднодоступных полихлор- или полибромфтораренов, содержащих два – три атома хлора или брома.



Результат реакции 4-хлор-2,3,5,6-тетрафторбензолтиола с  $\text{Br}_2$  зависит от температуры сопирилиза. При повышенных температурах, наряду с заменой меркаптогруппы на бром, происходит также и замена хлора на бром.

На примере сопирилиза  $\text{C}_6\text{F}_5\text{SH}$  с  $\text{Cl}_2$  обсуждается механизм реакции замены меркаптогруппы на хлор с промежуточным участием пентафторбензолсульфенилхлорида.

Технологическими достоинствами найденных реакций являются их проведение в проточной системе при атмосферном давлении и в отсутствие растворителей, высокие выходы и высокая чистота сырых продуктов. Это может послужить основой при создании укрупненной установки для производства полифторхлор- и -бромаренов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Российской академии наук (ИП № 9.4).*

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ  
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И  
ПОЛИСУЛЬФОНА**

Касперчик В.П., Яскевич А.Л., Бильдюкевич А.В.

*ГНУ Институт физико-органической химии НАН Беларуси,*

*Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: [ufm@ifoch.bas-net.by](mailto:ufm@ifoch.bas-net.by)*

Ультрафильтрационные мембраны на основе сополимеров акрилонитрила характеризуются высокой устойчивостью к действию водомасляных эмульсий, коллоидного железа, а также хорошо себя зарекомендовали при разделении растворов белков и ферментов. Вместе с тем, мембраны из сополимеров акрилонитрила менее устойчивы к воздействию сильных кислот и щелочей, чем мембраны из полиамида и, тем более, из полисульфона. Известно [1], что при обработке ПАН гидразингидратом можно существенно повысить химическую стойкость полимера за счет образования триазольных и тетразольных циклических структур. Влияние данных процессов на характер изменения транспортных свойств пористых фильтрующих материалов, к которым относятся ультрафильтрационные мембраны, не исследовано.

Полисульфоновые (ПС) мембраны отличаются высокой устойчивостью к агрессивным средам. Одновременно с этим, для них характерна значительная адсорбция белковых веществ на поверхности в процессе ультрафильтрации, приводящая к потерям целевых компонентов и загрязнению мембран. Эти отрицательные явления можно уменьшить или предотвратить посредством направленной модификации поверхности полисульфоновых мембран гидрофильными полимерами. Варьируя концентрации полимеров и режимы нанесения, можно получить мембраны с регулируемыми физико-химическими свойствами. В основном ПС мембраны используются в качестве крупнопористой “подложки” в производстве мембран для нанофильтрации и низконапорного обратного осмоса. В литературе практически не упоминается о получении композитных ультрафильтрационных мембран на основе полисульфона.

В качестве исходных использовали мембраны из полиакрилонитрила марок ПАН-100 и ПАН-20 и из полисульфона марок ПС-50 и ПС-100 (ТУ РБ 14742403. 001-96).

Обработку мембран из ПАН проводили 30–40 % растворами гидразингидрата и солянокислого гидразина при 80–90 °С. Образцы мембран экспонировали в 1 М растворе гидроксида натрия и периодически измеряли их удельную гидравлическую проницаемость и задерживающую способность по поливинилпирролидону с  $M_w = 25\ 000$  Да.

Проведенные исследования для мембран из полиакрилонитрила показали, что:

- крупнопористые мембраны более устойчивы к щелочному омылению;
- механизмы действия гидразингидрата и солянокислого гидразина на матрицу исходных мембран существенно различаются;
- химическая устойчивость мембран из ПАН после воздействия на них гидразинсодержащих растворов повышается.

Мембраны из полисульфона модифицировали винильными полимерами, содержащими амидо- и аминогруппы в боковой цепи: поли-[N, (2-аминоэтил)акриламид] (ПАЭАА) и поли-[N, (2-диаминодиэтил)акриламид] (ПАДА). При нанесении ПАЭАА и ПАДА на мембраны в режиме ультрафильтрации помимо адсорбции происходило блокирование пористой структуры макромолекулами винильных полимеров. В результате увеличивались гидрофильность поверхности и задерживающая способность мембран. Нанесенный селективный слой стабилизировали с помощью химической сшивки бифункциональными агентами. В результате практической реализации исследований получены экспериментальные половолоконные мембранные модули на основе модифицированного полисульфона с НММП 10–20 кДа с пониженной адсорбционной способностью по белкам.

Работа была поддержана БРФФИ (грант X04-243).

#### Литература

1. Роскин Е.С. Акрилонитрила полимеры /Энциклопедия полимеров.– М.: Сов. энциклопедия.– 1972.– Т. 1.– С. 40–47.

## УД-II-6

# ЭНЕРГО - И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ НА БАЗЕ ТРУБЧАТЫХ ТУРБУЛЕНТНЫХ АППАРАТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ

Захаров В.П., Берлин А.А.<sup>1</sup>, Монаков Ю.Б.<sup>2</sup>

*Башкирский государственный университет, Уфа*

<sup>1</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа*

*E-mail: [ZaharovVP@mail.ru](mailto:ZaharovVP@mail.ru)*

Среди приоритетных направлений развития химии и технологии полимеров важная роль принадлежит изучению закономерностей протекания химических превращений, а также принципов формирования молекулярных характеристик образующихся продуктов с учетом процессов тепло- и массопереноса. Формирование в зоне реакции оптимальных условий, в первую очередь, однородных полей по концентрации реагентов и температуре, позволяет интенсифицировать химико-технологический процесс, определяет энерго- и ресурсосбережение, а также создание научно-обоснованных, экономичных, компактных технологий высокой экологической безопасности. Оптимальным с точки зрения интенсификации турбулентного смешения реакционной смеси при синтезе полимеров является использование малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции, имеющих самую высокую удельную производительность в химической технологии.

Выявлена возможность реализации в турбулентном режиме не только быстрых полимеризационных процессов (например, при получении полимеров и сополимеров изобутилена), но и полимераналогичных реакций при модификации полимеров. В частности, экспериментально оценено характерное время реакции хлорирования бутилкаучука в растворе молекулярным хлором  $\tau_x \leq 6$  с, что позволяет отнести ее к быстрым химическим процессам и реализовать в турбулентном режиме. Возможность формирования автотельного режима в реакторе диффузор-конфузорного типа решает проблему работы с высоковязкими растворами полимеров (бутилкаучука и хлорбутилкаучука) и позволяет снизить разброс по содержанию хлора практически в 3 раза за счет формирования дисперсной системы с развитой и постоянно обновляющейся поверхностью. На этой основе создан отечественный, патентночистый,

непрерывный процесс получения хлорбутилкаучука с использованием трубчатых турбулентных аппаратов еще и на стадиях нейтрализации образующихся кислых растворов, отмывки от ионов хлора и введения в раствор хлорбутилкаучука стабилизатора и антиагломератора.

Предложена интересная и практически важная идея разделения процессов (со)полимеризации олефинов и диенов в присутствии комплексных катализаторов Циглера-Натта на быструю (формирование активных центров) и медленную (непосредственно (со)полимеризация) стадии. В практическом плане это определяет целесообразность использования трубчатого турбулентного предреактора перед объемным аппаратом смешения с большим временем пребывания реагентов в зоне реакции для осуществления основного процесса ((со)полимеризация). Проведение быстрой стадии формирования центров роста макромолекул и инициирования при полимеризации диенов на комплексных каталитических системах Циглера-Натта позволяет в широких пределах изменять скорость процесса и определяет возможность снижения расхода катализатора, а также заметно улучшать молекулярные характеристики образующихся полимеров. Прием разделения стадий применим и при получении этиленпропиленовых каучуков, где стадией, протекающей в диффузионном режиме, является насыщение растворителя газообразными мономерами, а также бутadiен- $\alpha$ -метилстирольных каучуков, где в турбулентном режиме осуществляется эффективное смешение инициатора с водной эмульсией мономеров. В общем случае, наблюдаемый эффект при разделении стадий достигается за счет снижения диффузионных ограничений, в том числе и увеличения поверхности контакта фаз, при протекании быстрой стадии «брутто» процесса в турбулентном режиме.

В работе рассмотрены примеры промышленного использования малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции при получении синтетических каучуков на сопутствующих стадиях технологических схем. Приводятся закономерности целенаправленного создания в зоне реакции оптимальных условий для протекания стадий, лимитируемых тепломассопереносом, за счет интенсификации турбулентного смешения в одно- и двухфазных реакционных системах. Это позволяет воздействовать на особенности протекания процесса в целом, а также молекулярные характеристики получаемых полимерных продуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 02-01-97913 и 05-03-97903), программы ОХНМ РАН (проект 10002-251/ОХНМ-08/131-141), Фонда содействия отечественной науке.

**НОВЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ**

Азизов А.Г., Насиров Ф.А., Джанибеков Н.Ф.

*Институт нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана,*

*Баку, Азербайджан*

*E-mail: [ipcp@baku-az.net](mailto:ipcp@baku-az.net), [fizulin52@rambler.ru](mailto:fizulin52@rambler.ru)*

В большинстве современных производств стереорегулярных полибутадиеновых каучуков остатки катализатора даже после тщательной отмывки остаются в полимере и впоследствии, в процессе хранения и переработки, ускоряют процессы его термо- и фотоокислительного старения. Стадия водной отмывки и дегазации полимера осложняет технологическую схему производства, приводя к значительным энергетическим и трудовым затратам, появлению больших количеств сточных вод. Эта проблема успешно решается при использовании новых типов бифункциональных катализаторов, обладающих, наряду с высокой полимеризующей активностью, также и термо- и фотостабилизирующей эффективностью. Остатки такого бифункционального катализатора не только не ускоряют процессы старения полимера, а наоборот, охраняют его от фото- и термоокислительного старения.

В докладе представлены результаты многолетних исследований, выполненных в Институте нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана, по созданию и широкому испытанию такого типа бифункциональных катализаторов и технологии производства 1,4-цис-полибутадиена, смешанно-структурного 1,4-цис+1,2-полибутадиена и синдиотактического 1,2-полибутадиена, основанных на органических дитиопроизводных никеля и кобальта.

Обсуждаются научные основы приготовления бифункциональных катализаторов-стабилизаторов, природа активных центров, закономерности и механизм их каталитического действия в процессах синтеза и стабилизации полученного полибутадиена.

Разработанные катализаторы и технология процесса полимеризации прошли успешные опытно-промышленные и промышленные испытания на ОПЗ ИНХП НАН Азербайджана, АО «ЕЗСК» (г.Ефремов, Россия), в Научно-исследовательском центре фирмы «Петким» (г.Измит, Турция) в процессах получения низко- и

высокомолекулярного 1,4-цис- и 1,4-цис+1,2-полибутадиенов и готовы к широкому промышленному внедрению.

Низко- и высокомолекулярные полибутадиены, синтезированные с применением бифункциональных катализаторов, исследованы в составе резиновых смесей для шинной промышленности и при изготовлении лакокрасочных и электроизоляционных покрытий.

Испытания высокомолекулярного 1,4-цис+1,2-полибутадиена, содержащего до 35 % 1,2-звеньев в составе резиновых смесей, проведенные в НИИШП (г. Москва, Россия) и АО «ЕЗСК», показали, что по прочностным показателям этот полибутадиен занимает промежуточное положение между каучуками СКД и СКДСР. В то же время, он обладает повышенной морозостойкостью по сравнению с каучуком СКДСР и может использоваться как морозостойкая основа при изготовлении протекторов шин и резино-технических изделий, эксплуатируемых в экстремальных условиях, а также в качестве эластомерной основы при получении ударопрочного полистирола.



## УД-III-1

# РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ СИНТЕЗА ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ И АНТИМЕТАСТАТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ С ПОВЫШЕННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ДЕЙСТВИЯ

Федоров Б.С., Фадеев М.А, Козуб Г.И., Коновалова Н.П., Сашенкова Т.А.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.*

*E-mail: [boris@icp.ac.ru](mailto:boris@icp.ac.ru)*

В современной клинической практике при лечении злокачественных опухолей и их метастазов широко используются комплексные соединения платины (цисплатин и карбо-платин) или их комбинации с другими цитостатиками. Существенным недостатком этих препаратов является высокая токсичность (LD 50 = 12,5 мг\кг для цисплатина и 36 мг\кг для карбоплатина), узкий интервал терапевтических доз и чрезвычайно низкая селективность действия. Все это ограничивает возможности их практического применения.

Еще одной нерешенной проблемой следует считать отсутствие в фармакологической практике антиметастатических лекарственных средств.

**Целью** настоящей работы является синтез неизвестных ранее комплексных соединений платины, подавляющих развитие метастазов злокачественных опухолей.

Работа базируется на идее использования в качестве лигандов полифункциональных биогенных мембранотропных соединений – производных никотиновой и изоникотиновой кислот. Особое внимание в работе уделено синтезу замещенных амидов, содержащих группировки, способные в условиях биотрансформации генерировать монооксид азота. На сегодняшний день нами синтезирован ряд металлокомплексов на основе замещенных амидов никотиновой и изоникотиновой кислот и тетрахлорида платины общей формулы:

$PtCl_4 \cdot 2PyC(O)R$ , где  $R=NHCH_2CH_2OH$ ;  $N(CH_2CH_2OH)_2$ ;  $NHC(CH_2OH)_3$ ;  $NHCH_2CH_2ONO_2$ ;  $NHCH_2C(O)NHCH_2CH_2ONO_2$ ;  $NHOH$ . Эти соединения при низкой острой токсичности (ЛД<sub>50</sub>=300-1000 мг/кг) и отсутствии миелосупрессии проявляют высокую антиметастатическую активность при экспериментальных меланоме В-16 и карциноме легких Льюис (ингибирование процесса метастазирования составляет 96-98 %). Несколько металлокомплексов ингибируют процесс метастазирования на 96 % при экспериментальной меланоме В-16 при пероральном введении.

В настоящее время нами синтезирован широкий спектр метаболически активных соединений – генераторов NO, которые при их использовании в качестве хемосенсибилизаторов в цитостатической химиотерапии опухолей способны усиливать противоопухолевый эффект этих цитостатиков. Использование нескольких синтезированных нами соединений позволяет при минимальных дозах (1-2 мг/кг) цитостатиков и доноров NO полностью ингибировать процесс метастазирования при экспериментальной меланоме В-16, а также проявляют высокий терапевтический эффект при лейкозах (выживание животных 100 % при лейкемии Р-388 при минимальных терапевтических дозах одного и другого препаратов, когда по отдельности ни один, ни другой препарат не проявляют активности).

## УД-III-2

### ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ В СИНТЕЗЕ ФИТОГОРМОНА ЭПИБРАССИНОЛИДА

Филатов М.А., Чепраков А.В., Лукашев Н.В., Белецкая И.П., Малеванная Н.Н.<sup>1</sup>

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

<sup>1</sup>*ННПП «Нэст М», Москва*

*E-mail: [mihail\\_filatov@mail.ru](mailto:mihail_filatov@mail.ru)*

Эпибрассинолид – представитель brassinosterоидов (БС) – нового класса фитогормонов. Способность ЭБ в исключительно малых концентрациях ( $10^{-18}$ – $10^{-7}$ М) стимулировать прорастание семян, рост и развитие растений, корнеобразование, повышать устойчивость к стрессовым условиям произрастания (короткому вегетационному периоду, засухе, засолению почв, и т.п.), снижать потребность в химических средствах защиты растений (гербицидах, пестицидах), позволяет рассматривать этот препарат как представителя нового поколения биорациональных, экологически безопасных регуляторов роста и адаптогенов. Практическое применение эпибрассинолида сдерживалось отсутствием эффективных и воспроизводимых методов синтеза. Синтез эпибрассинолида (ЭБ) представляет собой многостадийный процесс, одной из ключевых стадий которого является селективное превращение изо-эргостерона в (22E, 24R)-3 $\alpha$ ,5-цикло-5 $\alpha$ -эргост-22-ен-6-он. На основе ранее разработанной нами технологии использования водных солюбилизующих сред (сбалансированных микроэмульсий Винзора III типа) предложен упрощенный способ осуществления этого процесса, который позволяет достичь высокой воспроизводимости синтеза, существенно улучшить его технологические параметры и сделать процесс экономически эффективным. На основе полученного таким методом высокочистого эпибрассинолида в ННПП НЭСТ-М разработан и внедрен препарат Эпин-Экстра, нашедший широкое применение в садоводстве, декоративном цветоводстве, городском озеленении, продуктивном растениеводстве. Кроме того, ЭБ показал высокую эффективность в пчеловодстве (увеличение продолжительности жизни насекомых, увеличение яйценоскости маток и пр.), а также рыбоводстве (как токсикопротектор, снижающий потери рыбой молоди).

**СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ  
1-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-АЦИЛ-5-АРИЛ-3-ГИДРОКСИ-3-ПИРРОЛИН-2-ОНОВ И ИХ  
ПРОИЗВОДНЫХ**

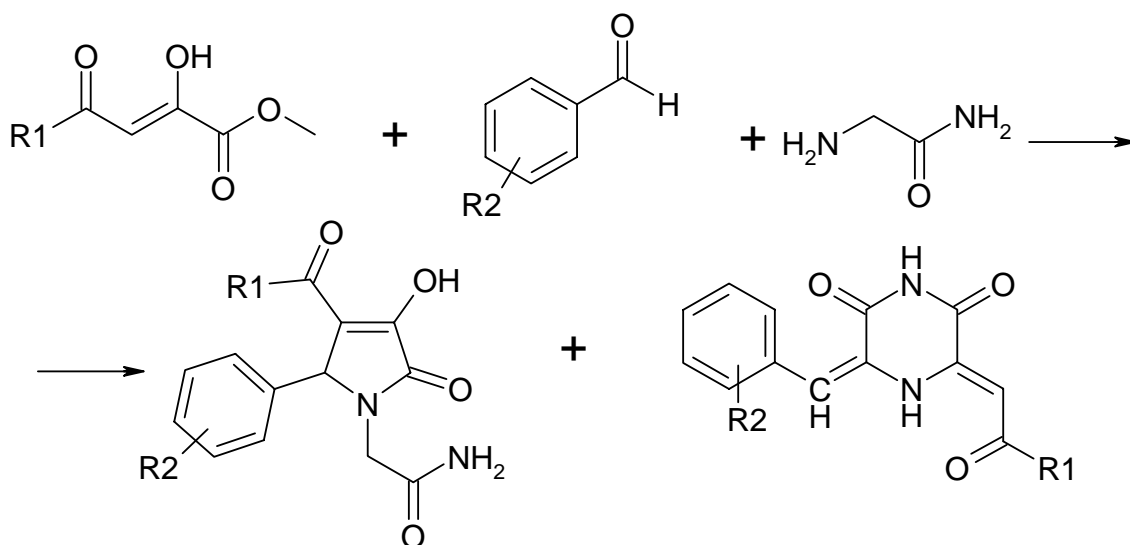
Гейн В.Л., Гейн Л.Ф., Касимова Н.Н., Варкентин Л.И., Цыплякова Е.П., Крылова И.В.

*Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь*

*E - mail: [pfa@degucom.ru](mailto:pfa@degucom.ru)*

С целью разработки новых методов синтеза конденсированных систем из гетероциклов, содержащих в своем составе фрагмент 3-пирролин-2-она, нами были изучены трехкомпонентные реакции эфиров ацилпировиноградных кислот со смесью ароматического альдегида и различным образом функционализированного алифатического или гетероциклического амина.

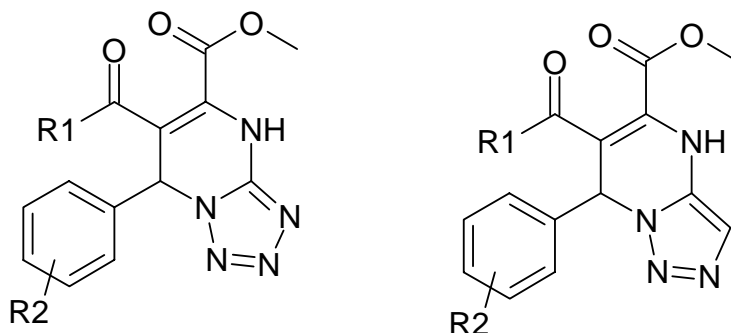
Проведенные исследования позволили установить, что при взаимодействии метиловых эфиров ацилпировиноградных кислот со смесью ароматического альдегида и амида гликокола, в зависимости от природы заместителя в ацилпировиноградной кислоте, реакция протекает по двум различным направлениям: в случае эфира ацетилпировиноградной кислоты образуются 1-аминокарбонилметил-5-арил-4-ацетил-3-гидрокси-3-пирролин-2-оны [1], а в случае ароилпировиноградной - 5-арилметил-3-ароилиден-1Н,4Н-пиперазин-2,6-дионы [2].



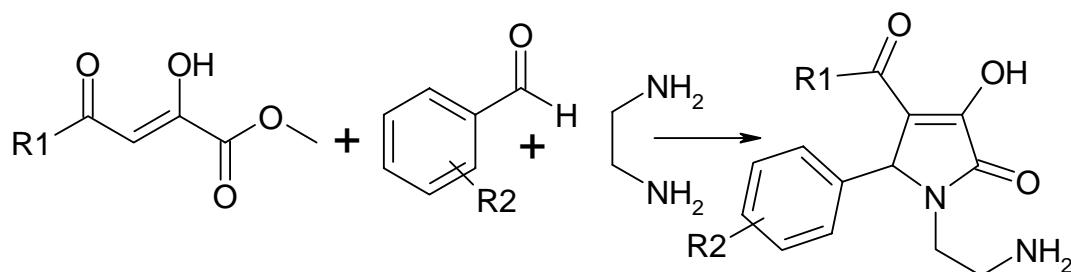
В аналогичной реакции при использовании в качестве аминоконенты 5-аминотетразола образуются 6-ацетил-5-метоксикарбонил-7-арилпиримидино

### УД-III-3

[2,3-*e*]тетразолы [3], а в случае 4-аминотриазола – 6-ацетил-5-метоксикарбонил-7-арилпиримидино[2,3-*e*]триазолы [4].



В реакции эфиров ацилпировиноградных кислот со смесью ароматического альдегида и этилендиамина нами неожиданно были выделены 1-(2-аминоэтил)-5-арил-4-ацил-3-гидрокси-3-пирролин-2-оны [5].



Циклизация 3-ариламино-5-арил-4-бензоил-1Н-3-пирролин-2-онов приводит к 1-арил-(5,7)-R-9-фенилпирроло[3,4-*b*]хинолин-3-онам [6].

У ряда полученных соединений была обнаружена высокая противомикробная [7], ноотропная [1], анальгетическая [8] и противовоспалительная [9] активность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №02-03-91415 и 04-03-96042).

#### Литература

1. Гейн В.Л., Гейн Л.Ф., Порсева и др.// Хим.-фарм. журн. 1997. Т.31. № 5. С.33-36.
2. Гейн В.Л., Гейн Л.Ф., Шевченко И.А.// ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 700.
3. Гейн В.Л., Гейн Л.Ф., Цыплякова Е.П., Розова Е.А.// ЖОрХ. Т.39. Вып. 5. С. 797-798.
4. Гейн В.Л., Гейн Л.Ф., Цыплякова Е.П.// ХГС. 2003. №6. С. 949-950.
5. Гейн В.Л., Касимова Н.Н.// ЖОХ. 2005. Т.75. Вып. 2. С. 282-287.
6. Гейн В.Л., Безматерных Э.Н., Гейн Л.Ф., Крылова И.В.// ХГС. 2004. № 10. С. 1543-1545.
7. Гейн В.Л., Платонов В.С., Воронина Э.В.// Хим.-фарм.журн. 2004. Т. 38. №6. С. 31-32.
8. Патент №2067575 (РФ)// Гейн В.Л., Гейн Л.Ф., Марданова Л.Г., Порсева Н.Ю.
9. Gein V.L., Popov A.V., Kolla W.E., Popova N.A. //Pharmazie. **48**. 1993. H2. 107-109.

## НОВЫЙ ПРЕПАРАТ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

Бабкин В.А., Чекуров В.М., Остроухова Л.А., Бабкин Д.В., Онучина Н.А.

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск*

*E-mail: [babkin@irioch.irk.ru](mailto:babkin@irioch.irk.ru)*

Древесина лиственницы содержит до 4,5 % флавоноидов, которые представлены однотипными по химическому строению соединениями с преобладающим (более 80 %) содержанием дигидрокверцетина (ДКВ) [1]. Три других флавоноида, дигидрокемпферол, эриодиктиол и нарингенин, являются биогенетическими предшественниками ДКВ.

Дигидрокверцетин – основное флавоноидное соединение древесины лиственницы сибирской и лиственницы Гмелина, его содержание составляет до 3,5 % от веса абсолютно сухой древесины.

Технология получения этого ценного биологически активного соединения разработана в 90-е годы в лаборатории химии древесины ИрИХ СО РАН [2].

Биогенетическое родство, близость химического строения, физико-химических и фармакологических свойств биофлавоноидных компонентов лиственницы при явном преобладании ДКВ позволил получить по разработанному нами способу медицинский фитопрепарат Диквертин, содержащий более 90 % ДКВ [3], рекомендованный для профилактики и лечения целого комплекса заболеваний, сопровождающихся сосудистой патологией.

Особое значение приобретает ДКВ в качестве биологически активной пищевой добавки, так как многолетними исследованиями был установлен лечебно-профилактический эффект пищевых продуктов с добавкой ДКВ [4].

На базе ДКВ разработан ряд биологически активных добавок к пище (БАД) (свыше 20 препаратов, например, Сибларин, Капилар и др.), позволяющих существенно повысить качество питания населения, проживающего в экологически неблагоприятных условиях.

На основе экстрактивных веществ из древесины лиственницы совместно с Институтом цитологии и генетики СО РАН разработан препарат для сельского хозяйства Лариксин [5]. Препарат прошел Государственную регистрацию. Он содержит

## УД-III-4

в своем составе дигидрокверцетин (около 70 %) и смолистые вещества древесины лиственницы. Лариксин обладает свойствами биологического регулятора роста растений, является индуктором иммунитета к грибковым заболеваниям, ускоряет развитие вегетативных органов. Испытания Лариксина в течение нескольких лет показали высокую биологическую активность препарата. Испытания проводились на картофеле, винограде, яровом ячмене, озимой пшенице, яровой пшенице, подсолнечнике, льне-долгунце и сахарной свекле.

Установлено, что Лариксин оказывает комплексное положительное воздействие на растения:

- увеличивает урожайность на 9-25 %;
- увеличивает устойчивость к заморозкам до 3-4 °С;
- снижает грибковую и бактериальную заболеваемость растений в 2-4 раза;
- способствует уменьшению потерь при хранении;
- увеличивает лежкость плодов и клубней;
- ускоряет прорастание семян, повышает их всхожесть и активность начального роста;
- ускоряет рост корневой системы и увеличивает её массу в 1.2-1.8 раза.

Вероятно, Лариксин, проникая в растения, активизирует гены защиты и стрессоустойчивости. В результате растение естественным путем синтезирует вещества, организующие связи между факторами внешней среды и активностью отдельных генов и их блоков.

### Литература:

1. В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Ю.А. Малков, С.З. Иванова, Н.А. Онучина, Д.В. Бабкин, Химия в интересах устойчивого развития, 2001, 3, с. 363-367
2. Бабкин В.А., Остроухова Л.А., Малков Ю.А., Бабкин Д.В., Патент РФ № 2158598, Б.И. № 31, 2000 г
3. Тюкавкина Н.А., Арзамазцев А.П., Колесник Ю.А., Колхир В.К., Остроухова Л.А., Бабкин В.А., Научн. труды НИИ Фармации Минздрава РФ, Москва.,1995, том XXXIV, с. 77-81
4. В.А. Бабкин, Л.А. Остроухова, Ю.А. Малков, С.З. Иванова, Н.А. Онучина, Д.В. Бабкин, Химия в интересах устойчивого развития, 2001, 3, с.363-367
5. Чекуров В.М., Бабкин В.А., Бабкин Д.В., Остроухова Л.А., Патент РФ № 2229213, Б.И. №15 (II), 2004, с. 261.

**АЛКАЦЕТАМ – НОВОЕ ЧЕТВЕРТИЧНОЕ АММОНИЕВОЕ СОЕДИНЕНИЕ:  
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИЕ СРЕДСТВА  
НА ЕГО ОСНОВЕ**

Кобякова Н.К., Гузеев В.В., Мозжухин В.Б., Воробьева О.Н.<sup>1</sup>, Шкарин В.В.<sup>1</sup>

*ФГУП «НИИ полимеров», Дзержинск Нижегородская обл.,*

*<sup>1</sup>Нижегородская Государственная медицинская академия, Нижний Новгород*

*E-mail: [niip@kis.ru](mailto:niip@kis.ru)*

Интерес к новым четвертичным аммониевым соединениям (ЧАС) связан с перспективами создания на их основе высокоэффективных нетоксичных дезинфицирующих средств для организаций здравоохранения. В России производство ЧАС ограничено отсутствием сырья – аминов с длинной углеводородной цепочкой, а ассортимент ЧАС представлен лишь одним соединением – алкилдиметилбензиламмония хлоридом (Катамином АБ). Этого явно недостаточно для удовлетворения нужд здравоохранения в современных дезинфектантах, поэтому медицинская отрасль вынуждена закупать их за рубежом.

Данная работа посвящена решению проблемы расширения арсенала эффективных отечественных дезинфицирующих препаратов, получаемых на основе отечественной сырьевой базы.

В ходе исследований разработан и внедрен в производство 2<sup>x</sup>-стадийный способ получения нового ЧАС – алкилацетилпиридиния хлорида, где алкил – C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub> или C<sub>16</sub>-C<sub>18</sub>. Данный продукт имеет техническое название «Алкацетам», зарегистрированное в качестве товарного знака. Технология включает в себя этерификацию монохлоруксусной кислоты синтетическим жирным спиртом указанных фракций с последующим взаимодействием полученного алкилхлорацетата с пиридином и перекристаллизацией конечного продукта из органического растворителя. Нами изучены основные закономерности реакций и выбраны оптимальные технологические параметры для каждой стадии процесса; в результате получен Алкацетам с выходом 75-80 % и содержанием основного вещества не менее 98 % [1].

Выполнен комплекс биологических исследований свойств Алкацетама. Установлено наличие у препарата широкого спектра антимикробной активности, что позволяет использовать его как в качестве самостоятельного дезинфицирующего



## УД-III-5

средства, так и в составе композиционных дезинфектантов. При создании дезинфицирующих композиций руководствовались принципом синергизма, заключающимся в повышении биоцидной активности препарата при использовании комплекса ЧАС различного строения.

В результате разработано новое композиционное дезинфицирующее средство, обладающее высокой активностью в отношении санитарно-показательных бактерий, микроскопических грибов, микробактерий туберкулеза. Оно нетоксично, обладает моющими и дезодорирующими свойствами, эффективно в низких рабочих концентрациях, рекомендовано к применению в лечебно-профилактических учреждениях для текущей дезинфекции и обработки медицинского инструментария [2].

Таким образом, разработана технология получения нового ЧАС – Алкацетама, организован выпуск современного высокоэффективного композиционного дезинфицирующего средства на его основе с использованием преимущественно отечественной сырьевой базы, что позволит ограничить закупки дезинфектантов за рубежом, сохранить валютные средства медицинских учреждений для других целей, поднимет престиж российских технологий на международном рынке.

### Литература

1. Патент РФ № 2238268.
2. Заявка РФ на изобретение № 2004123989/17, приоритет 05.08.04.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ

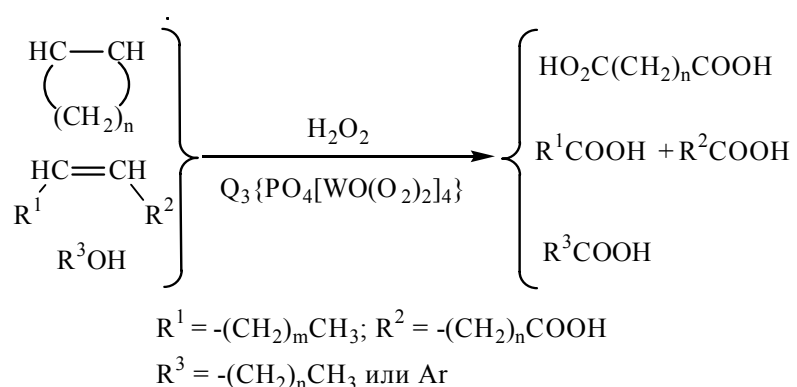
Пай З.П., Толстиков А.Г., Бердникова П.В.

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

*E-mail: [zpai@catalysis.nsk.su](mailto:zpai@catalysis.nsk.su)*

Рассмотрены современные подходы к разработке экологически и экономически приемлемых способов получения ряда промышленно важных продуктов тоннажного органического производства или тонкого органического синтеза с использованием продуктов возобновляемого природного сырья.

Межфазный катализ в двухфазных растворах является активно развивающимся направлением тонкого органического синтеза. В последние двадцать лет растущий интерес к этой области катализа во многом обусловлен открытием каталитических систем на основе пероксополиоксометаллатов (ППОМ), применяемых в сочетании с катализаторами межфазного переноса – четвертичными аммониевыми солями (ЧАС) [1-3]. Такие каталитические системы позволяют разрабатывать новые эффективные подходы к синтезу ряда практически ценных алифатических и ароматических эпоксидов, а также моно-, ди- и поликарбоновых кислот путем прямого окисления различных органических субстратов, например:



Проведено сопоставление данных по синтезу каталитических систем на основе пероксополиоксометаллатов в сочетании с катализаторами межфазного переноса, применяемыми для каталитического окисления органических соединений, в том числе соединений, имеющих ненасыщенные двойные связи, прохиральные или хиральные центры.

## УД-III-6

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда фундаментальных исследований (проект № 04-03-32425), ОХМН РАН (проект № 6.5.2.) и Междисциплинарный интеграционный проект СО РАН №146.

### Литература

1. Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura et al., *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 3587.
2. C. Venturello and M. Gambaro, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 20, 5924-5931.
3. Kazuhiko Sato, Masao Aoki, Junko Takagi, and Ryoji Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 50, 12386-12387.
4. М.Н. Тимофеева, З.П. Пай, А.Г. Толстиков и др. *Изв. АН, Сер. Хим.* 2003, 2, 458-463. [*Russ. Chem. Bull., Ent. Ed.*, 2003, **52**, 480-486].

**НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ СПОСОБЫ  
ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НОВОВАЛИДОЛ,  
КОРВАЛОЛ-К И ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР  
 $\alpha$  - БРОМИЗОВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ**

Суербаев Х.А., Чапайкин Е.Г.<sup>1</sup>

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

<sup>1</sup>*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,*

*Черноголовка, Московская обл.*

*E-mail: [hsuerbaev@yahoo.com](mailto:hsuerbaev@yahoo.com)*

Нами разработаны новые эффективные способы получения лекарственных средств нововалидол, корвалол-К и лекарственного вещества этиловый эфир  $\alpha$ -бромизовалериановой кислоты [1, 2]. Предлагаемые способы высокоэкономичны, охраноспособны (защищены патентами Республики Казахстан и Российской Федерации) и могут быть использованы для промышленного производства вышеназванных лекарственных препаратов [3-5]. Разработаны лабораторно-технологические регламенты получения товарных продуктов и отработаны оптимальные технологические параметры проведения процессов на укрупненной опытно-экспериментальной установке. В технологическом отношении организация предлагаемых производств не представляет особой трудности. Можно использовать серийно выпускаемое оборудование. Особо следует отметить, что все предлагаемые производства основаны на сходной технологии с использованием одного и того же оборудования. Себестоимость получения продуктов по новой технологии в 3-5 раз ниже себестоимости их производства по существующим в настоящее время технологиям.

**Нововалидол** является аналогом широко применяемого лекарственного средства валидол (Украина, Россия) и представляет собой 23-25 %-ный раствор ментола в ментиловом эфире изовалериановой кислоты (ментилизовалерат). По предлагаемой новой технологии синтез ментилизовалерата осуществляется в одну стадию каталитической реакцией гидроэтерификации изобутилена монооксидом углерода и ментолом. Использование более доступного исходного сырья (изобутилен, монооксид

## УД-III-7

углерода), а также высокая эффективность технологии (продолжительность процесса 5 ч, выход продукта 92-93 %) делают данный способ высокорентабельным, по сравнению с существующим способом получения ментилизовалерата. Препарат, полученный по новой технологии, имеет более высокие качественные показатели, подтвержденные результатами анализа ЦЗЛ АФ «Фармак» (г. Киев).

**Этиловый эфир  $\alpha$ -бромизовалериановой кислоты. Корвалол-К.** Лекарственное вещество этиловый эфир  $\alpha$ -бромизовалериановой кислоты (ЭЭБИК) обладает седативным и спазмолитическим свойствами; входит в состав лекарственного средства корвалол, может применяться для приготовления других лекарственных препаратов. Корвалол-К является аналогом широко применяемых лекарственных средств корвалол (Украина, Россия) и валокордин (Германия). В настоящее время ЭЭБИК промышленно производится на Украине (АФ «Фармак», г.Киев) и в России (АО «Курский комбинат лекарственных средств», г. Курск) с использованием сложной 4-х стадийной схемы синтеза. Нами разработан более экономичный и экологичный 2-х стадийный способ получения ЭЭБИК, исходя из доступного сырья (изобутилен, монооксид углерода, этанол). Препараты (ЭЭБИК, корвалол-К), полученные по новой технологии, обладают более высокими качественными показателями.

Все вышеуказанные препараты прошли весь необходимый комплекс фармакологических и фармакопейных испытаний и экспертиз, на них разработаны и утверждены Фармакопейным комитетом Министерства здравоохранения Республики Казахстан Временные Фармакопейные статьи (ВФС РК 42-2-94; ВФС РК 42-112-98; ВФС РК 42-113-98). Они зарегистрированы в Республике Казахстан в качестве лекарственных средств, и освоение их промышленного производства по разработанным новым технологиям включено в «Государственную программу развития фармацевтической и медицинской промышленности Республики Казахстан» (Утверждена Указом Президента РК №3621 от 20 августа 1997 года).

### Литература

1. Х.А. Суербаяев, И.А. Цуканов, А.Р. Эльман, К.А. Жубанов // Ж.общ.химии. 1994. Т. 64, № 7. С.1189.
2. Х.А. Суербаяев, Г.М. Абызбекова, К.М. Шалмагамбетов, К.А. Жубанов // Ж. общ. химии. 2000. Т. 70, вып. 4. С. 553.
3. Патент (Россия) № 2036897 (1995)
4. Патент (Казахстан) № 757 (1996)
5. Патент (Казахстан) № 3349 (2001)

## РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ РАССАСЫВАЮЩИХСЯ ФОСФОРНОКИСЛЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НИТЕЙ ДЛЯ ХИРУРГИИ

Юркштович Н.К., Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л., Голуб Н.В., Костерова Р.И.

*Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: [yurkshtovich@tut.by](mailto:yurkshtovich@tut.by)*

Одним из наиболее перспективных направлений химии полимеров является разработка материалов медицинского назначения, в том числе и рассасывающихся хирургических нитей.

С целью выяснения возможности использования фосфорнокислого эфира целлюлозы с разной степенью замещения в качестве хирургического шовного материала в работе исследована зависимость между физико-механическими свойствами вискозных кордных (184 текс), хлопчатобумажных (100текс) нитей и условиями их этерификации в системе  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NH}_2(\text{CO})_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Проанализирована взаимосвязь между разрывной прочностью в сухом, мокром виде, узле и функциональным составом фосфорилированных целлюлозных нитей.

Показано, что при фосфорилировании нитей в данной системе образуются однозамещенные фосфаты целлюлозы, а процесс фосфорилирования протекает исключительно в аморфных участках структуры целлюлозы и не затрагивает кристаллиты. Наряду с накоплением фосфорнокислых групп протекает побочный процесс образования карбоматов целлюлозы.

Установлено уменьшение механической прочности фосфорилированных нитей, степень которой зависит от концентрации ортофосфорной кислоты и мочевины в составе фосфорилирующей смеси, а также структурных особенностей исходных целлюлозных материалов. Найдено, что наиболее удовлетворительными механическими свойствами и устойчивостью к действию фосфатного буферного раствора с  $\text{pH}=7,5$  обладают вискозные и хлопчатобумажные нити с содержанием 0,2-0,5 ммоль/г фосфорнокислых групп, полученные с использованием смесей ортофосфорной кислоты и мочевины с концентрацией 0,25-0,63 и 3,33-4,17 моль/л, соответственно (табл. 1).

## УД-III-8

Установлено, что целлюлозные нити на основе ФЦ при имплантации в организм животных полностью сохраняют свои механические свойства в течение сроков, достаточных для формирования прочного раневого рубца, не вызывают признаков воспаления, внутрибрюшинных абсцессов, спаечных процессов и не обладают токсическими свойствами.

Таблица 1.

Физико-механические свойства целлюлозных нитей с разным содержанием фосфорнокислых групп, этерифицированных в системе  $H_3PO_4-CO(NH)_2-H_2O$  при оптимальных условиях

Содержание фосфорнокислых групп, ммоль/г	Вискозная нить					Хлопчатобумажная нить			
	Исх. Нить	0,2	0,3	0,4	0,5	Исх. Нить	0,3	0,4	0,5
$P_{\text{сух}}, \text{ кгс/см}^2$	2830	2360	2280	2260	1950	1700	680	670	630
$\Delta l, \%$	11,0	19,6	17,6	17,6	17,3	10,7	8,1	7,4	7,0
$P_{\text{мокр}}, \text{ кгс/см}^2$	1630	1420	1060	1060	850	1900	840	860	720
$\Delta l_{\text{мокр}}, \%$	16,4	21,3	17,8	17,8	16,8	12,2	10,3	9,1	9,0
$P_{\text{узел}}, \text{ кгс/см}^2$	1770	1420	1380	1380	1140	1070	610	490	450
$\Delta l_{\text{узел}}, \%$	4,3	11,3	12,5	12,5	9,8	7,8	7,0	7,5	7,4
$\Delta P, \%$	-	16,6	19,4	20,1	31,1		60	61	62,9
$\frac{P_{\text{узел}}}{P_{\text{исх}}}$	0,63	0,60	0,61	0,61	0,58	0,63	0,90	0,73	0,71

Примечание.

Этерификацию целлюлозных нитей с содержанием фосфорнокислых групп в интервале 0,2-0,5 ммоль/г проводили в 0,23; 0,36; 0,54 и 0,72 моль/л растворах ортофосфорной кислоты, соответственно, в присутствии 3,33 моль/л раствора мочевины.

$\Delta P = P_{\text{исх}} - P_{\text{фц}} / P_{\text{исх}}$ , где  $P_{\text{исх}}$  и  $P_{\text{фц}}$  – разрывное напряжение исходных и фосфорилированных нитей.

В таблице приведены минимальные значения разрывного напряжения нитей.

**ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСОВ  
МОДУЛЬНЫХ УСТАНОВОК «УФА - 1» И «УФА - 2»**

Бескопыльный А.М.

*Волгоградский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Волгоград*

*E-mail: [wnic@avtlg.ru](mailto:wnic@avtlg.ru)*

Многие предприятия и отраслевые НИИ, производившие продукцию малотоннажной химии, в том числе высокочистые соединения и реактивы, за период краткосрочной приватизации оказались либо за пределами России (в частности, в Ереване, Львове, Шостке, Харькове, Риге и др.) или существенно сократили номенклатуру выпускаемой продукции. Сегодня потребность промышленности, институтов РАН, учебных ВУЗов в необходимых химикатах удовлетворяется за счёт поставок из дальнего и ближнего зарубежья, что приводит к существенным валютным затратам бюджетных средств (по скромным подсчетам до 20 млн долларов США в год). Аналогичная ситуация сложилась в химико-фармацевтической и медицинской промышленности, в частности, в производстве биологически активных соединений – субстанций для лекарственных средств. В то же время, у академических институтов РАН имеются перспективные разработки способов синтеза современных субстанций лекарственных препаратов, таких как, например, противовирусный синтетический антибиотик четвёртого поколения – «Пефлоксацин» [ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург], противовирусный препарат «Дейтифорин» [ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН г. Москва]. Разработаны научные основы создания наноразмерных полимерных структур и композиционных материалов принципиально нового типа для использования в технических устройствах и конструкциях [Санкт-Петербургский филиал ИК им. Г.К. Борескова СО РАН].

Значительные успехи в области создания технологий каталитических процессов, нефтепереработки, защиты окружающей среды, нетрадиционных способов производства кислот и ароматических углеводородов имеются в ИК им. Г.К. Борескова СО РАН. Поэтому становится очевидным, что Академия наук давно нуждается в опытно-промышленной базе, позволяющей быстро осуществлять наработку опытных партий химической продукции и получать исходные данные для проектирования конкретного промышленного производства. Возможности оборудования комплексов



## УД-III-9

«Уфа - 1» и «Уфа - 2» позволяют выполнять практически все операции химико-технологических процессов, с производительностью от 2÷6 кг/ч до 25 т/год. Оборудование оснащено современными контрольно-измерительными приборами и средствами автоматизации для обеспечения параметров температуры в интервале минус 40 °С ÷ 350 °С, давления от глубокого вакуума до 100 атм., рН среды, измерения расхода жидких, твёрдых и газообразных реагентов. Блочный принцип коммутации оборудования с использованием 25 подвижных модулей и 33 стационарных позволяет быстро создавать законченные технологические линии производства конкретного продукта или изучения, оптимизации и масштабирования технологического процесса синтеза в жидкой и газовой фазе, ректификации, фильтрации, сушки, в т.ч. во взвешенном слое, процессов с использованием обратного осмоса, центрифугирования, тонкого и плёночного испарения, дробления и фасовки твёрдых продуктов.

Для обеспечения экологической безопасности работы объекта предусмотрены установки по обезвреживанию газообразных, жидких и твёрдых отходов, которые перерабатываются до малотоксичных (4<sup>го</sup> класса) химических веществ. Оборудование установок «Уфа – 1», «Уфа - 2» позволяет проводить все основные типы реакций, применяемых в органическом синтезе, в том числе, реакции галогенирования, фосфорилирования, фосгенирования, конденсации, гидрирования, нитрования, гидролиза и других, в широком диапазоне температур и давлений.

Можно найти аналог какой-то единицы оборудования установок «Уфа - 1», «Уфа - 2», но в целом комплексе аналогов нет, поэтому он считается важнейшим объектом федерального значения, функционирование которого позволит повысить международный престиж фундаментальной и прикладной российской науки.

На оборудовании установок «Уфа - 1», «Уфа - 2» произведены работы по оптимизации технологий синтеза антибактериальных препаратов «Пефлоксацина», «Дейтифорина», «Дротаверина - гидрохлорида» - аналога зарубежного препарата «Но-шпа»; субстанции антиатеросклеротического препарата «Пробукол», психостимулирующего препарата «Деманол». Прошли апробацию технологии получения металлоценов, реактивов Гриньяра, пищевых красителей и полимеров, осваивается технология утилизации хлорорганических отходов методом каталитического окисления или дегидрохлорирования с получением товарной продукции.

Выражается заинтересованность в привлечении специалистов, в работах которых отражены перспективные для практического использования результаты фундаментальных исследований.

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ  
ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ И  
ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛЮИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ**

Урьяш В.Ф., Груздева А.Е.<sup>1</sup>, Гришатова Н.В.<sup>1</sup>, Чеснокова Т.А.<sup>1</sup>, Малышева Е.В.<sup>1</sup>,  
Кокурина Н.Ю.

*ООО «Экстрamed», Нижний Новгород*

<sup>1</sup>*ЗАО «Биоцентр», Нижний Новгород*

*E-mail: [zelentsov@chem.unn.ru](mailto:zelentsov@chem.unn.ru), [biosentr@mail.ru](mailto:biosentr@mail.ru)*

В мировой практике для решения проблемы оптимизации питания населения традиционно используются способы обогащения пищевых продуктов комплексами биологически активных веществ (БАВ) как синтетического, так и природного происхождения. Перспективными и универсальными обогатителями могут служить порошкообразные фитоконцентраты из растительного сырья. Для их выделения необходимо разработать новейшие высокоэффективные технологии переработки сырья, богатого комплексом БАВ, обеспечивающие не только максимальную сохранность природного комплекса БАВ, но и наивысшую степень биодоступности. При разработке и совершенствовании технологии переработки пищевого растительного и животного сырья необходимы результаты комплексных научных исследований термодинамических свойств систем природный полимер-жидкость, которые позволяют прогнозировать поведение БАВ в процессе выделения. Перспективным направлением переработки растительного сырья является сверхкритическая флюидная экстракция (СКФЭ). Использование СКФЭ в процессах выделения, разделения, очистки и фракционирования различных веществ отличает высокое качество получаемой продукции, эффективность и экологическая безопасность процессов. Широкое применение сверхкритической флюидной технологии основано на уникальных свойствах сред в сверхкритическом состоянии.

В ЗАО «БИОЦЕНТР» разработана технология получения биологически активных веществ из побегов сосны путем экстракции двуокисью углерода, находящейся в сверхкритическом состоянии. В связи с этим были изучены физико-химические свойства таких экстрактов в широкой области температур с целью выбора характерных

## УД-III-10

воспроизводимых показателей для их стандартизации. В качестве метода исследования физико-химических свойств экстрактов использовали дифференциальный термический анализ (ДТА). Эксперименты по ДТА в области 80-450 К проводили на установке, конструкция которой и методика работы описаны в работе [1]. Эталоном служил кварц. Температуру образца и разность температур между образцом и эталоном измеряли хромель-копелевой термопарой с погрешностью 0.5 К. Массы образца и эталона составляли ~0,3 г. Эксперимент проводили в атмосфере гелия. Скорость нагрева в опытах была 5 К/мин. Были изучены образцы экстрактов из побегов сосны, полученные при  $T=313$  К и давлении 15.0 МПа. В состав экстрактов входят различные органические соединения, из которых ~50 мас. % приходится на смоляные кислоты.

Следует отметить, что экстракты содержат некоторое количество воды, которая попадает в них, по-видимому, в процессе их получения, и проявляется на термограммах в виде эндотермического пика плавления при 273 К. В изученных образцах наблюдаются два физических перехода в интервалах 240-255 К и 300-320 К, которые воспроизводятся, и на температуры которых не влияет присутствующая в образцах вода. Их следует отнести к стеклованию компонентов, входящих в состав экстрактов. Эти переходы можно использовать при стандартизации образцов экстрактов.

В настоящее время получен приоритет на способ получения надкритических  $\text{CO}_2$  – экстрактов. В результате исследований разработан коммерческий продукт на основе побегов сосны антиоксидантного, гипохолестеринемического и радиопротекторного действия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Гос. контракт № 222р/4426, проект № 4426).

### Литература

1. Урьяш В.Ф., Мочалов А.Н., Покровский В. А. // Термодинамика органич. соедин.: Межвуз. сб. / Горький: Изд-во ГГУ. 1978. Вып.7. С. 88-92.

**СИНТЕЗ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СУБСТАНЦИЙ  
ДЛЯ ИМПОРТЗАМЕНЯЮЩИХ ПРОТИВОЯЗВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ**

Юхин Ю.М., Даминова Т.В., Апарнев А.И., Удалова Т.А., Афолина Л.И.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

*E-mail: [yukhin@solid.nsc.ru](mailto:yukhin@solid.nsc.ru)*

В настоящее время в России и за рубежом особое внимание уделяют новым висмутсодержащим препаратам "Де-Нол" и его аналогу "Трибимол", выпускаемым фирмами "Гис-Брокадес" Нидерланды, "Ваве Интернационал" Индия, "Эддер Фармацевтикелс" ЛТД Индия, "Яманучи Юроп" Япония, а также препарату Десмол, производимому компанией Лэбораториз. ИНК, США. Данные препараты относятся к числу наиболее эффективных противоязвенных лекарственных средств [1-3]. Фармакологически активной частью препарата «Де-нол» является коллоидный субцитрат, а препарата "Десмол" - субсалицилат висмута. Наряду с препаратом "Де-нол" в последнее время широко используется в лечебной практике препарат "Пилорид", фармакологически активной частью которого является ранитидин-цитрат-висмута, выпускаемый компаниями Glaxo Wellcome Operations (Великобритания), Tritec (USA) Pylorisin. Данное соединение сочетает антисекреторные эффекты ранитидина, а также гастропротективные и бактерицидные свойства соединений висмута в отношении *Helicobacter Pylori*.

Нами разработан способ получения висмут-калий-аммоний-цитрата [4], лекарственной субстанции для импортзамещающих препаратов типа "Де-нол", который основан на осаждении висмута из нитратных растворов в виде висмута нитрата основного при pH 0,5-1,4, переводе его в висмут цитрат при pH 0,4-1,0, растворением цитрата висмута в водном растворе гидроксида калия в присутствии лимонной кислоты и аммиака при pH 7-10 и температуре 50-90 °С, разбавлением полученного раствора водой или его распылительной сушкой при температуре 200-280 °С. При этом удаётся в два раза сократить расход азотной кислоты и устранить выделение в атмосферу токсичных оксидов азота, эффективно очищать висмут от примесных металлов осаждением его в виде соединения состава  $[\text{Bi}_6\text{O}_5(\text{OH})_3](\text{NO}_3)_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , получать продукт с высокой реакционной способностью и отказаться от использования этилового спирта на стадии таблетирования лекарственной формы.

## УД-III-11

Предложен также способ синтеза висмутсодержащего цитрата [5], лекарственной субстанции для импортзамещающего препарата типа "Пилорид", основанный на обработке висмутсодержащего соединения раствором гидроксида щелочного металла при pH 11,5-14,0 и температуре 15-60 °С, получением висмутсодержащего раствора с концентрацией висмута 250-400 г/л путём растворения оксида висмута в водном растворе гидроксида щелочного металла в присутствии лимонной кислоты и аммиака при pH 7-10 и температуре 60-90 °С, добавлении к полученному раствору ранитидин гидрохлорида с последующим разбавлением раствора водой в 25-50 раз или сушкой его распылением, или упариванием раствора при температуре 60-130 °С.

Проведено сравнение способов синтеза основного салицилата висмута, лекарственной субстанции для получения препарата типа "Десмол", с использованием реакций взаимодействия твёрдых соединений висмута (оксид, оксокарбонат, оксогидроксонитрат или перхлорат) с раствором салициловой кислоты или салицилата натрия. Установлено, что наиболее эффективно реакция протекает в случае использования оксогидроксоперхлората висмута. Показано также, что основной салицилат висмута может быть получен при осаждении висмута из нитратных или перхлоратных растворов добавлением к ним раствора салицилата натрия или аммония в интервале pH 3-6 и при температуре процесса  $70 \pm 5$  °С. При этом установлено, что, в зависимости от условий синтеза, удельная поверхность продукта может меняться от 2 до 18 м<sup>2</sup>/г.

### Литература

1. Машковский М.Д. Лекарственные средства. В двух частях. Ч.1. М.: Новая волна, 1996. 736 с.
2. Регистр лекарственных средств России. Энциклопедия лекарств. Ежегодный сборник РЛС. 2000. Вып. 9. 1504 с.
3. Юхин Ю.М., Михайлов Ю.И. Химия висмутовых соединений и материалов. Новосибирск: Издательство СО РАН. 2001. 360 с.
4. Пат. РФ 2189942. Способ получения висмут-калий-аммоний цитрата/ Ю.М. Юхин, Л.И. Афолина, А.И. Апарнев, Л.Е. Данилова. Бюл. Изобретений, № 27 (2002).
5. Заявка № 2001134442 / 15 (036405). Кл. С 016 G 29/00 С 59/265. Способ получения висмутсодержащего цитрата / Ю.М. Юхин, Т.В. Даминова, А.И. Апарнев, Ю.А. Писарев, Р.С. Бесяков. - Оpubл. 20.07.2003, Бюлл. № 20

**СОРБЕНТ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ**

Булина Н.В., Литяева И.С., Внукова Н.Г., Чурилов Г.Н.

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск  
Красноярский государственный технический университет, Красноярск*

*E-mail: [churilov@iph.krasn.ru](mailto:churilov@iph.krasn.ru)*

Фуллерены – это семейство индивидуальных полиэдрических молекул, имеющих замкнутую структуру. Способность фуллеренов растворяться в неполярных растворителях является принципиальным отличием их от других аллотропных форм углерода (алмаз, графит, карбин, нанотрубки). Фуллерены применяются: для получения новых материалов и прекурсоров, используемых для синтеза противовирусных и противораковых препаратов, для получения металлов и сплавов с новыми свойствами, для изготовления энергоемких аккумуляторных батарей. Однако широкомасштабного применения пока не наблюдается. Причиной является высокая стоимость индивидуальных фуллеренов.

При синтезе фуллерены всегда получают в виде смеси, состоящей из различных типов фуллеренов, таких как  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{76}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{82}$ ,  $C_{84}$  и т.д., требующей дальнейшего разделения. Содержание компонент фуллереновой смеси имеет широкие пределы, например,  $C_{60}$  – 80 %,  $C_{70}$  – 15 %,  $C_{84}$  – 1 %. Основной метод выделения индивидуальных фуллеренов – жидкостная колоночная хроматография, основанная на различии растворимости фуллеренов в ряде растворителей, и на различной эффективности их вымывания из сорбентов.

Сорбенты российского производства, входящие в состав колонок, не позволяют проводить эффективного разделения фуллеренов. Импортные же специализированные колонки для высокоэффективной жидкостной хроматографии фуллеренов позволяют разделять только миллиграммовые количества вещества.

Из литературы известно, что разделение фуллеренов наиболее хорошо проходит на углеродных сорбентах, таких как угли, сажа, графит [1-2], однако их применение для препаративной хроматографии затруднено вследствие отсутствия их деформационной стойкости. В данной работе приведены результаты применения науглероженного сорбента  $Al_2O_3$  для разделения фуллеренов.

## УД-III-12

Сорбент  $\text{Al}_2\text{O}_3$  для хроматографии с размером зерна  $5\div 40$  мкм был обработан в углеродно-гелиевой плазме [3], в результате чего на поверхности сорбента образовался слой аморфного углерода. Масса углерода составила 2 %.

Проведены исследования адсорбционных характеристик науглероженного оксида алюминия: истинная плотность -  $2,83 \text{ г/см}^3$ , кажущаяся плотность -  $1,62 \text{ г/см}^3$ , насыпная плотность -  $1,09 \text{ г/см}^3$ , пористость - 40 %, удельная поверхность -  $119,03 \text{ м}^2/\text{г}$ . Адсорбции фуллерена  $\text{C}_{60}$  в *o*-ксилоле при концентрациях, близких к насыщению, составляет  $\sim 5 \text{ мг/г}$  сорбента.

Для выделения препаративных количеств индивидуальных фуллеренов отработана методика жидкостной колоночной хроматографии на данном сорбенте. В качестве элюента для выделения  $\text{C}_{60}$  используется смесь растворителей *n*-гексана и бензола в соотношении 1:1. Выделение  $\text{C}_{70}$  производится чистым бензолом. За один цикл разделения выделяется  $\text{C}_{60}$  с чистотой 96 % и  $\text{C}_{70}$  с чистотой 76 % (рис. 1, фракция 1 и 3, соответственно). После повторного хроматографического разделения чистота фракций увеличивается:  $\text{C}_{60}$  - 98 %,  $\text{C}_{70}$  - 88 %. Сорбент можно использовать для разделения более 40 раз.

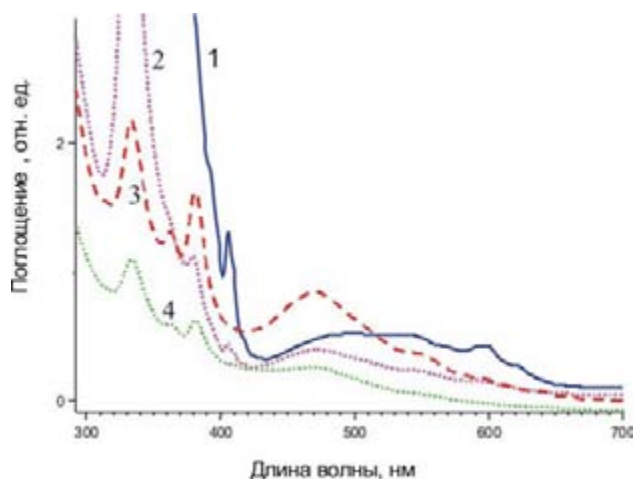


Рис. 3. Электронные спектры поглощения фракций, полученных при хроматографическом разделении смеси фуллеренов на науглероженном  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1 -  $\text{C}_{60}$ , 2 - переходная зона; 3 -  $\text{C}_{70}$ , 4 - высшие фуллерены с примесью  $\text{C}_{70}$ .

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (проект 03-03-32326) и Министерства образования и науки (программа «Развитие научного потенциала высшей школы»).

### Литература

1. Yamazaki H. // J. SA 1993. 119. P. 48 – 52.
2. В.И. Трефимов, Д.В. Изур, Б.П. Тарасов // Изв. РАН. 2001. 8. С. 688.
3. Чурилов Г.Н. // ПТЭ 2000. 1. С.1-10.

**МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
БЫСТРОРАСТВОРИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ И БИОЛОГИЧЕСКИ  
АКТИВНЫХ ДОБАВОК**

Душкин А.В., Гуськов С.А.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

*E-mail: [dushkin@solid.nsk.su](mailto:dushkin@solid.nsk.su)*

В последние десятилетия существенная часть лекарств и БАДов выпускается в виде быстрорастворимых, так называемых «шипучих» таблеток, гранул и порошков. Перед приемом эти препараты растворяются в воде с интенсивным выделением углекислого газа (отсюда термин «шипучие») и употребляются в виде газированного напитка. Такая форма выпуска позволяет повысить эффективность ЛС и БАД и избежать некоторых нежелательных побочных эффектов при их применении. Недостатком используемых в промышленности технологий их получения является многостадийность, необходимость использовать довольно широкий набор технологического оборудования, невысокая производительность аппаратуры для гранулирования, дискретность технологических процессов, высокая стоимость оборудования. Во всех случаях полученные композиции перегружены вспомогательными веществами – гранулирующими агентами, наполнителями, связующими.

В Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН разработана оригинальная технология получения быстрорастворимых твердых дисперсных систем, реакционно-способных компонент - органических кислот и оснований - фармацевтических веществ. Суть технологического процесса заключается в механической обработке порошкообразной смеси исходных веществ ударно-стирающими воздействиями в специальных мельницах. В результате формируются композитные частицы порошка с развитой поверхностью контакта твердых фаз компонент. Уникальной особенностью таких материалов является быстрая реакция нейтрализации при гидратации (растворении) с образованием раствора соли фармацевтического вещества. Аналогичным образом получают твердые дисперсные системы малорастворимых лекарственных веществ и хорошо растворимых наполнителей, их твердые растворы и межмолекулярные комплексы.

На основе вышеописанной технологии получены быстрорастворимые лабораторные образцы ЛС и БАД, содержащие водорастворимые лекарственные и биологически активные вещества, аминокислоты, витамины, подсластители и ароматизаторы, а также сухие экстракты.



**ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ШЕРСТНОГО ЖИРА В ЛАНОЛИН**

Ахатова З.С., Конуспаев С.Р., Касенова Б.А.

*Казахский национальный аграрный университет, Алматы, Республика Казахстан  
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова Министерства образования и науки  
Республики Казахстан, Алматы, Казахстан  
E-mail: [srkonuspayev@mail.ru](mailto:srkonuspayev@mail.ru)*

Среди продукции овцеводства особое место занимает шерсть, которая широко используется для текстильной промышленности, а из шерстного жира получают ценный продукт ланолин, являющийся мазевой основой в фармации и косметике. При промывке шерсти удаляется шерстный жир (жиропот), который практически полностью переходит в промывные воды [1]. Шерстяной жир извлекают сепарированием обогащенных флотацией промывных вод. По своему химическому составу он представляет собой смесь сложных эфиров с жирными кислотами C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub> с алифатическими, терпеновыми, тритерпеновыми и стеринными спиртами. Кроме того, в составе шерстного жира имеются свободные стерины, белки и другие физиологически активные соединения. Способность ланолина при растирании с водой поглощать более 150 % воды, не теряя мазевых характеристик, делает его идеальной мазевой основой в фармацевтической промышленности для получения мягких лекарственных форм, где активные вещества внедряются в виде растворов, и косметике для изготовления кремов, помад и других продуктов [3].

В Казахстане до настоящего времени проводят сезонную купку овец, и пестициды, адсорбируемые в шерсти, извлекаются вместе с жиропотом. Из-за наличия пестицидов жиропот не может быть экспортирован в Европейские страны.

Нами разработана унифицированная технология получения ланолина [4] из жиропотов различных фабрик ПОШ Актюбинской, Жамбылской, Семипалатинской и Токмакской (Кыргызстан). Технология состоит из нескольких стадий. Первая стадия окисление жиропота, где потовая часть окисляется до кислот и углекислого газа, и удаётся полностью избавиться от специфического запаха жиропота. В этой же стадии происходит удаление следов пестицидов, следы которых обнаруживаются в исходном жиропоте. Для усиления окисления используются каталитические микродобавки, которые полностью удаляются на стадии рафинирования. Окисление проводят

кислородом воздуха, который подается в объем расплавленного жиропота при интенсивном перемешивании при температурах 80-100 °С со скоростью 10 - 70 час<sup>-1</sup>. Исчезновение запаха и пены свидетельствует об окончании окисления. Вторая стадия – рафинирование окисленного жиропота, при которой продукты окисления полностью отделяются от жировой части и переходят в водно-спиртовую смесь. В водно-спиртовую часть переходит некоторое количество жира, связанного в эмульсию. Среди различных ПАВ наиболее оптимальным оказалась кальцинированная сода с концентрацией 17 % в водно-изопропанольном растворе. Оптимальная концентрация изопропилового спирта 40 %. Третья стадия получения ланолина – отмывка и сушка ланолина-сырца. Промывку ланолина-сырца проводили 40 % изопропиловым спиртом с определением кислотности и щелочности ланолина-сырца. При положительном анализе проводили сушку ланолина в этом же реакторе путем отгонки остаточной воды и изопропилового спирта. Ланолин сушили при температуре 40-50 °С в глубоком вакууме. Выход безводного ланолина зависит от сорта жиропота и колеблется в пределах 66-90 %. Полученный таким образом ланолин соответствует фармакопейной статье на ланолин безводный, получен сертификат соответствия. Технология отработана на лабораторном реакторе объемом 1 литр и опытном реакторе объемом 60 литров.

Таким образом, нами разработана технология получения безводного ланолина из технического жиропота различного происхождения, составлен технологический регламент производства.

#### Литература

1. Рогачев Н.В. Некоторые вопросы первичной обработки шерсти, М., Лег. пром., 1980. 184.с.
2. А.с. №208611. ЧССР. Способ извлечения ланолина из сточных вод после мытья сырой овечьей шерсти // Худбергер А., Прошаска Ж., Жансова Ж. Оpubл.1 979.
3. Шулов Л.М., Хейфиц Л.А. Душистые вещества и полупродукты парфюмерно-косметического производства, М, ВО"Агропромиздат", 1990.- 208 с.
4. Патент РК № 32780 Способ получения ланолина // Конуспаев С.Р., Касенова Б.А., Жанбеков Х.Н., Бижанов Ж.А., Иманкулов Т.С. Оpubл. 11.12.2000.

## УД-IV-1

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЭТАНОЛА В КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

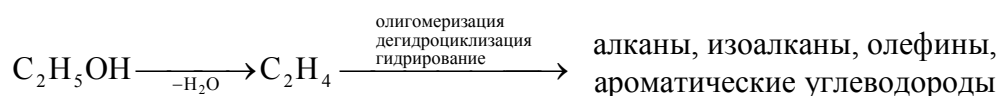
Лермонтов А.С., Мастюнина Т.Н., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: [anatoly@zlatko.com.ru](mailto:anatoly@zlatko.com.ru)*

В настоящее время источники дешёвого и качественного углеводородного сырья постепенно иссякают, что ведёт к росту цен на нефть, природный газ и производимое из них топливо. Необходимость создания альтернативных технологий получения моторных топлив из возобновляемого сырья обусловлена постоянно увеличивающимся мировым парком автомобилей, а также удорожанием нефти и методов её переработки.

Одним из дешёвых и доступных альтернативных источников энергии является биомасса, к которой относится как «первичная» биомасса – растения, образующиеся в результате фотосинтеза, так и «вторичная» – промышленные и бытовые отходы. Традиционным способом превращения биомассы является её ферментация в этанол. Биоэтанол рассматривается не только как сырьё для получения различных органических веществ, но и как топливо или высокооктановая добавка к бензину. С точки зрения альтернативной энергетики, наиболее перспективным является использование этилового спирта для получения углеводородов бензинового ряда. Схему превращения этанола в углеводороды в этом случае можно представить следующим образом:



В составе жидкой углеводородной фракции, получаемой каталитической конверсией этанола, присутствуют насыщенные и ненасыщенные углеводороды, циклоалканы, толуол, ксилолы и другие алкилзамещённые ароматические углеводороды, а также низшие алифатические спирты C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> нормального и изо-строения [1, 2].

Проведённые исследования превращения этанола на катализаторе HZSM-5 с модулем Si/Al=30 на проточной установке со стационарным слоем катализатора в интервале температур от 300 до 450 °С и давлений от 1 до 6 атм с объёмными скоростями подачи сырья от 2500 до 5000 ч<sup>-1</sup> показали, что максимальный выход жидкой углеводородной фракции достигается при температуре 400 °С, давлении 3 атм и объёмной скорости подачи этанола 2500 ч<sup>-1</sup> (табл. 1).

Таблица 1

Выход жидкой углеводородной фракции при конверсии этанола  
на катализаторе HZSM-5 (Si/Al=30) при P=3 атм

Объёмная скорость подачи этанола, ч <sup>-1</sup>	Выход жидкой углеводородной фракции в масс. % при температурах, °С			
	300	350	400	450
2500	16,5	19,0	27,0	25,0
5000	7,5	9,0	18,0	13,4

Полученный жидкий продукт содержит углеводороды C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, что отвечает составу традиционного бензина, причём содержание бензола в полученной фракции во всех случаях не превышает 1 масс. %.

Газовый продукт превращения этанола содержит смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, основным компонентом которой является этилен.

Преимущества метода каталитической конверсии этанола с получением углеводородов бензинового ряда заключаются в возможности их использования в качестве топлива в обычных двигателях внутреннего сгорания, в полном отсутствии в их составе серы, а также в вовлечении отходов лесной, деревоперерабатывающей, целлюлозно-бумажной промышленности, полеводства и животноводства в процесс получения биоэтанола - альтернативного возобновляемого сырья. Кроме того, присутствие больших количеств этилена в составе газового продукта, получаемого из биоэтанола, делает этот процесс ещё более перспективным в связи с истощением мировых запасов нефти и всё возрастающей долей процессов глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков, приводящих к неуклонному росту цен на этилен и другие нефтепродукты.

#### Литература

1. A.K. Talukdar, K.G. Bhattacharyya, S. Sivasanker // Applied Catalysis, 1997, V. 148, P. 357.
2. A.T. Aguayo, A.G. Gaubo, A.M. Tarrío, A. Atutxa, J. Bilba // Journal of chemical technology and biotechnology, 2002, V. 77, P. 211.

**СОРБЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ВОДЫ ИОНИТАМИ ФИБАН**

Месяк Г.В., Шункевич А.А., Солдатов В.С.

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,  
Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: [fiban@ifoch.bas-net.by](mailto:fiban@ifoch.bas-net.by), [shunkevich@ifoch.bas-net.by](mailto:shunkevich@ifoch.bas-net.by)*

Сточные воды, содержащие формальдегид, образуются в химической, фармацевтической, деревообрабатывающей, бумажной, текстильной и других отраслях промышленности. Формальдегид является побочным продуктом в процессе водоподготовки при обеззараживании воды озоном. Поскольку формальдегид обладает токсичными и канцерогенными свойствами по отношению к человеку и водным организмам, то очистка от него питьевой воды и сточных вод перед их сбрасыванием в водоемы имеет большую практическую значимость.

Разработаны химические, электрохимические, биологические, сорбционные и комбинированные способы очистки воды от формальдегида. Однако все они далеки от совершенства. Наиболее перспективными являются сорбционные методы извлечения формальдегида из воды с последующей деструкцией его до безопасных веществ электрохимическим методом или путем биоразложения.

В литературе сорбционные методы представлены, главным образом, адсорбцией на активных углях различных марок, для которых характерна неспецифическая сорбция формальдегида. Использование ионитов для сорбции формальдегида до настоящего времени считалось неперспективным, так как формальдегид не содержит ионообменных групп и не сорбируется по ионному механизму.

В ИФОХ НАН Беларуси разработаны новые ионообменные волокна ФИБАН [1], способные в бисульфитной форме поглощать формальдегид из водных растворов и полностью восстанавливать свои сорбционные свойства после регенерации. При этом регенерирующий раствор не содержит ни формальдегида, ни каких-либо других веществ, токсичных для микроорганизмов.

Исследование сорбции формальдегида волокнистыми ионитами ФИБАН осуществляли в динамических условиях из модельных растворов с концентрацией альдегида 100 – 120 мг/л. Колонка диаметром 1,6 см была заполнена сорбентом на высоту 5,5 см (масса сорбента 2,4 – 3,0 г, плотность сорбционного слоя 0,20–0,25 г/см<sup>3</sup>). Подачу раствора осуществляли снизу вверх колонки. Линейную скорость фильтрации поддерживали 1,5 – 2,2 м/ч. В таблице представлены исходные характеристики и результаты испытаний исследованных ионитов (для сравнения приведены данные для слабоосновного гранульного ионита АН-31 [2]).

Таблица. Ионообменные и сорбционные свойства ионитов

Марка ионита	Основные функциональные группы	Набухание в воде W, г/г ионита	СОЕ по аминок группам, мг-экв/г		№ цикла сорбции	Условия регенерации	ДА <sub>5</sub> , мг/г ионита
			сильным	слабым			
ФИБАН А-5	N≡	1,51	-	4,58	2 4 10	0,5н NaHCO <sub>3</sub> 0,5н HCl 0,5н HCl	28,2 28,4 27,8
ФИБАН А-6	N≡, -N <sup>+</sup> ≡	0,90	2,66	0,84	1 2	0,5н HCl 0,5н NaHCO <sub>3</sub>	8,1 8,1
ФИБАН А-7	N≡, -N <sup>+</sup> ≡	1,85	2,54	0,91	1 2	0,5н HCl 0,5н NaHCO <sub>3</sub>	18,9 17,9
ФИБАН АК-22-1	-NH <sub>2</sub> , =NH	1,08	-	5,5	1 4	0,5н HCl 0,5н HCl	0 0
АН-31*	-NH <sub>2</sub> , =NH				1 4	5 % HCl 5 % HCl	10,3 2,5

ДА<sub>5</sub> – динамическая емкость до проскока 5 мг/л CH<sub>2</sub>O,

\* - данные из [2], объем ионита в сорбционной колонке V = 15 мл, ДА<sub>5</sub>, мг/мл ионита.

Данные таблицы свидетельствуют, что волокнистые сорбенты ФИБАН А-5, А-6, А-7 обладают стабильными показателями динамической емкости при сорбции формальдегида из водных растворов. Они восстанавливают свои сорбционные свойства после регенерации 0,5н HCl или 0,5н NaHCO<sub>3</sub> (с последующим насыщением Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) в отличие от волокнистого слабоосновного ионита ФИБАН АК-22-1 и слабоосновного гранульного сорбента АН-31.

По данным ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопических исследований установлено, что при регенерации ионитов 0,5н раствором NaHCO<sub>3</sub> в выходящем растворе присутствует гидроксиметансульфоновая кислота, нетоксичная для микроорганизмов [3], что делает возможным не только извлечение и концентрирование формальдегида из сточных вод, но и его дальнейшую биодеструкцию до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O.

#### Литература

1. <http://ifoch.bas-net.by>
2. Тулупов П.Е., Касперович А.И., Бычков Н.Е., Знаменский Ю.П., Махаринец Л.К. // Теория и практика сорбционных процессов. Труды НИИ хроматографии ВГУ. Воронеж. 1968. Вып. 2. С.171-174.
3. Lotfy H.R., Rashed I.G. // Water Research. 2002. V. 36. P. 633-637.

**ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО  
ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ**

Прейс С., Фолкнер Джон Л.<sup>1</sup>, Козлов Д.<sup>2</sup>, Колинько П.<sup>3</sup>

*Технический Университет, Ланпеевранта, Финляндия*

<sup>1</sup>*Университет Колорадо, Боулдер, США*

<sup>2</sup>*Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

<sup>3</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

*E-mail: [sergei.preis@lut.fi](mailto:sergei.preis@lut.fi)*

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ), основной компонент ракетного топлива, широко используемого как в военных, так и в коммерческих целях, является высокотоксичным загрязнителем почвы, воды и воздуха в местах запуска ракет и складирования вооружений. Фотокаталитическое окисление (ФКО) паров НДМГ в воздухе было изучено в проточных реакторах в неустановившемся и стационарном режимах реакции, а также в реакторе периодического действия.

Фотокаталитическое окисление в неустановившемся режиме на поверхности двуокиси титана и её платинированных модификаций проводилось путём адсорбции НДМГ из потока газа в виде мономолекулярного слоя тонким слоем катализатора с последующим окислением НДМГ под воздействием УФ-облучения при комнатной температуре. Летучие продукты реакции подвергались масс-спектрометрическому анализу в реальном масштабе времени. Продукты ФКО, оставшиеся после выключения УФ-облучения адсорбированными на поверхности, были проанализированы методом температурно-программированных десорбции (ТПД) или окисления (ТПО) с масс-спектрометрическим анализом десорбированных продуктов.

Продукты ФКО в стационарном режиме в проточном реакторе анализировали с применением инфракрасного спектрометра. Температуру проточного реактора регулировали с применением регулятора температуры в пределах от 100 до 160 °С с целью изучения зависимости скорости реакции ФКО и продолжительности жизни катализатора от температуры.

Продукты ФКО в реакторе периодического действия анализировали *in situ* как в газе, так и на поверхности катализатора методом инфракрасной спектроскопии. Было

изучено влияние температуры реакции, влажности воздуха и допирования двуокиси титана на кинетику реакции.

Летучими продуктами окисления НДМГ являются азот, углекислый газ и аммиак, а также вода. Среди адсорбированных продуктов ФКО наблюдается азотная кислота. Среди промежуточных продуктов наблюдали метил изоцианат, монометиламин, N-метил метиленимин, а также, возможно, формамид, что позволяет выдвинуть гипотезу о маршруте протекания реакции ФКО НДМГ. Реакция в пределах экспериментальных условий следовала уравнению первого порядка. Фотокатализатор не проявлял признаков снижения активности в течение нескольких часов при температуре 120 °С и выше, однако при более низких температурах активность катализатора несколько снижалась. Незначительное снижение активности катализатора предполагается вследствие накопления азотной кислоты на его поверхности.



**КОМПЛЕКСНОЕ РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ НА ОСНОВЕ  
СОВРЕМЕННЫХ ПОДХОДОВ**

Аликин В.Н., Будников В.И., Макаров А.М.<sup>1</sup>, Нечаев В.А.<sup>2</sup>, Стрельников В.Н.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

<sup>1</sup>*ЗАО «ЭКАТ», Пермь*

<sup>2</sup>*ООО НПФ «Транс-Титан», Пермь*

*E-mail: [cheminst@mpm.ru](mailto:cheminst@mpm.ru)*

Решение экологических задач в настоящее время наиболее эффективно достигается за счет комплексного использования современных материалов, научных и технологических подходов. Одним из новых видов материалов, обеспечивающих значимые эффекты, являются высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ) на основе разных металлов, их сплавов и керамики, получившие интенсивное развитие во второй половине прошлого века как у нас в стране, так и за рубежом. Серийное производство ВПЯМ в нашей стране налажено, например, в фирме «Новомет», г. Пермь, РАО «Российский никель», г. Норильск и т.д. Фундаментально-прикладные исследования по проблеме позволили реализовать решение задач по созданию высокоэффективных установок обезвреживания газовых выбросов, новых технологических процессов получения химических продуктов, получения новых эффектов при использовании в качестве горючего жидких и газообразных углеводородных продуктов и т.д..

Каталитическое дожигание органических и других веществ является одним из наиболее перспективных методов газоочистки, так как дает возможность обезвреживать многокомпонентные смеси газов и паров органических веществ с широким пределом начальных концентраций. Основные преимущества каталитического способа по сравнению с его ближайшим аналогом, термическим, заключается в его высокой эффективности, экономичности и отсутствии нежелательных побочных процессов.

Исследованы и определены возможности химически и термически стойких ВПЯМ, а также подходы для получения материалов с заданной структурой и составом поверхности. Исследованы различные варианты модификации поверхностного слоя ВПЯМ, позволяющие резко улучшить их характеристики за счет носителей каталитического слоя. Исследованы рабочие характеристики и эксплуатационные

свойства катализаторов окисления в различных газовых средах в лабораторных и промышленных условиях. Установлено, что за счет применения ВПЯМ можно создать принципиально новые конструкции термо- и фотокаталитических установок обезвреживания газовых выбросов, отличающиеся компактностью, малой энерго- и материалоемкостью. Разработанные в результате исследований термokatалитические установки по обезвреживанию вредных выбросов, успешно эксплуатирующиеся в ОАО «Элекон», г. Сарапул, ОАО «Оргсинтез», г. Казань, ФГУП «Пермский завод им. С.М. Кирова», г. Пермь, ОАО «Метафракс», г. Губаха.

В настоящее время создается на основе ВПЯМ эффективная технология переработки отработанных моторных масел на малогабаритных мобильных блочно-модульных установках получения дизельного и печного топлива. Основой для создания этой технологии является использование в сочетании с ВПЯМ магнитокаталитических элементов на основе редкоземельных металлов, ранее использовавшихся для конвертации топлива гиперзвукового летательного аппарата и стабилизации газовой среды сверхмощного лазера. Структура ВПЯМ позволяет осуществлять интенсивный массообмен на границе газ – твердое тело и подачу тепла электронагревом в требуемые участки объема ректификационной колонны, что позволяет увеличить эффективность разгонки фракций сырья, уменьшить объем колонны и вести более точное управление процессом разгонки.

В качестве демонстрации возможности переработки нефтехимического сырья в товарные продукты (печное и дизельное топливо) исследованы процессы с использованием ВПЯМ в реакции риформинга. Полученные результаты показали реальность разработки принципиально нового катализатора риформинга, обеспечивающего интенсивный тепло- и массоперенос по всему объему реактора, и создания реактора со значительно меньшими габаритами и энергопотреблением. Технология нанесения каталитического слоя на ВПЯМ отработана вплоть до создания опытного производства каталитических блоков с ресурсом работы до 10000 часов. Данная технология может быть значительно развита для процессов переработки нефтесодержащих продуктов в шламовых амбарах, буферных прудах и т.п., которые имеют нефтегазовые предприятия.

Проведенные фундаментально-прикладные исследования подтвердили высокую технико-экономическую эффективность использования ВПЯМ для решения сложных задач экологической направленности.

## НОВЫЙ СПИРАЛЬНЫЙ ФИЛЬТРУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ТВЕРДЫХ ПРИМЕСЕЙ

Крапухин В.Б., Кулюхин С.А., Лавриков В.А., Кулемин В.В.

*Институт физической химии РАН, Москва*

*E - mail: [krapukhin@ipc.rssi.ru](mailto:krapukhin@ipc.rssi.ru)*

Очистка газовых выбросов от твердых радиоактивных загрязнений при переработке ядерного топлива является важной проблемой в области защиты окружающей среды. В настоящее время для очистки газовой фазы широкое применение получили такие фильтрующие материалы, как ткани, картоны, металлокерамика и др. Основным недостатком указанных материалов является необратимое закупоривание их пор. В ИФХ РАН разработан спиральный фильтрующий элемент (СФЭ) (рис.1) [1, 2].

Его отличительной особенностью является способность увеличивать площадь проходного сечения фильтрующей перегородки при подаче потока жидкости или газа в направлении, обратном тому, при котором производилось фильтрование. В результате - СФЭ регенерируется значительно эффективнее упомянутых выше материалов.

Изготавливаются СФЭ из нержавеющей стали. Технология их изготовления позволяет получать фильтрующие элементы с различными фильтрующими зазорами от 7 до 100 микрон. Фильтрующие аппараты на основе СФЭ способны задерживать радиоактивные твердые частицы, присутствующие в газах и жидкостях, с широким диапазоном их дисперсного состава.

В качестве примера приводятся результаты испытаний опытного образца СФЭ при очистке

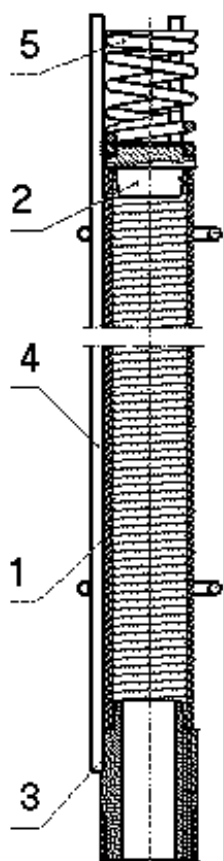


Рис. 1. Спиральный фильтрующий элемент (СФЭ). (1 - фильтрующая перегородка, 2 - крышка, 3 - штуцер, 4 - каркас, 5 - пружина).

воздуха, содержащего аэрозоли FeO с размерами частиц от 1 до 10 мкм. Аэрозоли FeO рассматривались как имитаторы аэрозолей окислов тяжелых радиоактивных металлов. Опыты проводились с использованием вспомогательного фильтрующего слоя и без него. В качестве вспомогательного фильтрующего слоя использовались предварительно размолотые кристаллы щавелевой кислоты, используемой в качестве реагента в процессе оксалатного осаждения металлов. Размеры частиц щавелевой кислоты составляли 1-7 мкм. Степень очистки воздуха от FeO на СФЭ без вспомогательного фильтрующего слоя составила 99,59 %. При нанесении на СФЭ порошка щавелевой кислоты степень очистки газового потока от аэрозолей FeO увеличивалась до 99,99 %. Щавелевая кислота наносится на СФЭ перед подачей воздуха, содержащего аэрозоли FeO, в режиме пневмотранспортирования к поверхности СФЭ. Нанесение вспомогательного слоя из щавелевой кислоты повышает не только степень очистки газового потока, но также и производительность фильтра по сравнению с работой СФЭ без вспомогательного фильтрующего слоя.

Таким образом, в результате работы показана принципиальная возможность абсолютной очистки газовых потоков от твердых радиоактивных частиц, включая окислы трансурановых элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 03-03-32145).

#### Литература

1. Крапухин В.Б. // Бюлл. изобр. 1993. № 30.
2. Крапухин В.Б. // Конверсия в машиностроении. 1994. № 3. С. 48 - 49.

## УД-IV-6

### ОКИСЛЕНИЕ СО НА WO<sub>3</sub> И MoO<sub>3</sub> С ДОБАВКАМИ Pt(Pd) И Cs<sup>+</sup>, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ H<sub>2</sub>

Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Гут И.Н., Болдырева О.Ю.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина*

*E-mail: [yats@univ.kiev.ua](mailto:yats@univ.kiev.ua), [lisnyak@chem.univ.kiev.ua](mailto:lisnyak@chem.univ.kiev.ua)*

Традиционные катализаторы, используемые для проведения очистки промышленных выбросов, а также выхлопных газов автомобилей, от примесей органических веществ и СО – благородные металлы, преимущественно Pt, нанесенные на оксид алюминия или цеолиты. Однако используемые на сегодняшний день промышленные катализаторы не лишены ряда недостатков, связанных с процессами их отравления и дезактивации в ходе работы. Использование в качестве носителей оксидов переходных элементов, активных в Red-Ox реакциях, позволит создать новые композитные катализаторы с улучшенными характеристиками. Известно, что небольшие добавки Pt и Pd (0,01–0,1 % мас.) к оксидам WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub> применяют для получения катализаторов процессов изомеризации углеводородов, полимеризации [1–3]. Частично восстановленные водородом в присутствии Pt(Pd) оксиды обладают как высокоразвитой поверхностью, так и высокой каталитической активностью, что объясняется образованием водородсодержащих оксидных бронз H<sub>x</sub>WO<sub>3</sub> и H<sub>x</sub>MoO<sub>3</sub> вследствие спилловера адсорбированного H<sub>2</sub> с Pt(Pd) на оксид. Нами установлено, что при нанесении Pt(Pd) на MoO<sub>3</sub>(WO<sub>3</sub>) значительно повышается каталитическая активность этих оксидов в реакции окисления СО. Ранее нами было показано, что 20 % степень превращения СО ( $\chi_{CO}$ ) наблюдается на MoO<sub>3</sub> и WO<sub>3</sub> при температуре ~748 К. Добавки цезия снижают температуру 20 %-ого превращения СО до 660–670 К. В то время как нанесение Pt(Pd) на MoO<sub>3</sub>(WO<sub>3</sub>) приводит к снижению температуры реакции более чем на 300 К, по сравнению с индивидуальными оксидами. На образцах 0,5 % Pt/WO<sub>3</sub> и 0,5 % Pd/WO<sub>3</sub>  $\chi_{CO}=20\%$  достигается при 393 и 410 К, а на образцах 0,5 % Pt/MoO<sub>3</sub> и 0,5 % Pd/MoO<sub>3</sub> – при 423 и 442 К, соответственно. Данные катализаторы, а также образцы, содержащие Pt(Pd) и Cs<sup>+</sup>, значительно активнее, чем промышленный катализатор Pt(Pd)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. На нанесенных катализаторах 0,5 % мас. Pt или Pd на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\chi_{CO}=20\%$  наблюдается при температурах 474 К и 467 К, соответственно. Следует отметить, что область низкой активности катализаторов (степени превращения 5–20 %) значительно расширяется для образцов с добавками Pt(Pd) и Cs<sup>+</sup>. Если для образцов 0,5 % Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 0,5 % Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> интервал температур для этой области находится при 452–470 К и 460–474 К, то для

катализаторов Pt(Pd)/MoO<sub>3</sub> и Pt(Pd)/WO<sub>3</sub> при 340–410 и 345–420 К, т.е. область низкой активности расширяется с ~25 К для 0,5 % Pt(Pd)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 70–75 К для оксидов WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub>, промотированных Pt, Pd и Cs<sup>+</sup>. Аналогичный факт наблюдался ранее в работе [6] при исследовании окисления СО на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, промотированного примесями Pd. При достижении определенной температуры для всех Pt(Pd) содержащих образцов наблюдается быстрый рост степени преобразования СО, от 30–40 % до 100 %, сопровождающийся гистерезисом. Такое явление при окислении СО, характерное для всех Pt(Pd) катализаторов, иногда связывают с протеканием реакции в избытке O<sub>2</sub> по гетерогенно–гомогенному механизму [7]. На образцах, носителями которых являются WO<sub>3</sub> и MoO<sub>3</sub>, ширина петли гистерезиса по температуре сужается, по сравнению с катализаторами 0,5 % Pt(Pd)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (7–8 К и 15 К), соответственно. Учитывая данные [7] относительно возможности хода реакции окисления СО на Pt(Pd) по гетерогенно–гомогенному механизму и [6] по окислению СО на Pd/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Pd/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, можно сделать следующий вывод. Низкотемпературная область процесса, отвечающая гетерогенному механизму реакции, значительно расширяется в сторону низких температур на образцах, носителями которых являются оксиды 3d- и 4d-металлов, проявляющие каталитическую активность в реакции окисления СО и способные восстанавливаться при высоких температурах. Расширение низкоактивной гетерогенной области реакции, а также сужение петли гистерезиса по температуре связаны, очевидно, с преимуществом гетерогенной компоненты реакции за счет быстрого взаимодействия слабоадсорбированных СО и O<sub>2</sub> на активных центрах поверхности оксидов вольфрама и молибдена, включающих Pt(Pd) и Cs<sup>+</sup>. Таким образом, нами разработан новый подход к получению композитных катализаторов окисления СО, позволивший получить образцы, активность которых выше, чем у промышленных катализаторов на основе Pt(Pd)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### Литература

1. Matsuda T., Watanabe K., Sakagami H., Takahashi N. *Appl. Cat. A* 242 (2003) 267.
2. Matsuda T., Hanai A., Uchijima F., Sakagami H. et al. *Micropor. Mesopor. Mater.* 51 (2002) 155.
3. Uchijima F., Takagi T., Itoh H., Matsuda T. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 1077.
4. Rozanov V.V., Krylov O.V. *Russ. Chem. Rev.* 66 (1997) 107.
5. Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Гут И.Н., Болдырева О.Ю. В кн. Физико-химия конденсированных систем и межфазных границ – Киев: ИПЦ КУ, 2003. – С. 131 – 133.
6. Болдырева Н.А., Ройтер В.А., Стукановская Н.А. *Кинетика и катализ* 13 (1972) 1475.
7. Болдырева Н.А. *Химическая Физика* 9 (1990) 1538.

## ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ $N_2O$ В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

Колесников В.П., Пешкова Л.В., Стрельников Е.А.

*Невинномысский технологический институт ГОУ ВПО «СевКавГТУ», Невинномысск*

*E-mail: [pelar\\_nti@mail.ru](mailto:pelar_nti@mail.ru); [strelnikov1982@mail.ru](mailto:strelnikov1982@mail.ru)*

На промышленной установке исследовались процессы образования оксида азота(I) при контактном окислении аммиака на Pt-Rh-Pd-Ru катализаторах. Изучены условия, при которых минимизируется выход  $N_2O$  и определены условия повышенного его продуцирования.

На промышленном реакторе селективного каталитического восстановления  $NO_x$  (PCO) исследована возможность восстановления  $N_2O$  на алюмованадиевом катализаторе. Из рисунка 1 видно, что в интервале температур 505-545 К, оптимальном с точки зрения восстановления  $NO_x$ , идет как образование  $N_2O$ , так и его восстановление.

$\Delta C(N_2O)$ , % об.

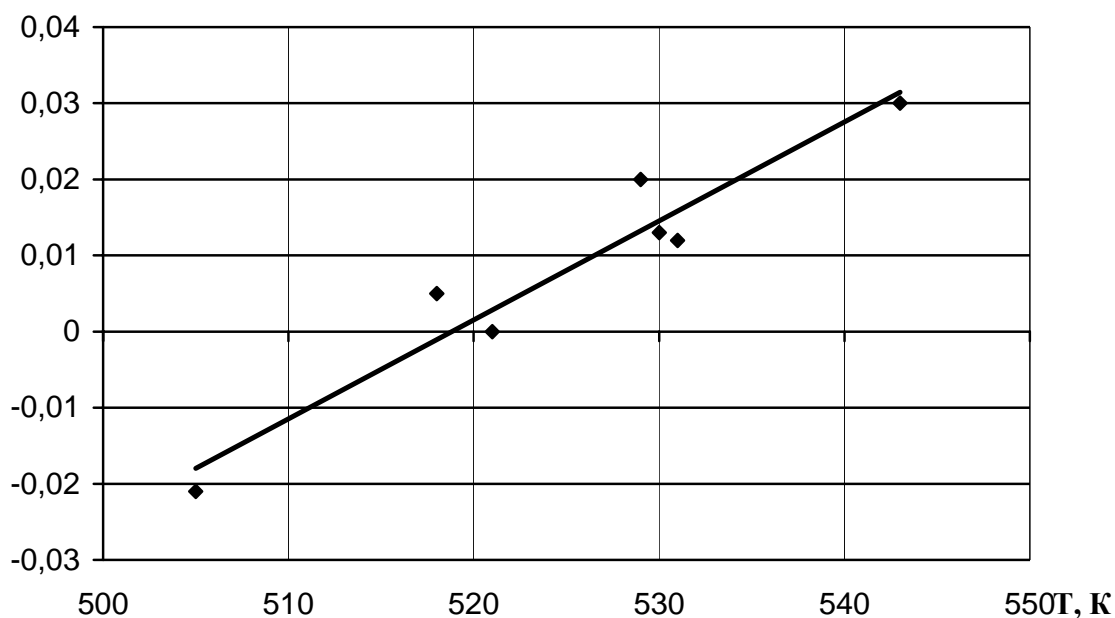
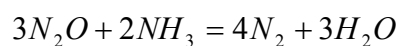


Рисунок 1. Зависимость изменения объёмной доли оксида азота (I) как разницы между объёмными долями  $N_2O$  на выходе из PCO и на входе ( $\Delta C(N_2O)$ ) от температуры.

При температурах 518-545К при стехиометрическом соотношении  $NH_3:(NO_x + N_2O)$  имеет место увеличение концентрации  $N_2O$  на выходе из реактора. При более низких температурах оксид азота (I) восстанавливается частично.

На опытной установке и промышленном газовом потоке исследовались циркониевый и Co-Ni – катализаторы для восстановления аммиаком  $N_2O$ . В интервале температур 520-590 К Co-Ni – катализатор индифферентен по отношению к реакции:



Циркониевый катализатор способствует протеканию реакции образования оксида азота(I), однако с повышением температуры продуцирование  $N_2O$  уменьшается (рисунок 2).

$\Delta C(N_2O), \% об$

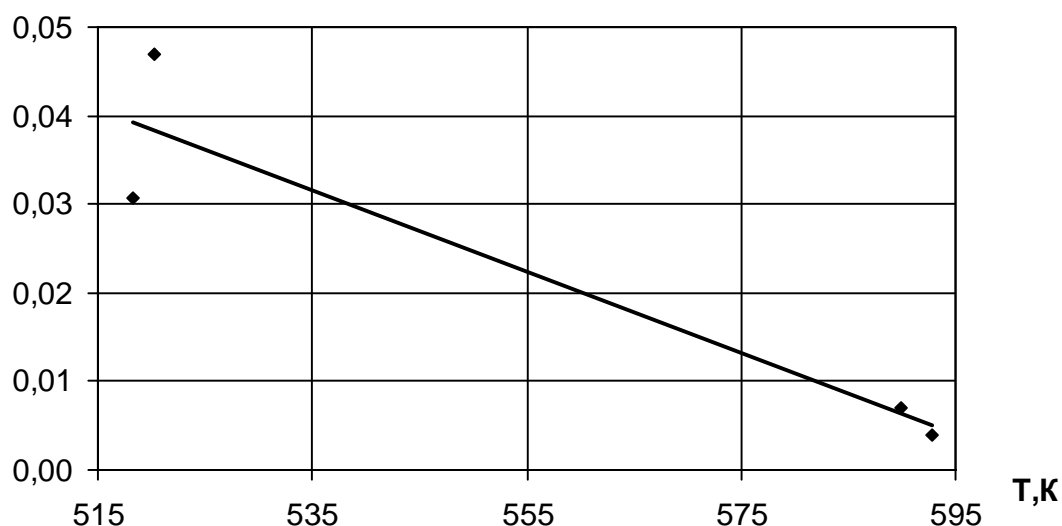


Рисунок 2. Изменение концентрации  $N_2O$  ( $C(N_2O)_{вых} - C(N_2O)_{вх}$ ) с повышением температуры на циркониевом катализаторе.

В то же время следует отметить, что восстановление  $NO_x$  идет практически полностью на обоих катализаторах.





# **СЕКЦИЯ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ**

УДМ-1 ÷ УДМ-8



**ПРИМЕНЕНИЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ**

Басова И.А., Лавренов А.В., Финевич В.П.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

*E-mail: [bia@incat.okno.ru](mailto:bia@incat.okno.ru)*

Одним из возможных методов стабилизации активности твердых катализаторов алкилирования изобутана бутенами (цеолиты, гетерополикислоты, сульфатированный диоксид циркония и др.) является осуществление процесса в сверхкритических по отношению к исходным  $C_4$ -углеводородам условиях ( $140-190^\circ C$ ,  $4,5-8,0$  МПа) [1, 2]. Однако, при этом эффект стабилизации действия катализаторов при переходе от общепринятых условий проведения процесса алкилирования в жидкой фазе ( $20-80^\circ C$ ) к сверхкритическим, в основном, демонстрируется по степени превращения бутенов, которая в течение длительного времени работы катализатора в сверхкритических условиях сохраняется на 100 %-ом уровне. Состав же продуктов алкилирования (углеводородов  $C_{5+}$ ), являющийся наиболее важным показателем практической применимости процесса, в большинстве случаев остается за рамками, представляемых в подобных исследованиях результатов.

При переходе в сверхкритические условия проведения алкилирования без изменения самого катализатора происходит значительное снижение селективности его действия в отношении целевых продуктов – триметилпентановых углеводородов (ТМП), связанное с повышением температуры процесса при переводе его в сверхкритическую область, а состав алкилата оказывается обогащен легкими изоалканами  $C_5-C_7$  и наименее разветвленными изомерами  $C_8$ : диметилгексанами (ДМГ) и метилгептанами. С этой стороны стабилизация работы катализатора в сверхкритических условиях может становиться мало привлекательным фактом, поскольку целевой процесс превращения исходного сырья сменяется целым набором различных процессов перераспределения углерода и водорода. Поэтому, на наш взгляд, для действительной демонстрации эффективности применения сверхкритических условий осуществления алкилирования необходимо специально подбирать

## УДМ-1

каталитические системы, ориентируясь на количественные выражения их кислотных свойств и активность в алкилировании, проявляемую в обычных условиях.

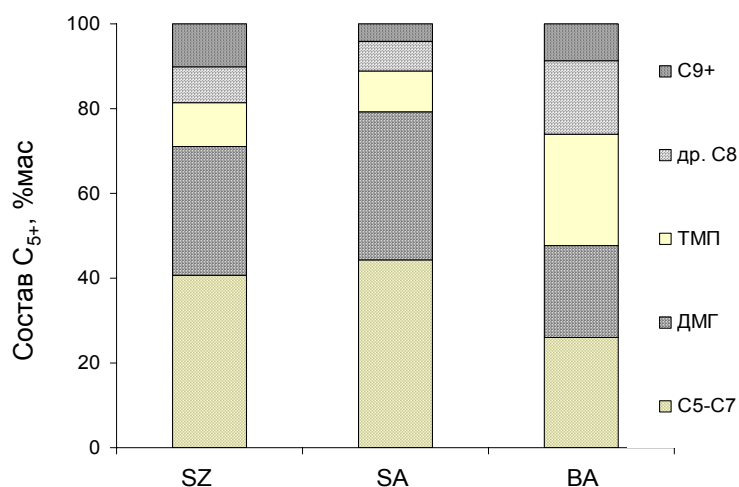


Рис. Влияние природы катализатора на состав продуктов алкилирования  
SZ – сульфатированный оксид циркония; SA - сульфатированный оксид алюминия;  
BA – борированный оксид алюминия.

Условия: 150 °С; 7,0 МПа; сырье: отношение изобутан : бутены = 94, массовая скорость подачи 1,2 ч<sup>-1</sup>

В рамках такого подхода проведены сравнительные исследования показателей работы в сверхкритических условиях алкилирования ряда катализаторов на основе оксидов циркония и алюминия, модифицированных сульфатной серой и ранее изученных в жидкофазной реакции алкилирования при низкой температуре [3, 4], а также впервые в процессе алкилирования изучены свойства борированных оксидов алюминия и циркония.

При этом показано (рис.), что практически не активный в обычных условиях алкилирования сульфатированный оксид алюминия [3], в сверхкритических не уступает по своим свойствам системам на основе сульфатированного оксида циркония. Обладающие меньшей кислотностью борированные системы позволяют достигать значительно лучшего качества алкилата, связанного с образованием больших количеств триметилпентанов. Проведена оптимизация химического состава борсодержащих катализаторов и параметров проведения процесса алкилирования в сверхкритических условиях. Показана возможность их окислительной регенерации.

### Литература

1. Bogdan V.I., Fadeev V.V., Kazansky V.B. // Proc. 13<sup>th</sup> International Congress on Catalysis. CD-edition, report P3-080.
2. Kong D. e. a. // Proc. 13<sup>th</sup> International Congress on Catalysis. CD-edition, report P3-084.
3. Лавренов А.В. и др. // Ж. прикл. хим., 2002, Т. 75, № 11, с.1864-1868.
4. Лавренов А.В. и др. // Ж. прикл. хим., 2003, Т. 76, № 4, с.570-578.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕРОКСОПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ – КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Бердникова П.В., Пай З.П., Кустова Г.Н., Толстиков А.Г.

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

*E-mail: [polina@catalysis.nsk.su](mailto:polina@catalysis.nsk.su)*

Интенсивное развитие межфазного катализа в последние десятилетия сделало возможным его использование в процессах прямого каталитического окисления различных органических субстратов. Данные процессы представляют значительный интерес для тонкого органического синтеза, так как образующиеся продукты, такие как эпоксиды, моно- и дикарбоновые кислоты, имеют самостоятельное значение или являются ценными полупродуктами синтеза биологически активных веществ. В качестве окислителя для процессов данного направления почти идеально подходит пероксид водорода. Преимуществами таких процессов являются – одностадийность, доступность реагентов, мягкие условия протекания реакции, а отсюда – экономичность и экологичность.

Перспективными катализаторами окисления непредельных углеводов и спиртов пероксидом водорода в двухфазных системах являются полиоксометаллаты вольфрама. Из литературных данных и наших исследований [1] следует, что при осуществлении синтеза катализатора *in situ* происходит образование смеси пероксокомплексов -  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ ,  $[W_2O_3(O_2)_4(H_2O)_2]^{2-}$ ,  $\{HPO_4[WO(O_2)_2]_2\}^{2-}$ . Наибольшую каталитическую активность проявляет тетра(оксодипероксовольфрамо)-фосфат  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$ . Именно поэтому особое внимание в исследованиях уделялось каталитическим системам, содержащим именно этот анион. Для синтеза использовались катализаторы межфазного переноса (КМФП) с различными анионами: фтора, хлора, брома. В качестве предшественника тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфата использовалась вольфрамфосфорная гетерополикислота 12-го ряда структуры Кеггина, либо вольфрамовая и фосфорная кислоты. ИК- и КР-спектроскопические исследования показали, что при использовании фторидных и хлоридных КМФП спектры комплексных соединений соответствуют аниону состава  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  и хорошо согласуются с литературными данными [2, 3, 4]. Показано, что на формирование структуры пероксокомплекса оказывает влияние галоидный

## УДМ-2

анион четвертичной аммониевой соли и определены температуры плавления индивидуальных каталитических комплексов. На основе ИК спектроскопических исследований был установлен ряд стабильности синтезированных каталитических систем во времени.

Исследуемый нами пероксополиоксометаллат тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфат  $\{PO_4[WO(O_2)_2]_4\}^{3-}$  в комбинации с КМФП эффективен в каталитическом двухфазном окислении органических соединений пероксидом водорода. Реакция протекает преимущественно в органической фазе. В комбинации с КМФП пероксополиоксометаллат является активным агентом транспорта кислорода к субстрату. Регенерируется тетра(оксодипероксовольфрамо)фосфат взаимодействием с пероксидом водорода на поверхности раздела фаз. Увеличение поверхности раздела фаз достигается за счет интенсивного перемешивания двухфазной системы в реакторе типа «каталитическая утка».

Из результатов, полученных нами при окислении различных органических субстратов, следует, что окисление с расщеплением двойной связи протекает при температурах выше 80 °С. При этом достигаются хорошие выходы соответствующих моно- и дикарбоновых кислот. Так, при окислении циклоолефинов за 3 часа при 85 % конверсии циклогексена и циклооктена достигаются выходы по адипиновой кислоте 72 %, а по пробковой не менее 60 %.

Окисление линейных спиртов пероксидом водорода, проведенное на примере реакции окисления октилового спирта, при температуре 90 °С приводит к 70 % выходу октановой кислоты. При окислении бензилового спирта при 83 °С был достигнут выход бензойной кислоты от 89 % (при  $[H_2O_2]/[Sub] = 3$ ) до 98 % (при  $[H_2O_2]/[Sub] \geq 5$ ).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант №04-03-32425 и ОХНМ РАН, грант №4.6.2.*

### Литература:

1. М.Н. Тимофеева, З.П. Пай, А.Г. Толстикова, Г.Н. Кустова, Н.В. Селиванова, П.В. Бердникова, К.П. Брыляков, А.Б. Шангина, В.А. Уткин, *Изв. АН, Сер. Хим.* 2003, 2, 458-463. [*Russ. Chem. Bull., Ent. Ed.*, 2003, **52**, 480-486].
2. C. Venturello and M. Gambaro, *J. Org. Chem.*, 1991, **56**, 20, 5924-5931.
3. C. Venturello and R. D'Aloisio, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 1553.
4. Y. Ishii, K. Yamawaki, T. Ura, H. Yamada, T. Yoshida, M. Ogawa, *J. Org. Chem.*, 1988, **53**, 3587

**ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ**

Дмитриева Е.Э.

*Институт химии ДВО РАН, Владивосток**E-mail: kafirul@ich.dvo.ru*

Одним из способов решения экологической проблемы утилизации сточных вод может быть предложен метод жидкофазного окисления (ЖФО), как наиболее перспективный для очистки от органических загрязнителей. Такими загрязнителями могут быть нефтепродукты и токсичные вещества (например, гербициды) не только наиболее опасные для экологии, но и наиболее трудно утилизируемые до ПДК обычными физико-химическими методами без получения токсичных производных (например, диоксинов).

Метод ЖФО заключается в окислении кислородом воздуха органических и элементарноорганических соединений при 150 – 350 °С и давлении 2 – 28 МПа. В зависимости от условий процесса (температуры, давления, концентрации примесей, количества окислителей и времени взаимодействия) органические примеси окисляются либо полностью до CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и NO<sub>2</sub>, либо до промежуточных кислородсодержащих соединений, в основном, уксусной и муравьиной кислот.

Целью работы является определение кинетических характеристик процесса ЖФО (скорость реакции, энергия активации) для нефтепродуктов и др., в зависимости от условий прохождения эксперимента.

Ранее была спроектирована и создана экспериментальная установка для проведения процесса ЖФО с улучшенными характеристиками по сравнению с уже известными установками. Разработана методика эксперимента [1]. Исследовано окисление при жидкофазном окислении наиболее трудно окисляемых промежуточных продуктов - карбоновых кислот, на примере щавелевой, акриловой и янтарной кислот. Для этих соединений определены константы скорости и энергии активации [2]. Найдено, что процесс подчиняется зависимости реакции первого порядка.

В настоящем исследовании были определены кинетические характеристики реакции окисления, такие как константа скорости, энергия активации. Для этого была проведена серия экспериментов по окислению нефтепродуктов. ХПК исследуемых



### УДМ-3

растворов менялось от 300 до 1200 мгО/л. Расчеты кинетики проводились при различных условиях эксперимента (изменение температуры, введение катализатора).

Анализы степени разложения исходного вещества проводились с помощью ХПК-метра (ЭКОТЕСТ-120) по стандартной методике.

Проведенные эксперименты показали, что метод ЖФО позволяет утилизировать органические вещества достаточно эффективно. Так нефтепродукты окисляются при 300 °С и без катализатора и при 50-тикратном избытке кислорода: за 120 минут на 94 %, и константа скорости реакции равна  $0,0249\text{мин}^{-1}$ .

#### Литература

1. Dmitrieva E.E., Dobrzansky V.G., Karastelev B. Ja., «Problems of an experimental research liquid phase oxidations of sewage» // Pacific Science Review, 2002, p. 119-122.
2. Дмитриева Е.Э., «Кинетика окисления щавелевой, янтарной и акриловой кислот в воде при 573К и давлении 30МПа» // Материалы 6-й Международной научной конференции «Экология человека и природа», Москва-Плес, 5-11 июля 2004 г. / Иваново: Издательство ИВГУ, 2004. - 284 С. С. 45-46.

## ОБРАБОТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ ИСПАРЕНИЯ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ

Крысинская Н.В., Варежкин А.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

*E-mail: [ale-varezhkin@yandex.ru](mailto:ale-varezhkin@yandex.ru)*

В Российской Федерации накоплено около 600 млн тонн жидких радиоактивных отходов (РАО) с общей активностью порядка  $3,6 \cdot 10^{19}$  Бк. Более 98 % этого объема относятся к жидким РАО низкого и среднего уровня активности, которые, как правило, представляют собой водно-солевые растворы с различным содержанием радионуклидов, находящимися в нелетучей форме. В общем случае обработка жидких РАО заключается в удалении из них максимально возможного количества нерадиоактивных веществ, фактически воды, и получению радиоактивного концентрата в минимальном объеме, который в дальнейшем подготавливается для захоронения. Обычно обработка жидких РАО ведется термическими и адсорбционными методами, для которых характерны высокие энергетические затраты (дистилляция, выпаривание) и образование вторичных РАО (адсорбция, ионный обмен).

В последние годы появился определенный позитивный опыт обработки жидких РАО посредством баромембранных процессов, в частности, с помощью обратного осмоса (ОС). ОС по своей природе может обеспечить только относительно низкий коэффициент очистки по радионуклидам (100-200), а солесодержание в перерабатываемом растворе ограничено диапазоном 0,5-10 г/л из-за нарастания осмотического давления концентрата.

Процесс испарения через мембрану (первапорация) позволяет обойти проблему осмотического давления и, таким образом, существенно расширить концентрационный диапазон возможного применения. Жидкая смесь при атмосферном давлении приводится в контакт с мембраной, пермеат удаляется с противоположной стороны мембраны в виде паров с низким парциальным давлением. Селективный перенос вещества через мембрану происходит за счет преимущественного растворения и диффузии целевого компонента в плотной части мембраны.

В качестве материала полимерной мембраны использован полисульфон, который, как показали предварительные расчеты, не подвергается существенным радиационным

## УДМ-4

деструктивным изменениям в водном растворе среднего уровня активности (до  $10^{10}$  Бк/л) на протяжении нескольких лет.

Для данного материала, на базе метода “двойной коагуляционной ванны”, специально разработан метод изготовления асимметричной мембраны в виде полого волокна с плотным селективным слоем.

Коэффициент очистки определен для случая модельного водного раствора NaCl с активностью  $10^7$  Бк/л (средний уровень активности), содержащего радиоактивный изотоп Cl-36. Минимальный коэффициент очистки по радионуклиду в данных экспериментах составил  $10^4$ , причем он не уменьшался на протяжении 2200 часов, на фоне увеличения проницаемости по воде на 10-12%. Минимальное значение коэффициента очистки воды по  $\text{NaNO}_3$  при очистке водного раствора с исходной концентрацией соли до 475 г/л, составил  $10^5$ . Данные величины коэффициента очистки получены на основании детектирования по каждому из возможных ионов.

Минимальные энергетические затраты на перенос воды через мембрану в диапазоне температур 313-333 К в эксперименте составили 24-25 кДж/моль, то есть были ниже скрытой теплоты парообразования воды при нормальных условиях.

При высокой концентрации соли (200-475 г/л) наблюдалось значительное влияние эффекта концентрационной поляризации. Фактическая концентрация соли у поверхности мембраны превосходила среднюю концентрацию в растворе на 5-20%. Этот эффект усиливался по мере увеличения проницаемости мембраны, что ограничивало сверху проницаемость мембраны, которая может быть использована в процессе переработки жидких РАО методом испарения через мембрану. По предварительным данным эта величина не должна превышать  $1,0 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 / \text{час}$ . При более высокой проницаемости мембраны контроль за концентрацией соли вблизи поверхности мембраны затрудняется: концентрация может превысить величину растворимости с последующим выпадением соли на поверхность мембраны, что приведет к резкому ухудшению производительности по очищенной воде. Вынужденное ограничение проницаемости может быть компенсировано высокой плотностью упаковки мембран в виде полых волокон в мембранном модуле.

Таким образом, ожидаемые преимущества при использовании метода испарения через мембрану при обработке жидких РАО связаны с высокой степенью очистки от нелетучих радионуклидов, которая не зависит от типа иона; относительно низкими энергетическими затратами; возможностью переработки концентрированных водно – солевых растворов.

## ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ И НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МЕМБРАН

Михалева Н.М., Кулапина Е.Г.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

*E-mail: [kulapinaeg@mail.ru](mailto:kulapinaeg@mail.ru)*

Для изучения механизма потенциалообразования ПАВ-сенсоров на основе органических ионообменников и катионных комплексов необходимо исследование транспортных свойств поливинилхлоридных мембран (поверхностных и объемных).

В работе исследовали гомологи алкилсульфатов натрия  $C_nH_{2n+1}OSO_3Na$  ( $n = 12-16$ ), хлоридов алкилпиридиния  $C_nH_{2n+1}C_5H_5NCl$  ( $n = 10-18$ ) и полиоксиэтилированных нонилфенолов  $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_mH$  ( $m=10-100$ ). В качестве чувствительных компонентов мембран сенсоров, селективных к ионным ПАВ, использовали алкилсульфаты алкилпиридиния, неионным ПАВ– соединения полиоксиэтилированных нонилфенолов с ионами бария и тетрафенилборатом (НФ<sub>m</sub>-Ва-ТФБ). Исследованы пластифицированные мембраны с концентрацией электродноактивных соединений  $C_{ЭАС} = 0,19 - 0,47 \%$ ; толщина мембран – 0,3-0,5 мм. Наночлоридные мембраны (молекулярные сита) с различным диаметром пор получали на основе гомологов ПАВ различных типов. Для описания транспортных процессов в ячейке, состоящей из двух секций, между которыми располагалась ионообменная или наночлоридная мембрана, использовали упрощенное уравнение Нернста-Планка:  $J = P(C_1 - C_2)$ , где  $J$  – поток ионов,  $P$  – коэффициент проницаемости, м/с;  $C_1$  и  $C_2$  – концентрации растворов 1 и 2, причем  $C_1 > C_2$ , М; для проницаемости мембран – уравнение:  $\ln\left\{1 - \left(1 + \frac{V_2}{V_1}\right) \frac{C_2^t}{C_1^0}\right\} = -PS\left[\frac{1}{V_1} + \frac{1}{V_2}\right]t$ , где  $C_2^t$  – средняя молярная концентрация раствора в секции приемника в момент времени  $t$ ;  $C_1^0$  – исходная молярная концентрация раствора в секции источника;  $V_1$  и  $V_2$  – объемы секций ячейки, м<sup>3</sup>;  $V_1 = V_2$ ;  $S$  – площадь поверхности мембраны, м<sup>2</sup>;  $t$  – интервал времени, с. В качестве примембранных применяли  $1 \cdot 10^{-2}$  до  $1 \cdot 10^{-4}$  М растворы ионных и неионных ПАВ, изменение концентрации которых определяли потенциометрически с использованием твердоконтактных ПАВ-сенсоров в условиях диффузионного массопереноса и постоянного тока ( $I = 5$  мкА).

Установлены зависимости проницаемости и потоков алкилсульфат-ионов от концентрации ЭАС, природы и концентрации контактирующих растворов, толщины

## УДМ-5

мембран (рис.1). С уменьшением толщины мембран проницаемость и потоки ионов ПАВ возрастают, что связано с диффузионными процессами в исследуемых мембранах.

С увеличением числа метиленовых звеньев в молекулах ионных ПАВ указанные характеристики уменьшаются, что связано с процессами диссоциации электродноактивных соединений в фазе мембран; причем значения проницаемости и потока ионов для алкилпиридиниевых катионов меньше, чем для алкилсульфат-анионов. Значения этих характеристик в условиях постоянного тока ( $I = 5$  мкА) оказались выше, чем в условиях диффузионного массопереноса, поскольку перенос ионов происходит за счет диффузии и миграции (рис.2).

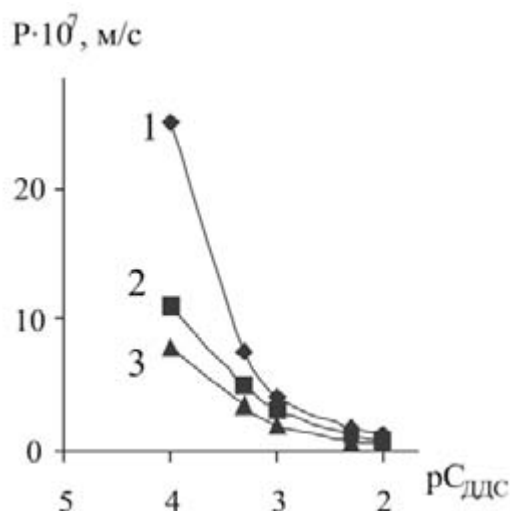


Рис. 1. Зависимости проницаемости от концентрации примембранного раствора, ЭАС и толщины мембран.  $C_{длс}$ , моль/кг ДБФ: 0,01,  $h = 0,3$  мм (1); 0,005,  $h = 0,3$  мм (2); 0,005,  $h = 0,5$  мм (3)

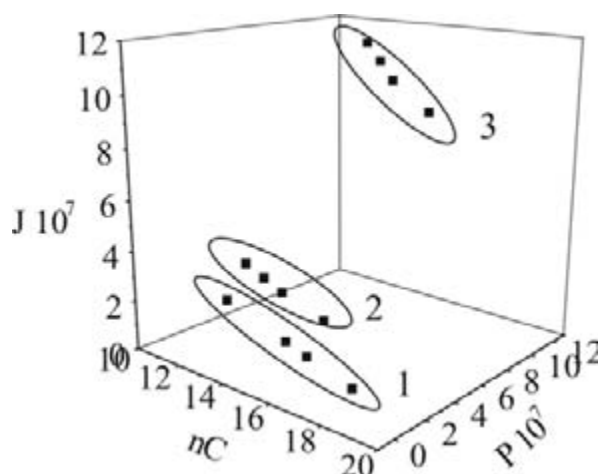


Рис. 2. Зависимости  $P$ ,  $J$ ,  $nC$  для катионных (1), анионных (2, 3) ПАВ в условиях диффузионного массопереноса (1, 2) и постоянного тока ( $I=5$  мкА) (3)

Полученные зависимости свидетельствуют о том, что электродно-активные соединения в фазе мембраны находятся в диссоциированном состоянии, и переносчиками зарядов в мембранах являются ионы алкилсульфатов и алкилпиридиния.

В условиях постоянного тока оценена пропускающая способность молекулярных сит по отношению к анионным и неионным ПАВ (индивидуальные растворы и бинарные смеси), проведена количественная оценка проницаемости и потока ионов. Проницаемости и потоки ионов для нанофильтрационных мембран принимают более высокие значения, чем для ионообменных мембран. Пропускающая способность нанофильтрационных мембран зависит от размеров порообразователей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант №04-03-33-077).

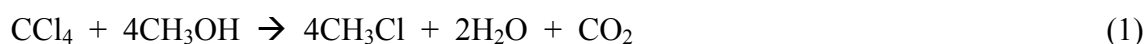
## ПЕРЕРАБОТКА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА В ХЛОРИСТЫЙ МЕТИЛ. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА

Першикова Е.В., Конорев О.А., Занавескин Л.Н.

*Федеральное государственное унитарное предприятие «НИИ «Синтез» с КБ», Москва*

*E-mail: [epershikova@mail.ru](mailto:epershikova@mail.ru)*

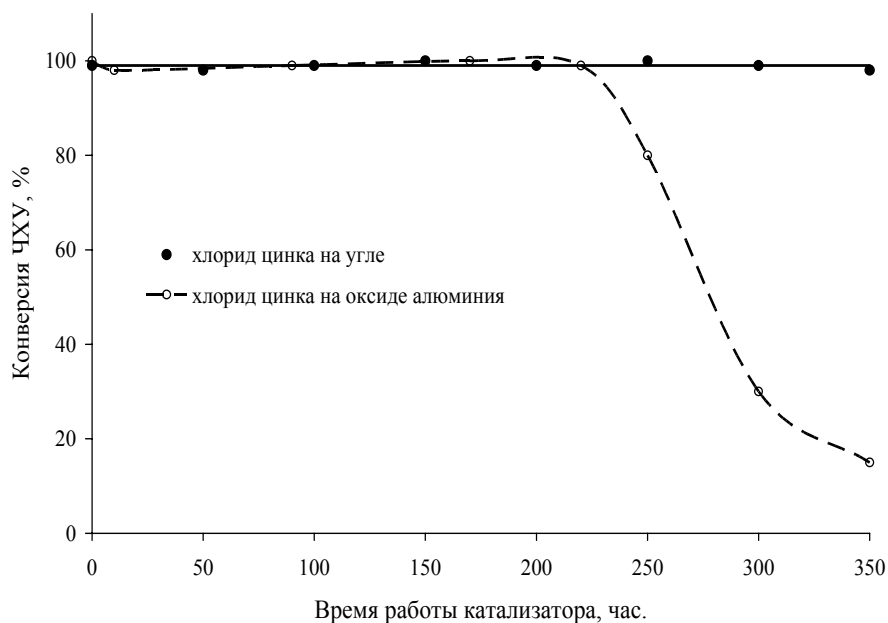
Одним из перспективных процессов переработки четыреххлористого углерода (ЧХУ), образующегося как побочный продукт в производстве хлорметанов, является процесс его взаимодействия с метанолом, в результате которого образуется хлористый метил:



Процесс осуществляется в газовой фазе в присутствии катализатора – хлорида цинка ( $\text{ZnCl}_2$ ), нанесенного на различные носители.

Целью настоящей работы являлось исследование стабильности работы катализаторов в процессе взаимодействия ЧХУ и метанола. В качестве объекта испытаний использовали катализаторы, представляющие собой 25 % хлорида цинка, нанесенного на активированный уголь и  $\gamma$ -оксид алюминия.

Экспериментальные исследования проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора в интервале температур 230 – 240 °С и времени контакта 20 секунд. Результаты исследований представлены на рисунке 1 в виде графической зависимости конверсии ЧХУ от времени работы катализатора.



**Рисунок 1.** Конверсия ЧХУ в зависимости от времени работы катализатора.

## УДМ-6

Из рисунка видно, что в течение 300 часов работы катализатор, приготовленный на угле, проявляет высокую активность, обеспечивая 100 % конверсию ЧХУ. В то же время, катализатор, приготовленный на  $\gamma$ -оксиде алюминия, активен в течение 220 часов работы, обеспечивая в этом диапазоне 98-99 % конверсию. После 220 часов работы активность этого катализатора заметно снижается.

Дальнейшие испытания катализатора, приготовленного на угле, проводили в четырехполочном реакторе. В ходе каждого эксперимента фиксировали максимальную температуру на каждой полке и конверсию ЧХУ после очередной ступени процесса. Результаты экспериментов представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Время работы катализатора	Максимальная температура в слое, °С				Конверсия ЧХУ, после очередной ступени, %			
	1	2	3	4	1	2	3	4
66,0	225	224	185	162	78,7	83,8	91,3	96,3
132,0	220	227	185	166	76,7	84,9	91,8	94,0
185,0	233	236	188	171	74,0	84,1	91,8	93,2
292,5	224	235	191	171	72,6	85,0	90,4	93,2
343,6	219	233	185	173	72,6	84,2	92,1	92,3
401,0	197	224	183	168	69,9	83,3	91,3	92,0
505,4	203	238	193	177	69,7	83,5	91,5	92,1
625,0	177	223	190	161	68,4	82,9	91,7	93,1
703	185	230	196	189	66,7	82,0	91,7	93,2

Анализ данных таблицы 1 указывает на постепенную дезактивацию катализатора в первом слое. Об этом свидетельствует тенденция снижения максимальной температуры и конверсии ЧХУ в этом слое по мере увеличения времени работы катализатора. В то же время конверсия ЧХУ на выходе из реактора остается примерно постоянной. Очевидно, это связано с повышением температуры в 3-м и 4-м слоях по мере увеличения времени работы катализатора. Оценка скорости дезактивации катализатора в первом слое показывает, что срок его непрерывной работы без заметного снижения активности составляет полгода.

Причиной дезактивации катализаторов является образование в ходе процесса смолистых соединений, сорбирующихся на активных центрах и блокирующих их каталитическое действие [1]. Проведенные исследования выявили корреляцию снижения активности катализатора с накоплением в каталитическом слое смолистых веществ.

Таким образом, в результате проведенных экспериментальных исследований в процессе взаимодействия ЧХУ с метанолом изучена стабильность работы

катализаторов, представляющих собой 25 % хлорида цинка, нанесенного на уголь и  $\gamma$ -оксид алюминия. Показано, что катализатор, приготовленный на угле, проявляет высокую активность и стабильность более длительное время, чем катализатор, приготовленный на основе  $\gamma$ -оксида алюминия. В то же время, катализатор на основе  $\gamma$ -оксида алюминия можно регенерировать обработкой водяным паром, а катализатор, приготовленный на угле, восстановлению не подлежит.

#### Литература

1. S.Y.Kim, H.C.Choi, O.B.Yanda, K.H.Lee, Y.G.Kim. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, N21



Синельщикова О.Ю., Петров С.А.

*Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург*

*E-mail: [s\\_petrov9@mail.ru](mailto:s_petrov9@mail.ru)*

Титанат бария  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  обладает низкими значениями коэффициента диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в сочетании со средней величиной диэлектрической проницаемости, и поэтому перспективен в качестве материала для микроволновых резонаторов, высокочастотных фильтров и других приборов, широко применяемых в промышленности.

Серьезным препятствием для широкого практического применения данного титаната является проблема получения однофазных продуктов со стабильными свойствами, связанная с образованием в процессе обжига различных промежуточных фаз. Нами установлены возможные механизмы образования  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  и изучено влияние на них природы и дисперсности используемых исходных смесей.

Для синтеза образцов использовались два метода: твердофазный синтез из механически смешанных оксидов и карбонатов и обжиг смесей, полученных соосаждением из водных растворов хлоридов.

Твердофазный синтез из механически смешанных оксидов и карбонатов, взятых в соотношениях, отвечающих стехиометрическому составу синтезируемого соединения, а также модифицированных небольшими добавками  $\text{SrO}$  (2 моль. %) и  $\text{ZrO}_2$  (0.82 моль. %), показал, что образование  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  – это многостадийный процесс, протекающий через образование при температуре выше  $1000^\circ\text{C}$  промежуточной фазы  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ .  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  появляется при  $1250^\circ\text{C}$  в смеси с  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$  и  $\text{TiO}_2$ . Только выдержки свыше пяти часов приводят к получению однофазного продукта. Добавка при твердофазном синтезе  $\text{ZrO}_2$  приводит к частичному образованию на промежуточном обжиге метастабильной фазы  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ , что облегчает синтез  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  и обеспечивает получение однофазного продукта после обжига при  $1250^\circ\text{C}$  и экспозиции один час.

Синтез из исходной смеси, полученной соосаждением из водных растворов хлоридов, происходит через образование в процессе обжига при температуре выше  $800^\circ\text{C}$  в качестве основной промежуточной фазы  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ . В данном случае обжиг при

1100 °С приводит к образованию  $\text{Ba}_2\text{Ti}_9\text{O}_{20}$  путем разложения  $\text{BaTi}_5\text{O}_{11}$ . Для получения однофазного продукта достаточно часовой выдержки при указанной температуре.

Таким образом, проведенные исследования показали существование двух путей образования исследуемого титаната. Определены оптимальные условия синтеза при двух различных методах получения исходных смесей. Показано, что используя метод соосаждения, а следовательно более высокодисперсные и реакционноспособные исходные смеси, можно при дальнейшей термической обработке легко получать однофазные продукты, обладающие стабильными диэлектрическими свойствами.

Работа поддержана грантами РФФИ № 02-03-32828 (2002-2004 гг.), № 05-03-33249 (2005-2007 гг).

**СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ Zr-Al-Ca СИСТЕМЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ  
ФОРМИРОВАНИЯ**

Круглова М.А., Ярошенко М.П., Голосман Е.З.

*Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск, Тульская обл.*

*E-mail: [gez@novomoskovsk.ru](mailto:gez@novomoskovsk.ru)*

В последнее время большой интерес к низкотемпературным оксидным соединениям циркония вызван расширением области применения этих материалов. Применение диоксида циркония было ограничено из-за перехода метастабильных низкотемпературных тетрагональной или кубической фаз в стабильную моноклинную. В литературе имеются сообщения о стабилизации метастабильных модификаций  $ZrO_2$  при введении различных анионов и катионов  $Me^{2+}$  и  $Me^{3+}$ , в частности  $Al^{3+}$  и  $Ca^{2+}$ . В связи с этим было интересно изучить возможность применения алюминатов кальция для получения высокодисперсных цирконийсодержащих оксидных систем.

Были синтезированы Zr-Al-Ca оксидные системы и изучено их формирование методами РФА, ДТА и ИК-спектроскопии. Для приготовления Zr-Al-Ca образцов использовали так называемый талюм, представляющий собой смесь моно- и диалюмината кальция. В тех же условиях были приготовлены гидратированный оксид циркония (ГОЦ) и цирконий-алюминиевый образец (ГОЦА). Были опробованы два метода получения Zr-Al-Ca систем: 1) осаждение гидроксида циркония аммиачной водой из раствора нитрата цирконила в присутствии талюма и 2) метод "гидротермального синтеза" (ГТС). Метод "гидротермального синтеза" заключался в смешении сухих компонентов (гидроксида циркония и талюма) с водой при низких соотношениях жидкость:твердое, с последующим формованием в виде гранул различной формы.

Рентгенографическое исследование полученных образцов показало, что полученные осаждением и методом ГТС Zr-Al-Ca образцы (ГОЦАК), Zr-Al гидратированные оксиды (ГОЦА) и гидратированный оксид циркония (ГОЦ) представляют собой рентгеноаморфные вещества. Однако, после прокаливании при температуре 400 °С и выше наблюдаются резкие различия в фазовом составе между ГОЦ, ГОЦА и ГОЦАК. Во всех образцах ГОЦ появляются кристаллические метастабильная тетрагональная и стабильная моноклинная фазы  $ZrO_2$ , причем при прокаливании в интервале температур 400 – 1000 °С наблюдается постепенная трансформация тетрагональной фазы  $ZrO_2$  до полного перехода в моноклинную фазу. В

образцах ГОЦА и ГОЦАК рентгеноаморфная фаза сохраняется до температуры прокаливания 600 – 700 °С. Во всех образцах, содержащих алюминиевый компонент, размер кристаллитов  $ZrO_2$  при всех температурах прокаливания значительно меньше, чем для образцов ГОЦ, и при температуре прокаливания 800 °С составляет порядка 60 - 100 Å, причем наименьшим размером кристаллитов характеризуются Zr-Al-Ca образцы, полученные методом осаждения.

По данным ДТА во всех алюминийсодержащих образцах отсутствует характерный экзоэффект при температуре 400 °С, который, как полагают, связан с кристаллизацией диоксида циркония из аморфной фазы. В то же время, присутствует слабовыраженный растянутый в широком интервале температур экзоэффект в более высокотемпературной области.

Приведенные выше факты подтверждаются и данными ИК-спектроскопического исследования. Было отмечено, что для всех образцов ГОЦАК во всем интервале температур прокаливания полосы поглощения, относящиеся к модифицирующим анионам, очень интенсивны и сохраняются до высоких температур прокаливания, что свидетельствует о высокой термостабильности аниономодифицированных твердых растворов на основе решетки  $ZrO_2$ . Об образовании твердых растворов свидетельствуют и изменения положения линии (111) тетрагональной фазы  $ZrO_2$ , наблюдаемые на рентгенограммах Zr-Al и Zr-Al-Ca образцов.

Наблюдаемые факты можно объяснить тем, что при осаждении гидратированного оксида циркония с одновременным протеканием гидратации талюма происходит включение ионов кальция и алюминат-ионов, обрывающее цепочку полимеризации тетрамерных комплексов  $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_6]^{8+}$ , создавая дефектную структуру и препятствуя укрупнению кристаллитов гидратированного оксида циркония. При последующем прокаливании образуются твердые растворы CaO и  $Al_2O_3$  в  $ZrO_2$ , где внедренные катионы кальция и алюминия, а также присутствующие анионы, препятствуют перестройке тетрагональной фазы диоксида циркония в моноклинную.

Все полученные образцы, содержащие алюминаты кальция, обладали развитой поверхностью, сохраняющейся до высоких температур прокаливания (150 – 200 м<sup>2</sup>/г).

Полученные данные свидетельствуют о наличии глубокого взаимодействия в системе  $ZrO_2-Al_2O_3-CaO$ . Показано, что введение алюминатов кальция стабилизирует низкотемпературную высокодисперсную тетрагональную фазу  $ZrO_2$ , позволяет получать относительно простым методом системы с развитой поверхностью и высокой механической прочностью. Таким образом, возможно создание систем на основе оксидов циркония и алюминатов кальция с заданными свойствами и использование их в качестве носителя и катализатора для различных процессов.



# **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

Секция I

**Катализаторы, мембраны и процессы на их основе**

СД-I-1 ÷ СД-I-47

Секция II

**Производство, переработка и исследование полимеров,  
эластомеров и каучуков**

СД-II-1 ÷ СД-II-8

Секция III

**Химические продукты для медицины, сельского хозяйства,  
бытового и специального назначения**

СД-III-1 ÷ СД-III-32

Секция IV

**Энергосбережение и экология**

СД-IV-1 ÷ СД-IV-28



## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛА ДО ПЕРВИЧНОГО ДИАМИНА

Абильдин Т.С., Бижан Н.Б., Жубанов К.А.

*Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов  
при КазНУ им. аль-Фараби, Алматы Казахстан*

*E-mail: [mgin@nursat.kz](mailto:mgin@nursat.kz)*

Нами ранее, при гидрировании алифатических мононитрилов и алкоксинитрилов экспериментально было установлено, что скорость реакции и выход конечного продукта зависит от природы и количества катализатора, концентрации нитрилов, природы растворителя, количества внесенного аммиака, температуры и давления водорода.

Ранее в Казахстане школой академика Д.В. Сокольского изучены и обсуждены результаты гидрирования динитрилов тере- и изофталевой кислот в присутствии скелетных катализаторов на основе никеля и кобальта. Исследования по гидрированию динитрилов проводились в статических условиях, и расход водорода контролировался по падению давления водорода в системе во вращающемся автоклаве в интервале давлений 5,0-14 МПа и температуре 120-160 °С. Выход п- и м-ксилилендиаминов составлял 90-92 %.

Продукт гидрирования динитрила терефталевой кислоты (терефталонитрила) п-ксилилендиамин является полупродуктом для получения термостойких пластических масс, полиамидных волокон и других ценных продуктов.

Гидрогенизацию терефталонитрила проводили на кинетической установке высокого давления в изобарно-изотермическом режиме. Реактором служит каталитическая "утка", выполненная из нержавеющей стали, объем – 150 см<sup>3</sup>, 500 см<sup>3</sup> и 1000 см<sup>3</sup>, число односторонних качаний 600-700 об/мин. В качестве катализаторов использовались промотированные катализаторные сплавы на основе никеля Ренея из сплава Ni-Al =1:1.

Активность и селективность исследованных катализаторов в отношении превращения терефталонитрила в п-ксилилендиамин при 4,0 МПа и 60 °С повышается в ряду Ni<sub>ск</sub> < Ni-Ti<sub>ск</sub> < H-5<sub>ск</sub>. Активность и стабильность Ni-Ti<sub>ск</sub> и H-5<sub>ск</sub> катализаторов в 3-5 раз выше, чем Ni<sub>ск</sub>.



## СД-I-1

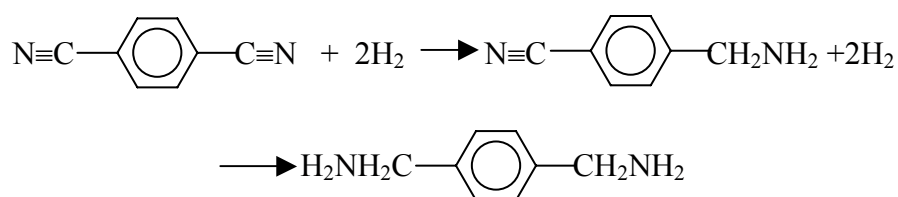
Характерной особенностью кинетики гидрирования терефталонитрила на изученных катализаторах в низших алифатических спиртах (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) является постоянное и довольно значительное (при больших начальных скоростях) снижение скорости реакции в течение всего опыта. Форма кинетических кривых характерна для реакций, протекающих со значительной адсорбцией продуктов реакции.

Выход п-ксилилендиамина в спиртах при соотношении нитрил:аммиак = 1:3 составляет на Ni<sub>ск</sub> 71-75 %, на Ni-Ti<sub>ск</sub> 90-92 %, а на H-5<sub>ск</sub> катализаторах 96-97 %.

С целью нахождения дешевого, легкодоступного растворителя гидрогенизация терефталонитрила велась в водном растворе аммиака.

В аммиачной воде (25-30 % NH<sub>4</sub>OH) на Ni-Ti<sub>ск</sub> в течение опыта скорость гидрирования терефталонитрила монотонно уменьшается. На катализаторе H-5<sub>ск</sub> гидрирование протекает с очень большой постоянной скоростью до поглощения 50 % необходимого водорода, после чего скорость реакции монотонно снижается, и поглощается оставшееся рассчитанное количество водорода.

Схематически процесс гидрирования терефталонитрила можно изобразить следующим образом:



Как видно из выше приведенной схемы гидрирования терефталонитрила, на первой стадии гидрируется, очевидно, только одна из нитрильных групп динитрила, в результате чего образуется аминонитрил (цианбензиламин) и только после этого можно получить п-ксилилендиамин.

Гидрирование нитрилов в водно-аммиачных средах частично проходит через стадию образования альдегида. Это приводит к получению вторичных аминов.

Основным преимуществом H-5<sub>ск</sub> катализатора является то, что он позволяет исключить органические растворители и проводить реакцию в аммиачной воде с получением целевого продукта до 85 %.

Состав и структура п-ксилилендиамина идентифицированы по данным элементного анализа, температуре плавления и ИК-спектрам:

На основе п-ксилилендиамина был получен ряд новых полиалканимидов, которые являются перспективными инженерными материалами.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА АКТИВНОСТЬ МОРДЕНИТА И  
ПЕНТАСИЛА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЯ  
ЦИКЛОГЕКСАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Алимарданов Х.М., Велиева Ф.М., Дадашева Л.А., Сулейманова Э.Т.

*Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*

*E-mail: hafizalimardanov@yahoo.com*

Цеолиты, содержащие поливалентные металлы, применяются в качестве катализаторов реакции алкилирования ароматических углеводородов низшими предельными и непредельными углеводородами или спиртами [1, 2]. В настоящем сообщении приводятся результаты исследований по дегидроалкилированию (ДА) циклогексановых углеводородов [метил- (МЦГ) и этилциклогексанов (ЭЦГ)], содержащихся в значительном количестве во фракциях прямогонного бензина, C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> одноатомными спиртами в присутствии модифицированных форм пентасила и морденита, приготовленных пропиткой HNa-ЦВМ (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30) растворами соединений Ga, Fe, Zn, Pt, Gd, Nd и ортофосфорной кислоты. С целью сравнения каталитической активности были приготовлены одно- и многокомпонентные каталитические системы. Более высокая селективность наблюдается на поликатионных модификациях HNa-ЦВМ (таблица).

Таблица

Результаты дегидроалкилирования метил- и этилциклогексанов метанолом на модифицированных формах пентасила (УГ:СН<sub>3</sub>ОН = 2: 1, V = 0.5 ч<sup>-1</sup>).

Угле- водород	Темпе- ратура, °С	Конвер- сия углево- дорода, %	Выход на пропущ. сырье, мас%			Выход, %		Выход продуктов дегидро- алкили- рования %
			Жидкие продукты	Газ	Кокс и потери	Аромат. уг-ды	Цикло- олефины	
Катализатор Ga-Fe-Nd-P-O/HNa-ЦВМ								
МЦГ	430	20,2	87,2	10,0	2,8	17,4	4,1	9,2
	530	52,0	84,0	11,8	4,2	49,4	2,0	17,7
ЭЦГ	470	20,0	91,3	4,9	1,5	16,7	4,4	7,1
	530	40,5	87,2	11,4	4,0	36,4	2,2	13,0
Катализатор Zn-Ga-Nd-P-O/HNa-ЦВМ								
МЦГ	470	32,1	87,5	8,3	4,2	25,2	0,5	6,2
	530	52,6	84,0	11,5	4,5	39,0	-	15,5
ЭЦГ	470	19,0	90,8	6,6	2,6	14,3	-	4,5
	530	55,7	91,2	5,5	3,3	42,1	-	16,8
Катализатор Pt-Ga-Nd-P-O/HNa-ЦВМ								
МЦГ	450	36,1	92,5	5,9	1,6	30,9	0,7	9,8
	500	54,0	87,4	9,8	2,8	45,0	-	19,4
ЭЦГ	450	19,2	91,8	6,4	1,8	15,9	-	4,1
	500	34,6	90,4	7,0	2,6	27,7	-	12,7

## СД-I-2

Дегидроалкилирование МЦГ и ЭЦГ метанолом и этанолом на пентасиле в зависимости от природы использованных модификаторов имеет некоторые особенности. Главное их отличие заключается в содержании большого количества непредельных углеводородов в продуктах реакции, полученных на Ga-Fe-P-O/HNa-ЦВМ. Введение в состав этого образца платины или цинка взамен катионов железа приводит к резкому снижению количества непредельных углеводородов и повышению содержания алкилпроизводных бензола в алкилате. Степень ДА МЦГ в присутствии платино- и цинксодержащих катализаторов существенно не отличается от аналогичных данных, полученных на Ga-Fe-P-O/HNa-ЦВМ. Однако, наблюдается значительное повышение степени дегидрирования и дегидродиспропорционирования МЦГ и ЭЦГ, что, вероятно, обусловлено высокой скоростью восстановления катионов  $Ga^{3+}$  до  $Ga^+$  на галлийпентасиле после дополнительной модификации его платиной.

На Pt-Ga-Nd-P-O/HNa-ЦВМ, в отличие от Ga-Fe-Nd-P-O/HNa-ЦВМ, образце, наряду с исходным МЦГ, продукт его дегидрирования – толуол в момент образования также подвергается диспропорционированию и алкилированию метанолом в изомеры ксилола. Установлено, что при алкилировании самого толуола метанолом при температуре 350-500 °С степень диспропорционирования и алкилирования его, а также изомеров ксилола значительно уступает данным, полученным при превращении МЦГ.

При использовании в качестве исходного сырья отдельных изомеров метилциклогексена выход ксилола увеличивается. Однако изомерный состав ксилолов сильно зависит от строения исходного циклоолефина.

Показано, что глубина этих превращений наряду с другими факторами, зависит от массового соотношения активных компонентов. Так, при снижении содержания Pt от 0,5 до 0,005 мас% (содержание других компонентов остается постоянным - 3,0 мас%) выход продукта дегидрирования МЦГ – толуола снижается. Одновременно растет селективность по изомерам ксилола.

Рассмотрен механизм реакции, согласно которому ДА циклогексановых углеводородов на Pt, Ga - пентасиле протекает как через стадии образования непредельных интермедиатов, так и толуола в момент его образования.

Литература :

1. Исаков Я.И. //Нефтехимия. 1998. Т. 38. № 6. С. 404.
2. Nojima S., Yasutake T., Imai T. // J.Chem. Soc. Jap. 2001. № 6. p. 345.

## ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ВОДОРОДА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Березина Л.А., Любушкин Р.А., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

*E-mail: [tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)*

Поиск эффективных катализаторов для низкотемпературного селективного окисления СО в избытке водорода представляет большой интерес для технологии топливных элементов (ТЭ). Предпочтительным топливом для ТЭ является чистый водород. Но его использование связано с рядом сложностей, главное из которых – хранение водорода. Поэтому предлагается получать водород из метанола, однако при этом образуется СО (0.5-2 об. %). Перед подачей смеси в ТЭ необходимо проведение дополнительной реакции селективного каталитического окисления СО в избытке Н<sub>2</sub>. Как правило, для этого процесса используют катализаторы, в состав которых входят металлы платиновой группы [1] и золотосодержащие системы [2]. Все выше перечисленные каталитические системы имеют высокую стоимость. В связи с этим приоритетность имеют исследования, направленные на разработку катализаторов, работающих в широком температурном интервале (25-200 °С), обладающих высокой селективностью и более дешёвых. Весьма перспективными являются нанокристаллические каталитические системы, содержащие в качестве активных компонентов переходные металлы, нанесенные на Се-содержащие носители.

В реакции селективного окисления СО был исследован ряд нанесенных на СеО<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Се<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, Y<sub>y</sub>Се<sub>x</sub>Zr<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub> носители катализаторов, в состав которых в качестве активных компонентов входили Cu и Co, а также Pt-, Au-содержащих каталитических систем.

Было установлено, что на образце 2 мас. % Pt/SiO<sub>2</sub> максимальная конверсия СО не превышает 90 % в интервале температур 125-140 °С. Значения селективности на Pt-содержащих катализаторах снижаются по мере роста температуры с 70 % до 40 % (100 °С 150°С). Для катализатора 5 мас. % Au/Li<sub>2</sub>O/CeO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> практически полная конверсия СО достигается уже при температуре 65°С и сохраняется в интервале температур до 150 °С. Интересно отметить, что даже при 0 °С степень превращения X<sub>СО</sub>=30 %. Значения селективности от 0 до 40 °С S=95 %, при дальнейшем повышении температуры до 150 °С селективность снижается до 32 %.

### СД-I-3

Результаты исследования Co,Cu/Y-Ce-Zr оксидных катализаторов в реакции селективного окисления CO в избытке H<sub>2</sub> представлены на рис. 1.

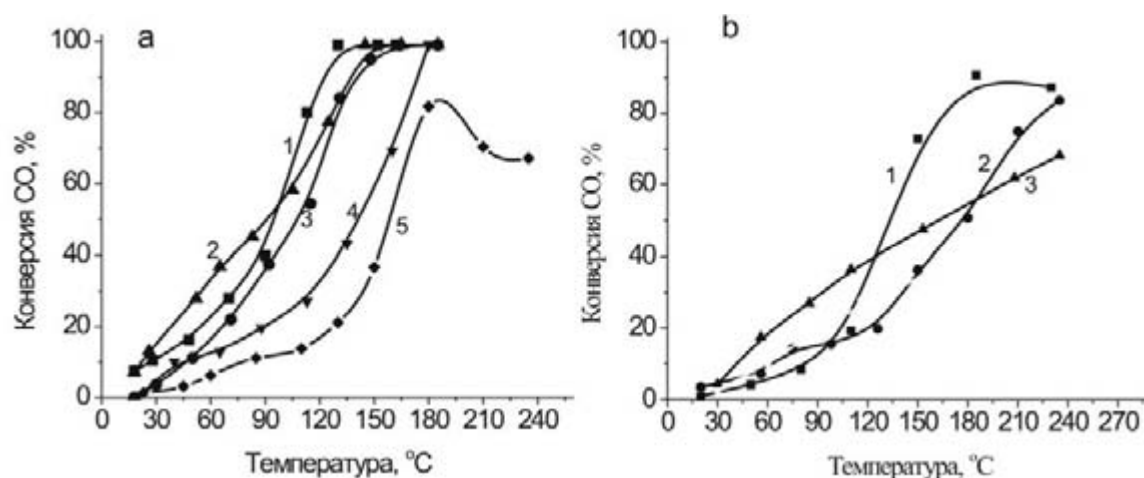


Рис. 1. Температурные зависимости конверсии CO в реакции окисления в водородсодержащем газе на (а) Cu-содержащих (1 – 1 % Cu/CeO<sub>2</sub>; 2 - 1 % Cu/Y<sub>0,06</sub>Ce<sub>0,44</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>; 3 - 1 % Cu/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>; 4 - 1 % Cu/Y<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,1</sub>Zr<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>; 5 - 1 % Cu/ZrO<sub>2</sub>) и (b) Co-содержащих (1 - 1 % Co/CeO<sub>2</sub>; 2 - 1 % Co/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>; 3 - 1 % Co/ZrO<sub>2</sub>) каталитических системах.

В табл.1 представлены значения температур 50%-ой конверсии CO (T<sub>50%</sub>) и селективности по кислороду при этой температуре, полученные на исследованных системах.

Таблица 1. Температура 50%-ой конверсии CO и селективность по кислороду в реакции окисления CO в водородсодержащем газе

Образец	T <sub>50%</sub> , °C	S, %
1 % Cu/CeO <sub>2</sub>	95	94.6
1 % Cu/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2-δ</sub>	108	96.4
1 % Cu/Y <sub>0,06</sub> Ce <sub>0,44</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2</sub>	90	98.5
1 % Cu/Y <sub>0,1</sub> Ce <sub>0,1</sub> Zr <sub>0,8</sub> O <sub>2-δ</sub>	141	71.0
1 % Cu/ZrO <sub>2</sub>	165	37.8
1 % Co/CeO <sub>2</sub>	132	24.6
1 % Co/Ce <sub>0,5</sub> Zr <sub>0,5</sub> O <sub>2-δ</sub>	162	42.0
1 % Co/ ZrO <sub>2</sub>	176	32.0

Работа выполнена при финансовой поддержке аспирантов «Haldor Topse A/S»

#### Литература

1. D.H. Kim and M.S. Lim // Appl. Catal. A: Gen. 2002. V. 224. P. 27.
2. R.J.H. Grisel and B.E. Nieuwenhuys // J. Catal. 2001. V. 199. P. 48.

## ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТОК ПО МЕМБРАННЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ: ОПЫТ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ

Бесфамильный И.Б.<sup>1</sup>, Зацепин В.М., Иванченко В.А., Кочанова Н.Н.

*Всероссийский институт научной и технической информации РАН, Москва*

*<sup>1</sup>НП “Химико-технологический научный центр”, Москва*

*E-mail: [systech@aha.ru](mailto:systech@aha.ru)*

Поддержка принятых решений теоретического и прикладного характера (R&D) в области мембранных технологий должна основываться на серьезной информационной и программно-вычислительной базе, учитывающей тенденции развития мирового рынка мембранных технологий и структуризацию предметной области мембранных технологий по направлениям:

**Материалы** (разработка новых материалов с высокими параметрами применимости при различных температурах, стабильности, производительности, размерах пор и т.д.).

**Процессы** (разработка дешевых масштабируемых технологий производства мембран, радикальное увеличение удельной поверхности мембранных систем, интеграция мембранных технологий с другими процессами и т.д.).

**Моделирование** (разработка алгоритмов и программ моделирования мембранных процессов с учетом их специфичности, агрегация программ в комплексы общего назначения, их интеграция в системы САПР и т.д.).

**Поисковые исследования** (фундаментальные/детальные исследования и создание прототипов мембран для будущих химических технологий, поиск привлекательных потенциальных (экономически выгодных) приложений мембран для производства химических продуктов, как ключевых, так и особенно для вновь создаваемых продуктов/производств и т.д.).

Укрупненными формами информационного обеспечения являются: оперативный информационный мониторинг, ретроспективный информационный поиск и анализ, поиск текстовых и численных фактов в процессе проведения конкретных исследований и разработок, подготовка отчетов и изданий.

Под руководством авторов разработаны и используются в режиме опытно-промышленной эксплуатации все основные программно-технологические компоненты для быстрого развертывания и развития информационных систем (ИС) различного масштаба и наполнения ресурсами (как корпоративных ИС, так и глобальной ИС, ориентированной на интегральный мониторинг и обеспечение исследований и

## СД-I-4

разработок по всем актуальным направлениям мембранных технологий). Реализован и развивается вариант адаптивной системы информационного обеспечения (АСИО) в области мембранных технологии, ориентированный на задачи ВИНТИ РАН.

Общая архитектура развиваемой АСИО представляет собой симбиоз информационной системы (ИС) генерации ресурса, включающей операционно-технологические базы данных и ИС пользователей (корпоративная или персональная информационная система). ИС генерации ресурса обеспечивает формирование фонда первичной информации (импорт электронных документов и селектов из различных баз данных (БД), сканирование веб-сайтов, оцифровку бумажных первоисточников и др.), ее переработку (индексацию, реорганизацию, унификацию, интеграцию, накопление), хранение в течение технологического цикла, проведение информационно-аналитических исследований и формирование проблемно-ориентированных информационных выборок. ИС пользователей включает генерируемые проблемно-ориентированные БД и информационные издания в электронных (веб, на компакт-дисках (КД)) и бумажной формах, в том числе издаваемый с 1999г. журнал "Мембраны" в печатной и электронной формах - на компакт-диске и на веб-сайте химфака МГУ: [www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/](http://www.chem.msu.su/rus/journals/membranes/); при этом соответствующие программные оболочки генерируемых электронных изданий и БД обеспечивают иерархически организованные рубрикаторы информации, указатели (словарный, авторский, предметный, источников, формульный) и разнообразные функции пользовательских запросов.

Для манипулирования (ввода, хранения, поиска) химико-технологической информацией разработан специальный редактор технологических схем, посредством которого технологическая схема представляется в виде функциональной схемы - взвешенного графа, хранимого в базе данных как математический объект. Каждая из вершин этого графа может быть детализирована (развернута) в виде текстовых и численных фактов: комплекса аппаратов со своими параметрами и/или других релевантных характеристик (с включением, например, подробного описания операций).

Организация информации в виде системы баз данных, реализованная в среде СУБД MS SQL Server 7.0, обеспечивает полнофункциональный поиск по любым элементам данных и их комбинациям, как фактографических данных, так и полно-текстовой информации.

Из наиболее актуальных задач можно выделить создание коллективного веб-сайта/портала, ядро которого – стандартизованная понятийно-терминологическая системообразующая база данных по мембранным технологиям.

**РУТЕНИЙ, НАНЕСЕННЫЙ НА СИБУНИТ, КАК КАТАЛИЗАТОР  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ  
ВОДОРОДЕ**

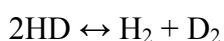
Боева О.А., Жаворонкова К.Н., Быстрова О.С., Сазонов А.Б.<sup>1</sup>

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

<sup>1</sup>*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

*E-mail: [olga\\_boeva@mail.ru](mailto:olga_boeva@mail.ru)*

Использование каталитической реакции гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО) водорода представляет интерес как для глубокого понимания механизма ряда процессов, идущих с участием водорода (гидрирование ненасыщенных соединений, получение NH<sub>3</sub>, синтез Фишера-Тропша), так и для промышленного получения дейтерия. Как известно, одним из основных способов получения D<sub>2</sub> является низкотемпературная ректификация водорода. Преимуществом этого способа по сравнению с другими (химический изотопный обмен в системах H<sub>2</sub>O – H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub> – NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>) является его максимальная экологичность. В данном процессе одной из необходимых стадий при переходе от начального концентрирования дейтерия к конечному является каталитическое разложение HD по реакции:



При низких температурах равновесие этой реакции смещено в сторону образования гомоядерных форм (так, при температуре жидкого водорода T=20,4 К K<sub>p</sub>=6,6). На практике эту реакцию проводят при температуре ~ 300 К, когда K<sub>p</sub>=0,3, и глубина превращения невелика. Кроме того, проведение разложения HD при 300 К связано с затратами на повторное охлаждение потока, что увеличивает стоимость продукта. Использование катализатора реакции ГМИО, обладающего высокой каталитической активностью при низких температурах (77 К и ниже), позволило бы снизить как энергетические, так и капитальные затраты.

В свете вышесказанного **целью работы** являлся поиск катализатора, имеющего максимальную активность при возможно более низкой температуре.

Изучавшиеся ранее пленки Ni, Ru, Pd, и Pt обладали высокой каталитической активностью в отношении реакции ГМИО (K<sub>уд</sub>=(5÷50)·10<sup>13</sup> молекул/(см<sup>2</sup>·с)). Для



## СД-I-5

практического применения представляют интерес нанесенные металлические катализаторы с развитой поверхностью.

Эффективность нанесенного катализатора определяется не только природой активного компонента (металла), размерами и формой нанесенных частиц, динамикой их поверхности (реконструкция, сегрегация), а также свойствами и природой носителя, который может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на каталитическую активность. Таким образом, необходимо, чтобы нанесенный катализатор, обладая высокой активностью, обладал бы в то же время стабильностью своих свойств. Кроме того, низкотемпературный катализатор должен обладать как можно большим значением удельной каталитической активности при низкой температуре (77 К) и близким к нулю значением энергии активации.

Объектами исследования являлись катализаторы на основе рутения. В настоящей работе в качестве носителя рутения использовался сибунит.

В работе были изучены каталитические свойства 1 %, 2 % и 4 % Ru/сибунит, предоставленные Институтом проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН. Получены зависимости каталитической активности от температуры и давления. Рассчитаны значения энергии активации процесса и порядков реакции при различных температурах. Определены значения доли слабосвязанного водорода на поверхности катализаторов в исследованном диапазоне температур. Предложен механизм протекания изотопного обмена на рутениевых катализаторах [1].

Проведено сравнение 1 %, 2 % и 4 % Ru/сибунит с катализаторами: Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub>, Ni/NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/SiO<sub>2</sub>, Pt/СП-30 [2]. Палладиевый катализатор, применяемый в настоящее время в реакции ГМИО водорода, не пригоден для использования при низких температурах. Из никелевых катализаторов наиболее перспективным является Ni/NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Катализаторы Ru/сибунит при 77 К превышают по своей активности все исследованные катализаторы.

### Литература

1. О.С. Быстрова, О.А. Боева, К.Н. Жаворонкова. Сборник докладов VIII Всероссийской (Международной) научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», ЦНИИАтоминформ, 2003 г., с. 180-182.
2. Л.С. Харитоновна, О.С. Быстрова, О.А. Боева, К.Н. Жаворонкова Тезисы докладов на IX Всероссийской (Международной) научной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул», г. Звенигород, 2004 год, с. 51.

## ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И ФОРМИРОВАНИЯ МЕДЬЦИНКАЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Боевская Е.А., Голосман Е.З., Мамаева И.А., Нечуговский А.И., Андросов П.Д.,  
Мурашов Н.И., Якерсон В.И.

*Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва  
E-mail: [gez@novomoskovsk.ru](mailto:gez@novomoskovsk.ru)*

В НИАП совместно с рядом организаций, в первую очередь с ИОХ им. Н.Д. Зелинского, разработаны физико-химические основы формирования катализаторов методами химического смешения и/или гетерогенно-ионного обмена гидроксокарбонатов металлов и высокоглиноземистых цементов в водной или водноаммиачной среде [1].

В продолжение работ по усовершенствованию ранее разработанного промышленного катализатора для процесса низкотемпературной конверсии оксида углерода на основе гидроксокарбонатов меди, цинка и алюминатов кальция с высоким содержанием оксида меди (до 50 %) установлено, что в процессе обработки гидроксокарбонатов меди, цинка и алюминатов кальция в аммиачной воде при температуре 70-75 °С по методу "химического смешения" лишь часть вводимой меди находится в соединении предшественника активного каталитического состояния со структурой гидроталькита.

Для достижения более равномерного распределения ионов меди и цинка в объеме образца была использована технология, по которой предварительно получают полупродукт (получивший название "двойная соль"), который состоит из смешанных гидроксокарбонатов меди и цинка со структурами, близкими к структурам розазита и аурихальцита. Важнейшей характеристикой двойной соли является установленное соотношение солей аурихальцит – розазит, которое контролируется рентгенографически.

Использование двойной соли позволило перейти к технологии получения формованного катализатора методом гетерогенно-ионного обмена, который осуществляется при гидротермальной обработке формованных гранул, в состав которых входят двойные соли – алюминаты кальция. В результате обработки образуется фаза гидроксокарбоалюмината меди, цинка со структурой гидроталькита. При соблюдении

## СД-I-6

технологии приготовления удастся избежать появления фазы оксида меди, неизбежно образующейся при "химическом смешении" исходных компонентов, а вся вводимая медь находится в составе предшественников активного каталитического состояния со структурой типа гидроталькита, розазита и аурихальцита. Термообработка указанных соединений приводит к образованию разупорядоченных оксидных соединений, а восстановление в интервале 200-400 °С – высокодисперсной металлической меди, причем значительная доля меди при этом рентгенографически не проявляется. Определяя размер частиц меди и оценивая долю так называемой "рентгеноаморфной" меди в образце, можно прогнозировать срок службы катализатора. Статистика указывает на то, что в неактивных и нестабильных образцах доля "рентгеноаморфной" меди составляет 30-35 %, в то время как для импортных и лучших отечественных катализаторов, в том числе и приготовленных на основе алюминатов кальция, эта доля составляет более 70 %. Термообработка при 450-550 °С приводит к распаду пересыщенных неравновесных анионномодифицированных твердых растворов с выделением  $\text{OH}^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  групп [2].

В процессе исследования были получены анионномодифицированные медьцинковые соли с использованием нелетучих анионов и катализаторы на их основе. Исследование анионномодифицированных солей показало, что наиболее сильные различия наблюдаются в структуре, близкой к розазиту. В катализаторах, приготовленных на основе этих солей, увеличивается доля "рентгеноаморфной" меди, и они показывают более высокую активность и термостабильность.

Катализаторным производством НИАП наработано более 1500 тонн катализаторов серии НТК-10. Разработанные серии этих высокопрочных и термостабильных катализаторов в течение многих лет эффективно эксплуатируются в нескольких конверторах НТК СО агрегатов синтеза аммиака на НАК АЗОТ, Черкасском П/О АЗОТ, Магнитогорском металлургическом комбинате, Электротехническом заводе "Новая Этна" и других [3].

Кроме того, на основе изучения закономерностей синтеза и формирования медьцинкалюмокальциевых катализаторов создан новый эффективный промышленный катализатор, который после завершения комплексных испытаний будет предложен для эксплуатации ряду заводов в конце 2005 г.

### Литература

1. Якерсон В.И., Голосман Е.З. Катализаторы и цементы. М.: Химия, 1992, 256 с.
2. Голосман Е.З., Нечуговский А.И., Обысов А.В., Боевская Е.А., Саломатин Г.И., Мамаева И.А., Якерсон В.И. Пат. № 2172210 (RU), Б.И. № 23, 2001.
3. Голосман Е.З., Нечуговский А.И., Крейнделъ А.И., Чуприн В.М., Хилкова А.А. Химическая промышленность, 1999, № 1, с. 36-39.

**ПОДБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО  
УРАВНОВЕШИВАНИЯ В МОЛЕКУЛАХ СО, КАК СТАДИИ ПРОЦЕССА  
ПОЛУЧЕНИЯ <sup>13</sup>C ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТОДОМ  
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СО**

Бреева Н.В., Голосман Е.З., Жаворонкова К.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

*ОАО Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск*

*E-mail: [n\\_breeva@mail.ru](mailto:n_breeva@mail.ru).*

Основные количества <sup>13</sup>C в настоящее время производятся в мире методом низкотемпературной ректификации монооксида углерода, однако ректификацией не удается получить продукт с содержанием <sup>13</sup>C более 92 % из-за накопления в кубе молекул <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O. Для получения более концентрированного по <sup>13</sup>C монооксида углерода необходимо провести изотопное уравнивание по реакции гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО)СО :



приводящее к увеличению концентраций наименее летучей (<sup>13</sup>C<sup>18</sup>O) и наиболее летучей (<sup>12</sup>C<sup>16</sup>O) форм СО. Уравновешенная смесь молекул монооксида углерода может быть подвергнута дальнейшему разделению.

Цель работы заключалась в подборе катализатора для проведения реакции изотопного уравнивания СО. С этой целью были выбраны для исследования цементные катализаторы, приготовленные в НИАПе, обладающие высокой механической прочностью и термостабильностью: оксидный цементный катализатор низкотемпературной конверсии СО с водяным паром, НТК-10-2ФМ. Катализатор готовился на основе двойной медьцинковой соли и высокоглиноземистого особочистого цемента—талюма. Для понимания процессов, происходящих на этом катализаторе, были исследованы его отдельные компоненты: катализатор ЦКА(ZnO/галюмин), CuO-талюм и галюмин (цементсодержащий носитель).

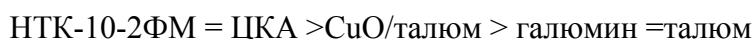
Кинетику ГМИО СО изучали в стандартной статической вакуумной установке с принудительной циркуляцией газа в интервале температур -162-+400 °С при давлениях СО 20 мм рт.ст.

## СД-I-7

На всех изученных катализаторах наблюдаются две температурные области протекания ГМИО СО, характеризующиеся различными величинами энергии активации, низкотемпературная и высокотемпературная. Между ними имеется переходная область. Наличие 2-х областей объясняется различием механизмов обмена в пределах этих областей.

В порядке сравнительной оценки катализаторов можно сказать следующее:

Все исследованные катализаторы на границе низкотемпературной и переходной областей обладают максимальной активностью при 25 °С. При этой температуре катализаторы располагаются по значениям  $K_{уд}$  в следующем порядке:



Наибольшей удельной каталитической активностью при 25 °С обладают катализаторы НТК-10-2ФМ и ЦКА. Для обоих катализаторов не обнаружено ни гетерообмена  $\text{C}^{18}\text{O}$  с кислородом поверхности, ни образования  $\text{CO}_2$ . Преимуществом НТК-10-2ФМ по сравнению с ЦКА является его большая устойчивость в атмосфере СО, обусловленная влиянием  $\text{Cu}^0/\text{CuO}$ .

Таким образом, для проведения изотопного уравнивания как стадии в процессе получения высококонцентрированного  $^{13}\text{C}$  методом ректификации жидкого СО рекомендован катализатор НТК-10-2ФМ

Катализатор был предложен для практического использования в РНЦ «Курчатовский институт» на установке низкотемпературной ректификации СО.

Полупромышленные испытания проводили в проточной установке при давлении 430 мм рт.ст. (именно такое давление имеет место в ректификационной колонне) и температуре +25 °С. Для проведения экспериментов использовали смесь изотопных модификаций СО после прохождения 3-й ступени ректификации, с концентрацией  $^{13}\text{C}$  89,96 %. Эксперименты в проточном режиме показали, что на образце катализатора  $m=100$  г, вне зависимости от расхода газа (1.2—3.6 нл/час), на выходе из реактора смесь имела постоянный, равновесный состав ( $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  — 9.42 %,  $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$  — 85.62 %,  $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$  — 0.57 %,  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$  — 4.40 %), работа в течение 168 часов не сказалась на составе смеси, выходящей из реактора, т.е. снижения активности катализатора отмечено не было.

На основании проведенных испытаний сделан вывод, что катализатор НТК-10-2ФМ пригоден для проведения изотопного уравнивания в молекулах СО при 25 °С и необходимом давлении в реакторе, расположенном перед колонной конечного концентрирования, в установке получения  $^{13}\text{C}$  методом низкотемпературной ректификации монооксида углерода.

**ПРОВЕДЕНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ  $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
НАНЕСЕННОГО ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА**

Васильева В.С., Лавренов А.В., Кузнецова Л.И.<sup>1</sup>, Дуплякин В.К.

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

*E-mail: [vvs@incat.okno.ru](mailto:vvs@incat.okno.ru)*

Сильные кислотные свойства гетерополикислот (ГПК) определяют их каталитическую активность в различных процессах превращения углеводородов. Однако отсутствие у ГПК в массивном состоянии развитой пористости резко ограничивает эффективность практического применения катализаторов такого типа. Как и в случаях с другими непористыми, но каталитически активными соединениями, нанесение ГПК на матрицы с развитой удельной поверхностью позволяет конструировать катализаторы с учетом конкретных особенностей протекания того или иного процесса и достигать заданных показателей активности и селективности.

Целью работы являлось изучение особенностей протекания промышленно важного процесса димеризации  $\alpha$ -метилстирола (АМС). В качестве катализатора использовалась система на основе фосфорновольфрамовой кислоты 12-ого ряда ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ ), нанесенной на силикагель. Методом планирования эксперимента проведена оптимизация химического состава каталитической системы (содержание ГПК в катализаторе) и параметров проведения процесса в периодическом реакторе (концентрация катализатора, температура) с целью выявления условий образования максимальных количеств наиболее ценного продукта –  $\alpha$ -димера. Показана возможность высокоселективного получения как линейных, так и циклического димеров при практически полном превращении исходного АМС.

Дополнительно представлены результаты по изучению влияния температуры активации катализатора на его кислотные свойства, изученные методом зондовой ИК-спектроскопии, и показатели процесса димеризации. Построены соответствующие корреляционные уравнения.

Герасев А.П.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск**E-mail: [a.gerasev@ngs.ru](mailto:a.gerasev@ngs.ru)*

Явление распространения нелинейных (тепловых) волн в неподвижном слое катализатора является одним из ярких примеров образования пространственно-временных диссипативных структур в активных неравновесных средах. Серьезные успехи в исследовании автоволновых процессов (АВП) сопровождаются возрастающим интересом к реакционно-диффузионным системам, которые демонстрируют огромное разнообразие динамического поведения и различные виды самоорганизации. За последние годы исследователи пришли не только к пониманию многих нелинейных волновых явлений с единой точки зрения, но и к построению ряда общих методов их исследования. Природа возникновения упорядоченных структур, вопрос о причинах самоорганизации и общих закономерностях их поведения исследуются в термодинамике необратимых процессов [1].

Простейшая математическая модель неподвижного слоя катализатора учитывает конвективный поток реакционной смеси, химическое превращение веществ и эффективную теплопроводность продуваемого зернистого слоя. Стационарное распространение тепловых волн при протекании одной химической реакции позволяет свести математическую модель к системе двух нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений. При фильтрации холодной реакционной смеси через разогретый слой катализатора возможно возникновение медленных тепловых волн (МТВ). Автоволновой структуре на фазовой плоскости соответствует траектория (сепаратриса седла), соединяющая две особые (стационарные) точки системы уравнений. Для МТВ особыми точками являются неустойчивый узел с вырождением, определяемый условиями на минус бесконечности и седло - точка пересечения изоклин термодинамического равновесия и теплового баланса на плюс бесконечности. Если химическая реакция является обратимой, то возможен необратимый переход реакционной смеси из одного термодинамического равновесия в другое в виде быстрых тепловых волн.

Примером промышленного осуществления каталитических процессов на основе автоволновых явлений могут служить реверс-процессы окисления диоксида серы и обезвреживание от вредных примесей. Очевидно, что для практики важно знание основных закономерностей распространения автоволн, исследование влияния всех существенных факторов, выделяющих рассматриваемую систему. К таким факторам, в частности, относятся процессы тепломассопереноса между неподвижным зернистым слоем и потоком реакционной смеси, учет которых предполагает исследование двухфазной модели. В условиях стационарного распространения автоволн эта модель представляет собой динамическую систему с трехмерным фазовым пространством.

Скорость распространения МТВ ( $\omega$ ) является собственным значением краевой задачи, которое подлежит определению. С технологической точки зрения определенный интерес представляют МТВ, скорость распространения которых практически равна нулю ( $\omega=0$ ), так называемые стоячие МТВ. Внешне такой АВП похож на стационарный процесс, но в отличие от него он может быть реализован только в виде целой структуры. Возникновение стоячих МТВ с  $\omega=0$  возможно, например, при окислении диоксида серы в неподвижном слое катализатора [2].

Вычислительные эксперименты показали, что существует однопараметрическое семейство автоволновых решений, из которого необходимо выбрать единственное физически содержательное решение. Это решение удовлетворяет принципу минимума полного производства энтропии (наименьшего рассеяния энергии) в системе. Оно также может быть найдено с помощью общепринятой в теории горения процедуры обращения в нуль («обрезки») скорости химической реакции при низких температурах. Однако, предложенная вариационная формулировка задачи с практической точки зрения предпочтительнее процедуры обращения в нуль скорости реакции. Аррениусовский (нелинейный) закон скорости химической реакции не накладывает ограничений на принцип минимума полного производства энтропии в широком диапазоне температур. Объединение методов и подходов неравновесной термодинамики и теории АВП привело к более глубокому пониманию физики автоволновых явлений.

Работа поддержана грантом РФФИ 05-03-32798.

#### Литература

1. Герасев А.П. // Успехи физических наук. 2004. Т. 174. № 10. С. 1061-1087.
2. Герасев А.П. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74, № 7. С. 1174-1180.



**НЕПРЕРЫВНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ХЛОПКОВОГО МАСЛА НА  
СТАЦИОНАРНОМ СПЛАВНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

Гинзбург М.А., Хабибуллин Ф.Х., Жубанов К.А.

*НИИ новых химических технологий и материалов при КазНУ им. аль-Фараби,*

*Алматы, Казахстан*

*E-mail: [mgin@nursat.kz](mailto:mgin@nursat.kz)*

Активность сплавного никелевого катализатора в реакции жидкофазного гидрирования растительных масел, жиров и жирных кислот зависит от структуры исходного сплава, которая при заданном химическом составе определяется температурой кристаллизации.

Существенное влияние на активность катализатора оказывает и химический состав катализатора, в том числе компоненты, которые содержатся в качестве примесей.

При приготовлении сплавных стационарных катализаторов используется алюминий первичный, с содержанием основного вещества не менее 99,6 %.

Нами изучалось гидрирование хлопкового масла на стационарном сплавном никель-хром-титан-алюминиевом катализаторе, который в качестве алюминия содержит вторичный алюминий (АВ 88).

Гидрирование вели в проточной установке колонного типа: 60 см<sup>3</sup> катализаторного сплава фракции 3-5 мм загружали в реактор, проводили выщелачивание 10 %-ным водным раствором едкого натра до удаления из сплава 10 % алюминия. Глубина выщелачивания контролировалась газовым счетчиком ГСБ-400. После выделения определенного объема водорода катализатор отмывали от щелочи и алюминия дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину и сушили в токе водорода при 120 °С.

Гидрирование в колонной установке проводили “струевым” методом: масло и водород из смесителя поступали в нижнюю часть реактора под слой катализатора. Гидрируемый жир попадал в саломасосборник, откуда пробы отбирались и анализировались. Гидрированию подвергали хлопковое масло с йодным числом 106,4 % J<sub>2</sub>, кислотным числом 0,25 мг КОН.

Исследовалось влияние продолжительности контакта хлопкового масла с катализатором, соотношение между объемной скоростью подачи реагентов, влияние температуры и давления на физико-химические свойства гидрогенизатов.

Определены оптимальные параметры проведения процесса, полученные продукты по своим физико-химическим свойствам соответствуют стандартным саломасам технического назначения.

**ПРИРОДА ПОДВИЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛН В РЕАКЦИЯХ  
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА НА МЕТАЛЛАХ (Pt, Pd): ЭКСПЕРИМЕНТ И  
МОДЕЛИРОВАНИЕ**

Городецкий В.В., Матвеев А.В., Елохин В.В.

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

*E-mail: [gorodetsk@catalysis.ru](mailto:gorodetsk@catalysis.ru)*

Известно, что проведение реакций  $H_2+O_2$ ,  $CO+O_2$ ,  $NO+H_2$  на Pt и Pd в условиях, далеких от равновесных, может сопровождаться появлением *критических явлений* в виде автоколебаний, “поверхностных взрывов” и подвижных волн. Благодаря способности химических систем к формированию колебательных режимов реакции, открывается уникальная возможность новых и нетрадиционных способов управления химической реакционной способностью за счет воздействия реакционной среды на каталитические свойства металлов, которое сопровождается увеличением выхода продуктов реакции, изменением селективности, ростом концентрации активных центров. Исследование механизма этих реакций, помимо фундаментального интереса, имеет также прикладное значение, связанное с защитой окружающей среды, поскольку Pd и Pt входят в состав каталитических нейтрализаторов выбросов отходящих газов.

Цель настоящей работы состоит в применении экспериментальных (СПЭЭВР, РФЭС, ТПР, ПИМ, ПЭМ, молекулярные пучки) и теоретических методов для установления взаимосвязи между автоколебаниями и волнами, наблюдаемыми как на поверхности монокристаллов Pd(110), Pt(100), так и на поверхности Pt, Pd острий с размерами  $\sim 10^3$  Å. Для описания процессов самоорганизации проведены теоретические расчёты с использованием статистических решеточных моделей.

Автоколебания, волны. Образование подвижных волн в реакции  $CO+O_2$  наблюдали визуально на тонких Pt и Pd остриях при давлении реакционной среды  $\sim 10^{-3}$  тор в условиях *in situ* методом ПЭМ с разрешением  $\sim 20$  Å. Обнаружено, что грань Pt(100) в условиях автоколебаний обратимо переходит в разные состояния: низкоактивную (hex) и высокоактивную (1×1) поверхностные фазы. Низкая активность (hex)-фазы вызывается малой величиной коэффициента прилипания  $S_{O_2}$ . Высокая активность (1×1)-фазы обусловлена как высокой величиной  $S_{O_2}$ , так и образованием новых активных форм кислорода  $O_{адс}$ , образующихся на дефектах грани (100) в ходе фазового перехода. Исследования на Pd-острие показали взаимосвязь автоколебаний с периодическим образованием и расходом *приповерхностного* кислорода  $O_{адс} \leftrightarrow O_{раств}$ , изменяющего каталитические свойства металла. Распространение волны

## СД-I-11

происходит анизотропно: в направлении от грани (100) к грани (110). В условиях автоколебаний грани (100) всегда покрыты слоем  $\text{CO}_{\text{адс}}$ , а грани (110), (210), (310) - слоем  $\text{O}_{\text{адс}}$ . Самоорганизация автоколебаний достигается за счет образования подвижных волн из  $\text{CO}_{\text{адс}}$  между соседними наногранями, расположенными на поверхности Pd-острия.

В реакции  $\text{H}_2 + \text{O}_2$  in situ на Pt- острие методом ПИМ с разрешением  $\sim 5 \text{ \AA}$  получена картина распределения каталитически активных мест; обнаружено образование подвижных химических волн. Использование продукта реакции - молекул  $\text{H}_2\text{O}$  - в качестве изображающего газа ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ), позволило связать появление регулярных волн с возникновением автоколебаний. Выявлена иницирующая роль обратимого фазового перехода  $\text{hex} \leftrightarrow 1 \times 1$  нанограни Pt(100) – центра генерирования волн по поверхности Pt острия. Периодический переход платины из неактивного в высокоактивное каталитическое состояние связывается с обратимым фазовым переходом  $\text{hex} \leftrightarrow 1 \times 1$  нанограни Pt(100), индуцированным адсорбцией  $\text{H}_2$ .

Моделирование. Выполненные теоретические расчеты показывают эффективность статистических решеточных моделей для описания различных по своей природе процессов самоорганизации. Например, в реакции окисления CO на грани Pd(110) показана возможность образования спиральных волн. Проведенное сопоставление моделей “с фазовым переходом” и “приповерхностным кислородом” в реакции окисления CO на гранях Pt(100) и Pd(110) показывает, что автоколебания скорости реакции сопровождаются зарождением и распространением химических волн. Выявлена определяющая роль диффузии и размера решетки в самоорганизации автоколебаний. Смена покрытий протекает через образование волны, фронт которой характеризуется высокой концентрацией активных центров, что обуславливает быстрое протекание реакции между  $\text{CO}_{\text{адс}}$  и  $\text{O}_{\text{адс}}$  в узком фронте подвижной волны.

Заключение. Основной вывод работы состоит в том, что *самоорганизация* реакции через образование *подвижных волн* на активных поверхностях с пространственными размерами сотни ангстрем является фундаментальным свойством *автоколебательного* режима протекания реакций, понимая под самоорганизацией - самопроизвольное установление в неравновесных диссипативных средах устойчивых регулярных структур (химических волн).

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-03-32971 и NWO № 047-015-002.

## ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Дадаходжаев А.Т., Салаватов Ф.Р., Халмухамедов А.А., Нишанов М., Куқанбаев И.

*ОАО «Электркимёсаноат», Чирчик, Узбекистан*

*E-mail: [uzhim@prof.mail.ru](mailto:uzhim@prof.mail.ru)*

Переработка отработанных катализаторов с извлечением из них цветных металлов позволяет расширить сырьевую базу производства ряда химических материалов.

Одним из отходов азотной промышленности являются окисно-цинковые поглотители адсорбционной очистки природного газа от сернистых соединений.

Нами разработана технология извлечения цинка и внедрена на опытно-промышленной установке.

Основными стадиями технологии являются: размол, кислотное растворение, очистка раствора и осаждение основного карбоната цинка, фильтрация, сушка – прокалка и размол готового продукта. Готовый продукт - активная окись цинка, содержащий не менее 96-97 % основного компонента используется для приготовления поглотителя сернистых соединений и красок. Разработанная технология производства гранулированного поглотителя внедрена в опытно-промышленном масштабе. Выпущена опытно-промышленная партия поглотителя на оборудовании катализаторного производства, проведены опытные испытания поглотителя в цехе сероочистки аммиачного производства. Поглотитель по всем показателям не уступает зарубежным аналогам, в том числе ГИАП-ПС, ГИАП-ПС-2 и СПС. Использование активной окиси цинка, полученной из отработанных цинковых поглотителей, позволяет упростить технологию производства окисно-цинкового поглотителя, исключив стадии карбонизации, сушки и прокалки.

Разработана промышленная технология извлечения пятиоксида ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов. Для исследования использовали отработанную в производстве серной кислоты контактную массу СВД. Технологический процесс включает в себя следующие стадии: кислотное выщелачивание, двухстадийное осаждение ванадатного осадка, фильтрация, сушка и прокалка, водное выщелачивание, повторная сушка и прокалка.

## СД-I-12

Изучена динамика извлечения  $V_2O_5$ , установлены основные технологические параметры процесса, обеспечивающие 95 %-ное извлечение.

Исследования влияния рН среды на степень осаждения ванадия из маточного раствора показали, что 75% от общего количества осаждаемого ванадия выпадает в осадок при рН = 5,0 ÷ 5,5. При этом содержание  $V_2O_5$  в полученном ванадатном осадке после сушки и проколки составляет 68%. Остальное количество ванадия, оставшееся в растворе, осаждается при доведении рН до 8,0-8,5, и содержание  $V_2O_5$  в осадке составляет до 30 %.

Водным выщелачиванием полученных осадков повышается концентрация  $V_2O_5$  до 95 % и 75%, соответственно. Общая степень извлечения ванадия из отработанного катализатора составляет не менее 95 %.

Используя ванадатный концентрат, содержащий не менее 95 %  $V_2O_5$ , приготовлен образец катализатора, отвечающий составу катализатора СВД. Результаты испытания приготовленного катализатора в процессе окисления  $SO_2$  в стандартных условиях ( $W=4000 \text{ ч}^{-1}, t=485 \text{ }^\circ\text{C}$ ) показали, что он по активности не уступает свежеприготовленному катализатору СВД.

Спроектирована, смонтирована и введена в эксплуатацию опытно-промышленная установка, выпущен технологический регламент производства  $V_2O_5$  из отработанных ванадийсодержащих катализаторов.

Извлечение никеля из отработанных никельсодержащих катализаторов проведено растворением в азотной кислоте. Носитель после кислотной обработки заливали водой и кипятили. Суммарная степень извлечения никеля превышает 92 %.

Полученный раствор азотнокислого никеля по основным параметрам соответствует ГОСТ-4055 -78.4 и рекомендован для приготовления свежего катализатора марки ГИАП-8 по ТУ.Уз 6.3-67.99.

Технология извлечения никеля из отработанных катализаторов и приготовления свежего катализатора освоена в катализаторном цехе.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ (ФУЛЬВО-) КИСЛОТ (ГК, ФК) В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕДОКС- РЕАКЦИЙ

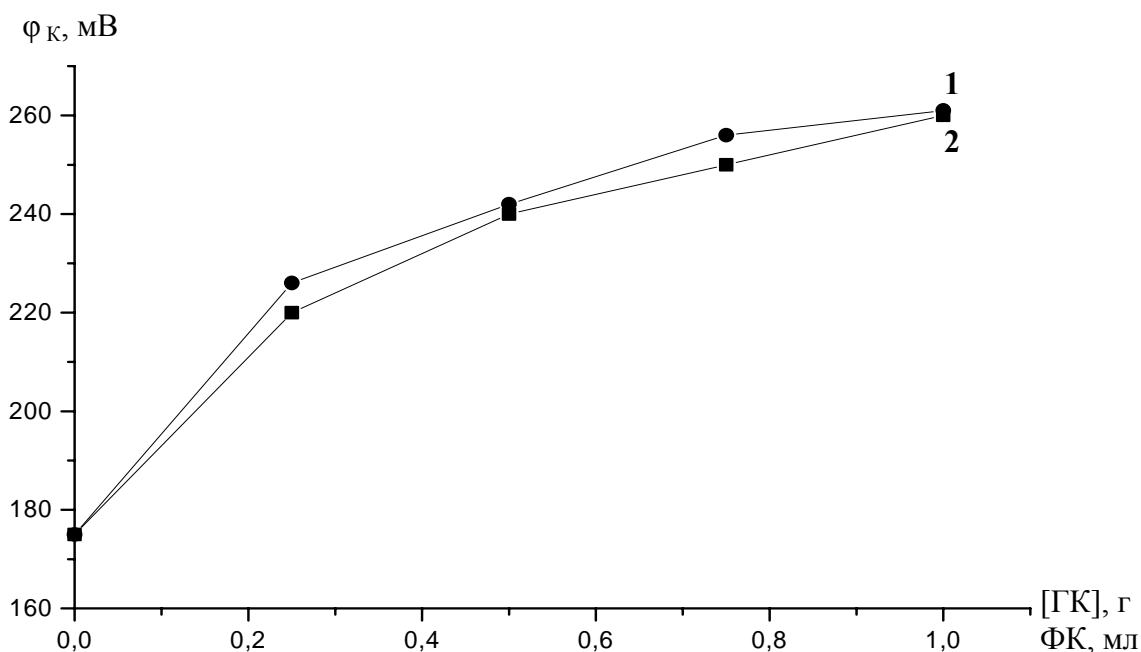
Жумабаева Г.К., Каирбеков Ж.К., Голодов В.А.

*НИИ новых химических технологии и материалов при КазНУ им. Аль Фараби,*

*Алматы, Казахстан*

*E-mail: [rinctm@kazsu.kz](mailto:rinctm@kazsu.kz)*

В литературе известно несколько работ по использованию гуминовых кислот в качестве катализаторов восстановительных процессов в химии и электрохимии [1, 2]. В данной работе приведены результаты восстановления модельных систем – водных растворов  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  сульфитом натрия в атмосфере воздуха, что позволяет судить о скорости реакции по значению потенциала начала окисления  $\text{Cu(I)}$  и  $\text{Fe(II)}$ , ( $\varphi$ ). На рисунке представлены типичные кривые изменения потенциала системы  $\text{Cu(II)} - \text{Cu(I)}$  при варьировании концентрации гуминовых и фульвокислот. Обращает на себя внимание то, что внесение ГК в раствор  $\text{CuCl}_2$  приводит к возрастанию  $\varphi_{\text{нач}}$  на 60-150



Влияние концентрации ГК (1) и ФК (2) на потенциал  $\varphi_{\text{к}}$  начала окисления  $\text{Cu(I)}$  кислородом воздуха,  $T = 25^\circ\text{C}$

Из рисунка видно, что изменение концентрации гуминовых и фульвокислот - кривая  $\varphi_{\text{к}} \sim f(C_{\text{ГК/ФК}})$  имеет типичную зависимость скорости реакции от концентрации

## СД-I-13

катализатора (кривая с насыщением). Характерно, что для ГК и ФК точки ложатся практически на одну кривую. Что касается реакции окисления Cu(I) и Fe(II) кислородом воздуха, то гуминовые и фульвокислоты оказывают самые различные воздействия на скорость этого процесса – не влияют, замедляют или ускоряют его.

Считаем, что положительное влияние ГК и ФК на реакцию восстановления  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$  объясняется образованием комплексных соединений Cu(II) и Fe(III) с ГК (ФК), в которых макромолекулы ГК (ФК) являются лигандами во внутренней сфере центрального иона. В результате образуется новая ред-окс система с более положительным  $\varphi_{\text{нач}}$ , что и приводит к более высокой скорости ее восстановления. Здесь мы наблюдаем явление, которое можно характеризовать как «катализ лигандами», что может быть использовано в практических целях, например, при восстановлении кубовых красителей в текстильной промышленности.

### Литература

1. Погорелова А.С., Вашурина И.В., Калинин Ю.А. Химия и химическая технология, 2002, С. 37
2. Юдина Н.В., Савельева А.В. и др. Ж. прикл. химии, 2004, С. 48

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ УЛАВЛИВАНИЯ ПЛАТИНЫ  
СОРБЕНТАМИ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ  
АММИАКА**

Захарченко Н.И.

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского, Харьков, Украина*

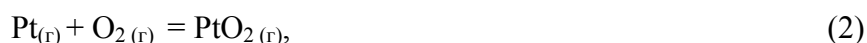
*E-mail: [zakharni@mail.ru](mailto:zakharni@mail.ru)*

Промышленные катализаторы окисления аммиака на основе платины подвергаются высокотемпературным физико-химическим превращениям с изменением структуры их поверхности, химического состава [1, 2]. Такие превращения катализаторов приводят к потере дефицитных и дорогостоящих металлов. Для частичного улавливания платины применяются сорбенты, в основном на основе оксида кальция [3].

Исследован механизм и условия улавливания платины кальцийоксидным сорбентом. Методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии сорбента после работы платинового катализатора ( $T=1073$  К, 500 час) установлено наличие в поверхностных слоях платины и соединения с малыми интенсивностями линий. Для идентификации вещества применялся химический метод разделения соединений в сорбенте на отдельные компоненты. Установлено, что трудноидентифицируемое соединение в сорбенте принадлежит к структурному типу  $Na_xPt_3O_4$  и является соединением переменного состава  $Ca_xPt_3O_4$  [2]. Показано, что соединение  $Ca_xPt_3O_4$  является нестехиометрическим соединением внедрения оксида платины ( $Pt_3O_4$ ). Рассмотрены условия высокотемпературной стабилизации оксида платины при внедрении избыточных атомов платины или же примесных ионов  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Li^+$  в структуру решетки  $Pt_3O_4$  [1, 2].

Исследован механизм образования соединения  $Ca_xPt_3O_4$  в сорбенте, учитывающий появление в реакционной смеси оксида платины ( $Pt_3O_4$ ) с последующей стабилизацией его рассмотренными выше атомами и ионами.

Исследованы высокотемпературные физико-химические превращения платинового катализатора окисления аммиака и показано образование в газовой фазе платины и диоксида платины, согласно уравнениям процессов:





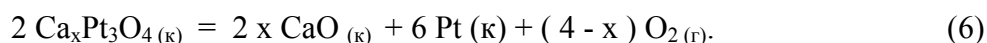
## СД-I-14



Образующиеся продукты реакции ( $\text{Pt}$ ,  $\text{PtO}_2$ ) выступают в качестве исходных веществ в процессах получения  $\text{Pt}_3\text{O}_4$  (в газовой фазе или же на поверхности сорбента):



с последующим превращением оксида платины ( $\text{Pt}_3\text{O}_4$ ) в соединение  $\text{Ca}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$ . Степень нестехиометричности соединения зависит от времени работы сорбента и параметров проведения процесса. Исследованы физико-химические свойства соединения  $\text{Ca}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$  (при  $x=1$ ), в частности, его термическая устойчивость и реакционная способность. Показана высокая термическая устойчивость вещества (максимум эндотермического пика на кривой ДТА составляет 1203 К) и низкая реакционная способность его в агрессивных средах. Установлено, что термическое разложение соединения  $\text{Ca}_x\text{Pt}_3\text{O}_4$  осуществляется в температурном интервале 1183-1223 К по уравнению реакции:



Рассмотрены практические рекомендации по улавливанию платины оксидными сорбентами с учетом механизма высокотемпературных превращений катализатора, физико-химических свойств образующихся соединений, механизма взаимодействия оксидных сорбентов с продуктами превращений контакта [1, 2, 4]. В частности, рекомендованы оптимальные температурные условия работы сорбентов для повышения эффективности улавливания платины в виде соединений. Рассмотрено влияние качественного и количественного составов оксидных сорбентов, их поверхностных характеристик на эффективность работы сорбционных масс.

Данные о физико-химических закономерностях улавливания платины, теряемой в процессе высокотемпературного окисления аммиака, оксидными сорбентами могут быть использованы для разработки теоретических основ создания эффективных сорбционных масс.

### Литература

1. Захарченко Н.И. Кинетика и катализ. 2002. Т. 43, № 5. С. 684-690.
2. Захарченко Н.И. Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75, вып. 3. С. 413-418.
3. Караваяев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983.-232 с.
4. А.с. СССР № 1452793, МКИ С 01G 55/00. Способ получения кальцийтриплатината тетраоксида / Захарченко Н.И., Батракова И.А., 1987.

## ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ОКСИДОВ АЗОТА И УГЛЕРОДА (II)

Иванова Ю.В., Кузьмина Р.И.

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов*

*E-mail: [IvanovaUW@info.sgu.ru](mailto:IvanovaUW@info.sgu.ru)*

Изучение взаимодействия оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) и углерода ( $\text{CO}$ ) в присутствии кислорода является весьма актуальным в связи с необходимостью снижения их концентрации в газовых выбросах теплоэлектростанций и выхлопных газах автотранспорта.

В данной работе исследованы многокомпонентные алюмоникельмедные системы, отличающиеся различными методами приготовления (пропитка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в растворе солей активных металлов и формирование катализатора в условиях высоковольтного короткоимпульсного электрического разряда (ВКЭР)).

В результате проведенных исследований были решены следующие научные вопросы:

– разработан механизм действия модифицирующих добавок Ni и Cu на полиметаллические катализаторы. Механизм основан на формировании новых центров поверхности (шпинельного типа), активных в окислительно-восстановительных реакциях очистки газовых выбросов;

– с помощью ИК-спектроскопических и термодесорбционных исследований газовых компонентов на поверхности алюмоникельмедного катализатора обнаружены образования карбонатно-карбоксилатных и нитрит-нитратных комплексов (адсорбированных на Cu, Ni-центрах);

– предложены оптимальный состав и методика получения нового 5 % Cu, 5 % Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  (ВКЭР) катализатора для полного (до уровня предельно-допустимых концентраций) обезвреживания газовых выбросов от  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  в интервале  $T = 100 - 600$  °C и объемной скорости ( $V_{об} = 2000-5000$  ч<sup>-1</sup>). В исследованных условиях катализатор проявил высокую активность и стабильность в течение 100 ч. работы в режиме остановок.

**МОНИТОРИНГ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО  
ПРОИЗВОДСТВА**

Иксанова К.В., Доманова А.В., Палыга Г.Г., Артамонов А.В.

*ОАО «Аммофос», Череповец*

*E - mail: [prl\\_pia@ammophos.ru](mailto:prl_pia@ammophos.ru)*

Прогнозирование изменений активности катализаторов, работающих в промышленных условиях в крупнотоннажных агрегатах, является важной производственной задачей, рациональное решение которой позволяет увеличить выпуск продукции, а также сократить затраты на закупку нового катализатора и время простоя системы при его перезагрузке. До недавнего времени на ОАО «Аммофос» испытания активности катализатора проводили по стандартной методике, которая давала данные только о степени превращения тестовой реакции окисления  $\text{SO}_2$ .

В работе в дополнение к стандартным методам испытания каталитической активности рассчитывались термодинамические параметры сернокислотных катализаторов. На основании полученных результатов организована система мониторинга каталитической активности контактных масс в период эксплуатации, позволяющая более точно прогнозировать их поведение в будущем.

Пробы контактной массы отбирались в период плановых остановок производства и анализировались на активность по стандартной методике. Далее по полученным данным численными методами определялась скорость реакции, из которой далее рассчитывались параметры уравнения Аррениуса. Знание динамики изменения предэкспоненциального множителя  $k_0$  и энергии активации  $E_a$  позволило более точно судить о степени и причинах дезактивации катализатора, и, таким образом, прогнозировать его дальнейшую работу.

Далее по известным методикам определялась скорость реакции на данном катализаторе в промышленном аппарате, необходимый объем загрузки катализатора, а также оптимальный температурный интервал работы катализатора.

Таким образом, на основании анализа изменения активности катализатора во времени для производства выдаются рекомендации о выгрузке катализатора, либо о продолжении его использования на той же полке реактора, либо о перегрузке катализатора на полку с другим температурным режимом. Использование данной методики мониторинга позволило сократить расходную норму по катализатору с 0,2 кг/т серной кислоты в 1997 г. до 0,09 кг/т к 2005 г.

**ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДОГО ОСТАТКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ**

Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Есеналиева М.З., Смагулова Н.Т.

*НИИ новых химических технологии и материалов при КазНУ им. Аль Фараби, Алматы,  
Казахстан*

*E-mail: [rinctm@kazsu.kz](mailto:rinctm@kazsu.kz)*

При производстве синтетического жидкого топлива из углей, наряду с целевым продуктами (бензином, дизельным топливом, котельным топливом), образуется шлам, состоящий из высококипящих углеводородов и твердой фазы, содержащей золу, катализатор и непрорегировавшую массу угля.

Дополнительное извлечение жидких продуктов из шлама – важнейшая стадия процесса гидрогенизации угля, так как от количества и качества их во многом зависят технико-экономические показатели процесса в целом.

Данная работа посвящена исследованию шламов гидрогенизации углей, их органической составляющей, выявлению рациональных путей применения шламов в качестве дорожно-строительного материала.

Технология ожижения угля после дистилляции жидких продуктов предусматривает получение твердого шлама в количестве 35-40 % на перерабатываемую органическую массу, состоящий из не прореагировавших частиц угля, золы, катализатора и высококипящих масел.

Исследована проба шламов гидрогенизации угля месторождения "Каражира", полученных на пилотной установке НИИ НХТиМ по методике, разработанной в лаборатории комплексной переработки углеводородного сырья .

Шлам гидрогенизации угля, полученный при вакуумной отгонке углеводородных фракций (1мм рт.ст. до 125-130 °С), представляет собой пастообразную массу, содержащую 48,15-48,90 мас. % жидкой фазы и ~50 % минеральной составляющей. Определение содержания битумов в пробах шламов проводили методом экстрагирования в аппарате Сокслета спирто-бензолом (20 % спирта и 80 % бензола).

Определение группового состава битума, выделенного из шлама гидрогенизации угля, показало, что он содержит 13,48 % асфальтенов, 21,75 % смол, 62,64 % углеводородных фракций, в которых преобладают парафинонафтоновые соединения 29,33 %.

## СД-I-17

Для определения области применения шлама и возможности использования его в качестве асфальтовяжущего в асфальтовом бетоне была выделена органическая составляющая и определены ее физико-механические свойства (табл. 1).

Таблица 1. Физико-механические свойства битума, выделенного из шлама гидрогенизации угля месторождения "Каражира".

Наименование показателей	Битум	Требования ГОСТ 11955 МГ <sub>70/130</sub>	Методы испытаний
1	2	3	4
Условная вязкость по вискозиметру с отверстием 5 мм при 60 °С, с.	82	71-130	ГОСТ 11503
Количество испарившегося разжижителя при выдерживании битума в термостате (110 °С, 5 ч), мас. %, не менее	6,7	7	ГОСТ 11504
Температура размягчения остатка после определения количества испарившегося разжижителя, °С, не ниже	24	29	ГОСТ 11506
Температура вспышки в открытом тигле, °С, не ниже	95-100	110	ГОСТ 4333
Испытание на сцепление с мрамором и песком	Выдерживает в соответствии с контрольными образцами № 2, № 1		ГОСТ 11508

Из таблицы 1 видно, что гидрогенизат имеет условную вязкость по стандартному вискозиметру с отверстием 5 мм при 60 °С – 82 сек. И может быть отнесен к жидкому дорожному битуму марки МГ<sub>70/130</sub>. Битум имеет заниженные показатели вспышки в открытом тигле и температуру размягчения остатка после определения количества испарившегося разжижителя КиШ – 24 °С при требовании стандарта к битумам этой марки не ниже 29 °С, что указывает на низкое содержание асфальтенов в гидрогенизате и повышенное содержание углеводородных фракций.

Таким образом показана возможность получения битума из шлама гидрогенизации угля, который по физико-механическим показателям и групповому составу соответствует ГОСТу.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А., Кишибаев К.О., Ермолдина Э.Т.

*НИИ новых химических технологии и материалов при КазНУ им. Аль Фараби, Алматы,  
Казахстан*

*E-mail: [Rinctam@mail.kz](mailto:Rinctam@mail.kz)*

Одним из важнейших направлений гетерогенного катализа является развитие теоретических основ создания новых типов катализаторов с заданными свойствами для различных процессов органического синтеза, создания новых технологий. Одним из перспективных способов получения гетерогенизированных каталитических систем основан на взаимодействии полимеров, обладающих различными функциональными группами, с солями металлов с образованием полимерметаллических комплексов (ПМК).

В настоящей работе исследовалась активность нанесенных палладиевых катализаторов, модифицированных гуматом калия (ГтК). ГтК выделяли из угля месторождения «Мамыт» (Актюбинская область) экстрагированием его 1,5 %-м раствором гидроксида калия при температуре 343 К и перемешиванием в течение 1 часа. В качестве носителей были выбраны шунгит «Бакырчикского» месторождения (ВКО), боксит-094, цеолит. Активную фазу палладия наносили из водного раствора хлорида палладия на поверхность носителя, предварительно модифицированного 1,0 %-м раствором ГтК.

Исследование активности катализаторов 0,8 % Pd-ГтК (1,0 %)/носитель проводились в реакциях гидрирования пара-нитродиэтиланилина (ПНДА) в этаноле при  $T=333$  К и орто-нитрофенолята калия (ОНФК) в 0,1 н растворе КОН при  $T=313$  К. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 1.

## СД-I-18

Таблица 1. Активность катализаторов 0,8 % Pd-ГтК(1 %)/носитель в реакциях гидрирования ПНДА (растворитель- этанол) при T=333 К и ОНФК (растворитель- 0,1 н КОН) при T= 313 К ( $P_{\text{атм}}$ ,  $q_{\text{кат}} = 0,1$  г,  $m_{\text{ПНДА}} = 0,29$  г,  $m_{\text{ОНФК}} = 0,21$  г,  $V_{\text{H}_2} = 100$  см<sup>3</sup>)

Катализатор	Скорость гидрирования ПНДА, см <sup>3</sup> /мин		Смещение потенциала к-ра, Δφ, мВ	Скорость гидрирования ОНФК, см <sup>3</sup> /мин		Смещение потенциала к-ра, Δφ, мВ
	W <sub>нач</sub>	W <sub>ср</sub>		W <sub>нач</sub>	W <sub>ср</sub>	
Pd/цеолит	21,8	21,4	141	7,4	7,0	310
Pd/шунгит	35,6	32,6	98	11,7	10,3	309
Pd-ГтК/шунгит	38,0	38,0	168	17,7	17,3	303
Pd/боксит-094	21,6	21,2	139	16,0	15,2	289
Pd-ГтК/боксит-094	33,3	33,3	158	25,2	25,2	322

Из данных таблицы 1 видно, что максимальная скорость гидрирования ПНДА и ОНФК наблюдается на катализаторах Pd-ГтК/шунгит и Pd-ГтК/боксит-094. Из этого следует вывод, что активность катализаторов зависит от природы носителя. Наиболее оптимальными носителями для данных катализаторов являются боксит-094 и шунгит.

В таблице 1 также приведены данные по исследованию скорости гидрирования ПНДА и ОНФК на не модифицированных гуматом калия катализаторах Pd/шунгит и Pd/боксит-094. Следует отметить, что присутствие ГтК (1 %) повышает активность катализатора от 7 % (носитель – шунгит) до 54% (носитель – боксит-094) при гидрировании ПНДА и от 51 % (носитель – шунгит) до 57 % (носитель – боксит-094) при гидрировании ОНФК.

Результаты исследований показали возможность использования местного сырья для разработки эффективных и стабильных катализаторов. Т.к. боксит-094, цеолит, шунгит, гумат калия являются природными материалами, разработка данных катализаторов выгодна экономически, что является одним из требований для современных катализаторов.

### Литература

1. А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, И.Е. Уфлянд. Наночастицы металлов в полимерах. М: Химия, 2000, 672 с.
2. Ермакова Ю.И. Некоторые проблемы катализа закрепленными комплексами переходных металлов. – в кн. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы. – Новосибирск, 1978. – 82 с.
3. Жармагамбетова А.К., Курманбаева И.А., Комашко Л.В. Наноструктурные полимерметаллитические катализаторы селективной гидрогенизации. //Сборник «Проблемы катализа XXI века» (памяти академика Д.В. Сокольского), 2001, с. 82-91.
4. Патент № 5006 РК. Способ получения п-аминодиэтиланилина / Авторы: Ж.К. Каирбеков, К.А. Жубанов, Г.Г. Кутюков, Е.А. Аубакиров. – Заявл. 21. 12.1 995.
5. Жармагамбетова А.К., Курманбаева И.А., Комашко Л.В. Наноструктурные полимерметаллитические катализаторы селективной гидрогенизации. //Сборник «Проблемы катализа XXI века» (памяти академика Д.В. Сокольского), 2001, с. 82-91.

## ПИРОЛИЗ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ С ЭФФЕКТИВНЫМ ВЫХОДОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Караева А.Р., Долгова Е.А., Мордкович В.З., Третьяков В.Ф.<sup>1</sup>

*Центр исследований и разработок ЮКОС, Москва*

<sup>1</sup>*Московская государственная академия тонкой химической технологии, Москва*

*E-mail: [KaraevaAR@yukos-rd.ru](mailto:KaraevaAR@yukos-rd.ru)*

Каталитический пиролиз метана с целью получения углеродных нанотрубок (УНТ) и водорода, представляет большой интерес. Однако проблема создания высокоактивных катализаторов, на которых можно получить УНТ с эффективным выходом, а также с заданными свойствами на сегодняшний день не решена, что исключает возможность их широкомасштабного применения в промышленности.

В представленной работе синтезировали и изучили физико-химические свойства низкопроцентных никель- и железосодержащих катализаторов на разных носителях. Активность полученных катализаторов была изучена в процессе пиролиза метана с получением УНТ.

Катализаторы синтезировали методом пропитки из водных растворов нитратов железа и никеля. В качестве носителей использовали цеолит марки НЦВМ, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>. Содержание активного компонента в катализаторе составляло 5 %. Восстановление катализаторов проводили в токе водорода при температуре 600 °С в течение 10 ч. Катализаторы и носители были исследованы методами низкотемпературной адсорбции азота (ASAP-2020), элементного анализа (ICP MS), рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Характеристики катализаторов представлены в таблице 1.

*Таблица 1. Характеристики катализаторов*

Катализатор	Адсорбционная поверхность (BET), м <sup>2</sup> /г	Объем пор, см <sup>3</sup> /г	Размер пор, Å	Концентрация активн. комп., %
Fe/SiO <sub>2</sub>	471.4	0.61	51.46	4.25
Fe/TiO <sub>2</sub>	12.5	0.04	135.70	4.82
Fe/НЦВМ	431.5	0.24	22.55	4.35
Ni/SiO <sub>2</sub>	458.8	0.64	56.08	5.14
Ni/TiO <sub>2</sub>	9.76	0.02	85.46	5.10
Ni/НЦВМ	395.1	0.22	22.64	4.83



## СД-1-19

Синтез УНТ на приготовленных катализаторах проводили в проточном реакторе в интервале температур 600-800 °С. Смесь метана и водорода подавали со скоростью 50 мл/мин в соотношении 1:2 и 2:1.

Активность никельсодержащих катализаторов изменялась в ряду:

5 % Ni/НЦВМ > 5 % Ni/TiO<sub>2</sub> > 5 % Ni/SiO<sub>2</sub>;

Активность железосодержащих катализаторов изменялась следующим образом:

5 % Fe/SiO<sub>2</sub> > 5 % Fe/НЦВМ > 5 % Fe/TiO<sub>2</sub>.

Наличие УНТ было подтверждено методами термогравиметрии и просвечивающей электронной микроскопии. В зависимости от типа катализатора были получены УНТ (рис. 1) с коническими и цилиндрическими типами упаковок. Диаметр нанотрубок изменялся в интервале 30-150 нм, а длина от 10 нм до десятков мкм. В ряде случаев, в канале УНТ наблюдалась закапсулированная частица катализатора продолговатой формы (рис. 1б).

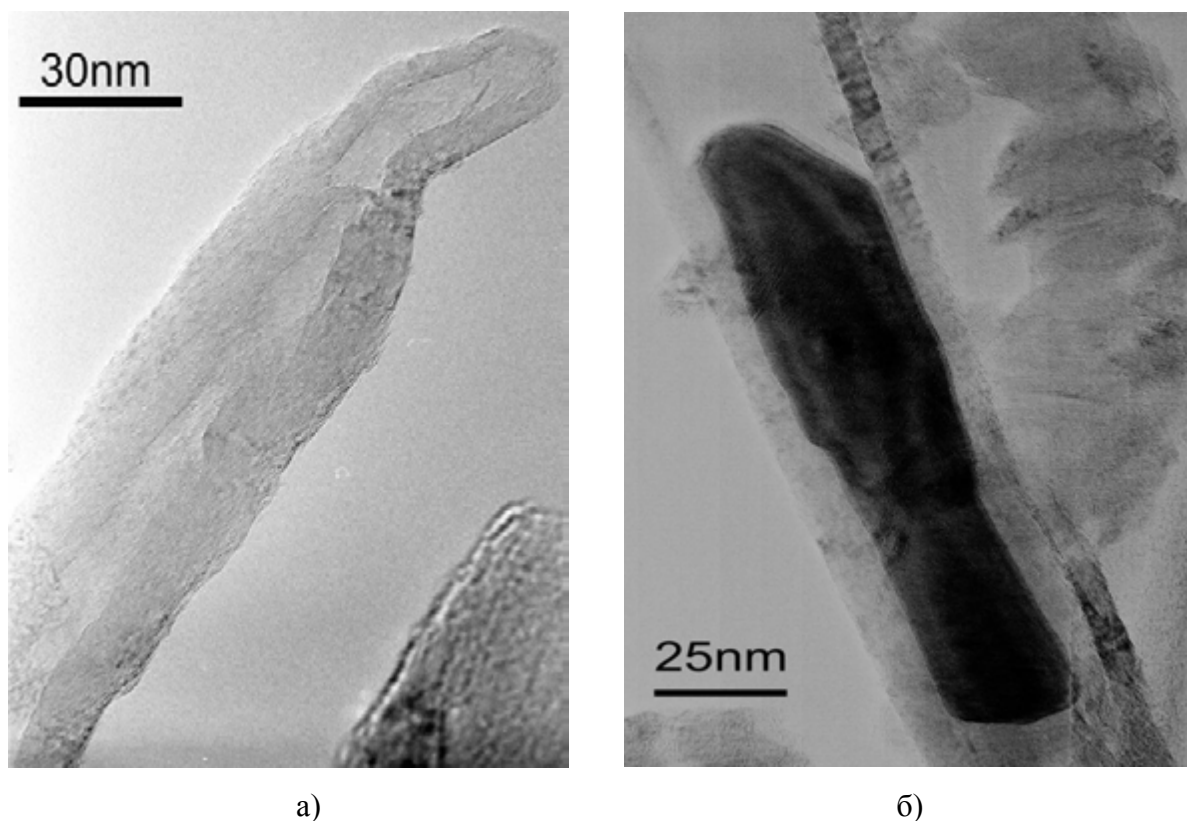


Рис. 1. УНТ с коническими (а) и цилиндрическими (б) типами упаковок.

Наибольший выход УНТ (около 70 г<sub>УНТ</sub>/г металла) наблюдали на катализаторе Ni/НЦВМ. В настоящее время также ведутся работы по созданию эффективных катализаторов нового типа – на основе полученных углеродных нанотрубок.

**РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА НА Cr, Co, Ni, V И K/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ**

Касимов А.А., Джафаров Р.П., Алиев Н.А., Джамалова С.А.,  
Аллахъярова Т.Ф., Азимов Р.Г.

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,  
Баку, Азербайджан  
E-mail: [namik@inbox.ru](mailto:namik@inbox.ru)*

Настоящая работа посвящена изучению кинетики процесса дегидрирования пропана и разработке ее математической модели.

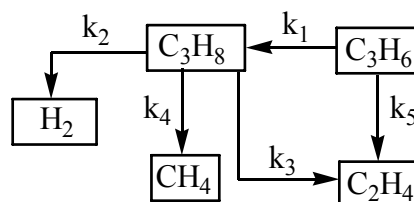
Для исследования кинетических закономерностей был выбран лабораторный кварцевый реактор проточного типа со стационарным слоем катализатора.

В качестве исходного сырья использовали пропан чистотой 94,4 % мол. Исследования проводились в интервале температур 560-600 °С, при различных начальных концентрациях пропана и различных временах контакта, осуществляемое путем догрузки определенного количества катализатора в реактор. Общая степень превращения пропана изменялась от 34 до 60 % мол. Селективность превращения пропана в пропилен составляла 82-96 % мол.

В изученных условиях равновесный выход пропилена составлял 42-60 % мол. Экспериментальные данные позволяют сделать вывод, что реакция протекает в кинетической области, и влияние переноса вещества и тепла в порах отсутствует.

Выявленные закономерности позволили предложить формальный механизм, на основании которого были составлены стехиометрические соотношения, описывающие отдельные маршруты реакций:

1.  $C_3H_8 \longrightarrow C_3H_6 + H_2$
2.  $C_3H_8 \longrightarrow C_2H_4 + CH_4$
3.  $2C_3H_6 \longrightarrow 3C_2H_4$



Система дифференциальных уравнений, описывающая образование и расходование компонентов реакции по маршрутам, включает в себя как независимое протекание процессов адсорбции исходного компонента на поверхностных центрах, так и протекание самой химической реакции [1] и записывается в следующем виде:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \frac{\sum k_j \cdot C_i^{n_i} \cdot K_{adc}}{1 + \sum K_{adc} \cdot C_i^{n_i}}$$

## СД-I-20

где  $C_i$  – концентрация веществ,  $k_j$  – константы скорости реакций,  $n_j$  – порядки по каждому компоненту,  $K_{\text{адс}}$  – константы адсорбционного равновесия.

Оценка параметров уравнений кинетической модели в предположении о аррениусовской зависимости констант скоростей реакции:

$$k_j = k_o^j \cdot e^{-\frac{E_j}{RT}}$$

и констант адсорбционного равновесия:

$$K_{\text{адс}}^i = K_o^{\text{адс}} \cdot e^{-\frac{Q_i}{RT}}$$

где  $k_o^j$  и  $K_o^{\text{адс}}$  – предэкспоненциальные множители реакционных констант и констант адсорбционного равновесия;  $E_j$ ,  $Q_i$  – кажущиеся значения энергии активации наблюдаемых превращений и теплоты адсорбционных компонентов, осуществлялась на основе массивов экспериментальных данных при различных временах контакта, при температурах 833, 843, 863, 873 К.

Задача определения кинетических параметров реакции сводилась к поиску минимума функции многих переменных, при наличии ограничений.

Задача решалась на ПК с применением метода наискорейшего спуска и овражного метода [2].

За критерий оптимальности была принята сумма квадрата разности экспериментальных и расчетных величин концентраций веществ.

$$F = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left[ \frac{C_{ij}^{\text{эксп}} - C_{ij}^{\text{расч}}}{C_{ij}^{\text{эксп}}} \right]^2$$

где  $n$  – число экспериментов в массивах данных,  $m$  – число откликов.

Максимальное отклонение рассчитанных значений концентраций от экспериментальных не превышает по целевому продукту 2-3 %, а по побочным продуктам реакции 5-8 %, что является вполне приемлемым для химико-технологических расчетов.

Таким образом, систему дифференциальных уравнений можно принять в качестве удовлетворительно описывающей экспериментальные данные математической модели кинетики процесса дегидрирования пропана, которая может быть использована при последующем моделировании реакционного оборудования и оптимизации процесса.

### Литература

1. Панченков Г.М., Лебедев В.П. /Химическая кинетика и катализ. М., Химия, 1985. 592 с.
2. Снаговский Ю.С., Островский Г.Н.. Моделирование кинетики гетерогенных каталитических процессов. М.: Химия, 1976. 248 с.

**КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА**

Конуспаев С.Р., Курбангалиева Г.В., Сарсекова А.Т., Кадирбеков К.А.

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова Министерства образования и науки  
Республики Казахстан, Алматы, Казахстан*

*E-mail: [srkonuspayev@mail.ru](mailto:srkonuspayev@mail.ru)*

Наряду с весьма дорогостоящими синтетическими цеолитами для переработки разнообразного углеводородного сырья значительный научный и практический интерес представляют высококремнеземные кислотостойкие природные цеолиты. Среди цеолитов, разведанных в Казахстане, особого внимания заслуживает высококремнеземный цеолит Шанканайского месторождения, основным породообразующим минералом которого является клиноптилолит. В литературе имеются сведения о том, что природный клиноптилолит и его модифицированные формы способствуют протеканию многих каталитических процессов. Считают перспективными для многих промышленно важных процессов цеолитсодержащие катализаторы на основе природных клиноптилолита, морденита, эрионита. Изучением каталитических свойств природных цеолитов в Казахстане не занимаются, имеются лишь единичные работы, в основном, по получению цеолитсодержащих катализаторов. Нами впервые поставлена задача разработки методов модифицирования природного клиноптилолита с целью придания ему каталитических свойств. Изучение возможности их использования в качестве катализаторов крекинга твердого технического парафина.

Цеолит Шанканайского месторождения красно-коричневого цвета. Содержание клиноптилолита в породе до 84 масс. %. Твердость по шкале Мооса 4,5. По данным ЦХЛПГО «ЮжКазгеология» сопутствующие минералы, %: кварц и полевошпат в сумме 24,0–30,0; глинистые минералы 3,0–6,0; доломит 0,5–2,0. Химический состав природного образца:  $\text{SiO}_2$  – 57,0–65,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 8,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2,0–2,3;  $\text{K}_2\text{O}$  – 2,3–5,0;  $\text{CaO}$  – 3,5 – 4,6;  $\text{MgO}$  – 2,5 – 3,4;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6,0–10,2 масс. %. Отношение Si/Al 4,0– 7,7.

Модифицирование природного цеолита проводили минеральными и органическими кислотами. Методами эмиссионного спектрального анализа, ИК-спектроскопии и РФА изучено влияние кислотного модифицирования на химический состав и структуру природного цеолита. Выявлены оптимальные условия

## СД-I-21

модифицирования, при которых происходит декатионирование и деалюминирование без разрушения кристаллической структуры минерала.

Были получены катализаторы крекинга в виде гранул неправильной формы фр. 1,5-2 мм несколькими методами: обработкой клиноптилолита 1,75 н соляной кислотой (НКл-1), двумя свежими порциями кислоты той же концентрации (НКл-2) и образец НКл-3 – обработкой образца НКл-1 органической кислотой с последующим прокаливанием при 400°C в течение 4 ч. Полученные катализаторы характеризуются различным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , по которому косвенно судят об изменении кислотности цеолитов, и содержанием ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Каталитический крекинг твердого технического парафина осуществляли в трубчатом реакторе со стационарным слоем катализатора. Результаты испытаний приведены в таблице. Мерой активности служила конверсия твердого парафина и выход целевых продуктов, полученных вакуумной дистилляцией жидких фракций крекинга. Индивидуальный углеводородный состав целевых продуктов контролировали методом ГЖХ с использованием капиллярной колонки на приборе «Hewlett Packard».

Таблица - Активность модифицированных цеолитных катализаторов в крекинге твердого технического парафина при температуре 540 °С и скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup>

Катализатор	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Выход целевых продуктов, %	Конверсия, %	Содержание олефинов, %	Бромное число
НКл-1	23,75	16,85	41,2	70,55	113,0
НКл-2	24,6	26,0	56,8	74,62	84,6
НКл-3	26,0	31,9	56,9	70,74	67,0

Несмотря на неполную конверсию крекируемого сырья, можно заметить влияние способа модифицирования на каталитическую активность цеолитов. Выход  $\alpha$ -олефинов в 2 раза выше на катализаторах, полученных двухступенчатой обработкой природного образца сначала минеральной, затем органической кислотами, в которых содержание оксида железа минимально - 1,2 % мас. Установлена корреляция между кислотностью и каталитической активностью модифицированного природного цеолита. Полученные в результате каталитического крекинга твердого технического парафина смеси  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_6\text{-C}_{18}$  пригодны для синтеза базовых смазочных масел и депрессорных присадок.

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ CO<sub>2</sub>  
НА НАНЕСЕННЫХ ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Лапидус А.Л., Агафонов Ю.А., Ботавина М.А., Мартра Г.<sup>1</sup>, Трушин Д.В.,  
Некрасов Н.В., Гайдай Н.А., Колучча С.<sup>1</sup>

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

<sup>1</sup>*Туринский Университет, департамент химии, Италия*

*E-mail: [plassey@yandex.ru](mailto:plassey@yandex.ru)*

Дегидрирование низших парафинов в присутствии окислителей (кислорода, диоксида углерода, закиси азота и других) позволяет снять термодинамические ограничения образования олефинов за счет удаления водорода из реакционной смеси. Обычно окислительное дегидрирование проводится при более низких температурах, чем прямое дегидрирование, что приводит к замедлению коксообразования и увеличению селективности по олефинам. Диоксид углерода является более мягким окислителем по сравнению с кислородом, и его использование позволяет повысить селективность по олефинам. Диоксид углерода содержится в существенных количествах в природном газе. Использование CO<sub>2</sub> для окислительного дегидрирования алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> весьма перспективно.

Данная работа посвящена изучению процесса окислительного дегидрирования пропана в присутствии CO<sub>2</sub> на нанесенных хромовых катализаторах. Опыты проводили в проточной установке в интервале температур 550-650 °С и объемных скоростей 200-1400 ч<sup>-1</sup>. В опытах использовали следующую реакционную смесь: C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>=15; CO<sub>2</sub>=30; N<sub>2</sub>=55 % (объемн.). В качестве носителей применяли силикагель, оксид алюминия и цеолиты. Для приготовления хромовых катализаторов использовали методы пропитки, равновесной адсорбции и ионного обмена (для цеолитов). Наибольшую активность и селективность в образовании пропена проявляет катализатор, приготовленный методом пропитки. Из исследованных носителей оптимальным является силикагель КСКГ. На нем было изучено влияние концентрации хрома на показатели процесса. Содержание хрома варьировали от 0,5 до 7,5 % (вес.). На рисунке приведены зависимости конверсии пропана и селективности образования пропена от концентрации хрома, нанесенного на силикагель. Как видно, с ростом содержания хрома конверсия пропана нелинейно возрастает до концентрации хрома,

## СД-I-22

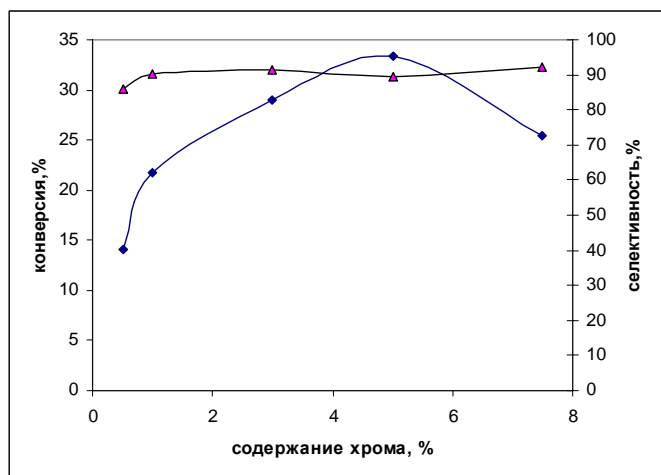


Рисунок. Зависимость конверсии пропана (♦) и селективности (▲) по пропену от содержания хрома в катализаторах Cr/SiO<sub>2</sub>

равной 5 %. Затем происходит снижение активности. Селективность процесса оставалась практически неизменной в интервале концентраций Cr 0,5-7,5 %. Из этого следует, что изменение концентрации хрома в этих пределах одинаково сказывается на основной (дегидрирование) и побочной (крекинг) реакциях. Следовательно, обе реакции протекают на активной фазе.

Мы попытались увеличить срок службы катализаторов путем добавления кислорода в исходную смесь пропан-диоксид углерода. Введение 5,0 % (объемн.) кислорода достаточно для того, чтобы катализатор работал стабильно в течение 70 часов (время проведения эксперимента).

Для исследования природы активных центров катализаторов были применены методы ИК-спектроскопии. В качестве зондов использовали CO и NH<sub>3</sub>. Полученные данные показывают присутствие на поверхности Бренstedовских и Льюисовских кислотных центров. При увеличении содержания хрома соотношение между ними изменяется в пользу Бренstedовских центров. В катализаторах, содержащих 5,0 % Cr/SiO<sub>2</sub> и приготовленных методом пропитки (наиболее активных и селективных в окислительном дегидрировании пропана в присутствии CO<sub>2</sub>), основными катионами являются Cr<sup>3+</sup>, в небольшом количестве содержатся ионы Cr<sup>2+</sup>. С уменьшением активности катализаторов доля Cr<sup>2+</sup> в катализаторах увеличивается.

Таким образом, на основании проведенного исследования предложены активные и селективные хромовые катализаторы окислительного дегидрирования пропана в присутствии диоксида углерода и найдены оптимальные условия осуществления процесса.

**РАЗРАБОТКА НОВЫХ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТОВ В ВОДЕ НА ОСНОВЕ  
СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ**

Лозовский А.В., Сычев М.В., Гончарук В.В.

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины,  
Киев, Украина*

*E-mail: [m.v.sychev@icccw.kiev.ua](mailto:m.v.sychev@icccw.kiev.ua)*

Попадая в организм человека, нитраты взаимодействуют с гемоглобином, превращая его в метгемоглобин, либо с аминокислотами, образуя канцерогенные вещества – нитрозоамины [1]. В связи с этим разработку эффективных методов удаления этих ионов из воды, среди которых их каталитическое восстановление до азота является одним из наиболее перспективных, составляет предмет интенсивных научных исследований. При этом природа носителя, обычно  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$ , керамические мембраны, состав активной фазы (наиболее широко используемая Pd/Cu), условия активации, существенно влияют на активность и селективность катализаторов данного процесса. Недавно было показано, что применение в качестве носителей слоистых двойных Mg-Al гидроксидов (СДГ) позволяет получить селективные биметаллические (Pd/Cu) катализаторы восстановления  $NO_3^-$  в воде [2]. Однако, необходимость их предварительной обработки в среде  $H_2$  при 723-773 К значительно повышает стоимость процесса. По этой причине разработка альтернативных методов активации, а также поиск иных, более активных и селективных каталитических систем, представляет значительный научный и практический интерес.

В данном сообщении обобщены результаты исследования влияния состава носителя, его физико-химических свойств, условий жидкофазной активации на активность и селективность Pd/Cu катализаторов на основе слоистых двойных гидроксидов в реакции восстановления  $NO_3^-$ .

Катализаторы были приготовлены следующим образом. Образцы СДГ, изоморфно-замещенные ионами  $Cu^{2+}$ , с составом  $(M^{2+}+Cu^{2+})/Al^{3+} = 3.0 - 5.0$  ( $M^{2+} = Mg^{2+}, Zn^{2+}$ ) были получены методом соосаждения и высушены на воздухе при 383 К, 18 ч. Затем их прокачивали при 723- 823 К, 16 ч, пропитывали раствором  $Pd(NO_3)_2$ , в количестве, необходимом для достижения отношения  $Pd^{2+}/Cu^{2+} = 2.1 - 4.6$ , после чего вновь



## СД-I-23

прокаливали при 773 К, 3 ч. Перед проведением реакции катализаторы (1.0 г/л) активировали раствором NaCOOH (1.0 г/л) при 353 К, 3 ч. Затем температуру реактора понижали до 303 –323 К, вносили раствор NaNO<sub>3</sub> (1.0 г/л) и постепенно прибавляли 5.0 г/л HCOOH (источник атомарного H<sub>2</sub> и буфер). Отбор проб производили через равные интервалы времени и анализировали с помощью ионного хроматографа “Цвет –3006“.

Было найдено, что катализаторы на основе Cu-Zn-Al СДГ обладают значительно более высокой активностью, чем их Cu-Mg-Al аналоги. Установлена корреляция между активностью, селективностью катализаторов и температурой реакции, а также скоростью прибавления HCOOH, атомными отношениями  $(Zn^{2+}+Cu^{2+})/Al^{3+}$  и  $Pd^{2+}/Cu^{2+}$ . При температуре 313 К и времени реакции 200 мин., конверсия NO<sub>3</sub><sup>-</sup> достигает 80 – 100 % при селективности до свободного азота 90 –100 %, в зависимости от величины этих отношений, а также температуры прокаливания СДГ перед внедрением катионов Pd<sup>2+</sup>. Более высокая активность и селективность катализаторов на основе СДГ, по сравнению с Pd/Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (образец сравнения) могут быть объяснены специфическим влиянием носителя, в частности эффектом памяти, суть которого заключается в способности СДГ восстанавливать исходную гидроталькитоподобную структуру в водной среде при повышенной температуре. В свою очередь, это может способствовать локализации нитрат ионов в межслоевом пространстве и тем самым снизить влияние диффузионных процессов. Таким образом, полученные данные указывают на то, что каталитические свойства синтезированных материалов зависят от дисперсности, распределения кластеров металлов и состава оксидной матрицы. Активация катализаторов на основе слоистых двойных гидроксидов может быть осуществлена в жидкой среде при температуре 353 К.

### Литература

1. K. Pirkanniemi, M. Sillanpaa, Chemosphere 48 (2002) 1047.
2. A.E. Palomares, J.G. Prato, F. Márquez, A. Corma, Appl. Catal. B: Environ. 41 (2003) 3.

## КОНВЕКТИВНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ В ВЕРТИКАЛЬНЫХ АДСОРБЕРАХ

Макеев Е.А., Зеленко В.Л., Хейфец Л.И.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

*E-mail: [mevg@mail.ru](mailto:mevg@mail.ru)*

Фильтрация газов через зернистый слой адсорбента, обладающего избирательной сорбцией по отношению к разным компонентам, широко используется при разделении газовых смесей [1, 2]. Подвод газа в верхнее сечение вертикально расположенного адсорбера обладает тем преимуществом, что удастся избежать локального псевдооживления зернистого слоя и, как следствие, уменьшить истирание гранул адсорбента и запыленность продукционного газа. В частности, таким образом организован процесс выделения водорода из газовых продуктов риформинга метана [3]. Если компонент с большей константой Генри имеет большую молекулярную массу, то при рассматриваемом способе подвода газа в адсорбере реализуется инверсное по плотности распределение газа, что может привести к конвективной неустойчивости и размыванию фронта адсорбции.

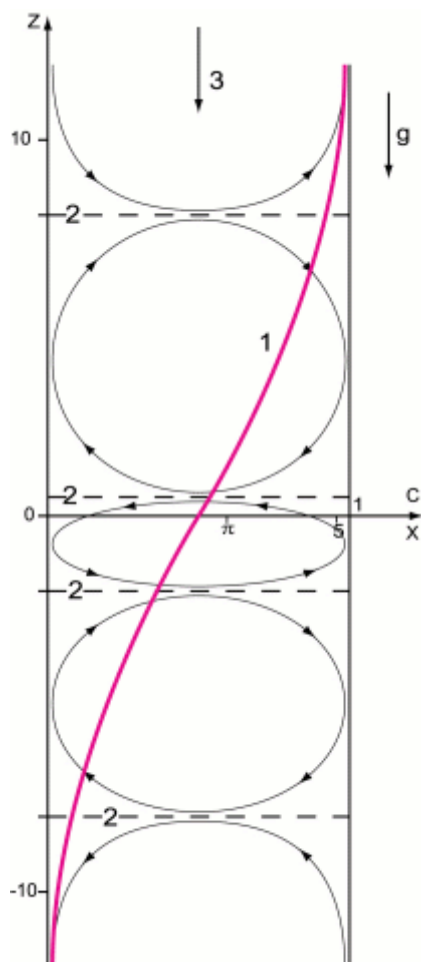
Анализ устойчивости выполнен для бинарной газовой смеси, состоящей из газа-инерта (неадсорбирующийся компонент) и компонента, адсорбция которого подчиняется линейному закону с безразмерной константой Генри  $\Gamma$ . Фильтрация газа описывается линейным законом Дарси с проницаемостью  $\chi$ , м<sup>2</sup>. Распределение концентраций компонентов в слое подчиняется уравнению конвективной диффузии с коэффициентом продольной дисперсии  $E$ , м<sup>2</sup>/с. Вычисления выполнены в безразмерной форме на основе масштаба длины  $L = (E / v_{in})[\varepsilon + \Gamma(1 - \varepsilon)] / [\alpha\varepsilon(1 - \varepsilon)\Gamma]$ , где  $\varepsilon$  - пористость слоя,  $\alpha$  - мольная доля адсорбирующегося компонента,  $v_{in}$  - скорость газа на входе в слой.

Показано, что эволюция возмущения с горизонтальным масштабом  $l$ , связанным с волновым числом  $k$  соотношением  $l = 2\pi / k$ , зависит от единственного параметра – адсорбционного числа Архимеда

$Ar_a = P_0 \mu_2 \chi (\beta - 1) g [\varepsilon + \Gamma(1 - \varepsilon)] / [RT \eta v_{in} \Gamma(1 - \varepsilon)]$ , где  $P_0$ , Па, - давление,  $\mu_1, \mu_2$  - молекулярные массы инерта и адсорбирующегося компонента, кг/кмоль,  $\beta = \mu_2 / \mu_1$ ,  $g = 9.81$  - ускорение силы тяжести, м/с<sup>2</sup>,  $R = 8.314$  кДж/кмоль, К - универсальная газовая постоянная, Т - температура, °К,  $\eta$  - коэффициент вязкости, Па·с. В результате численного расчета получена последовательность нейтральных

## СД-I-24

кривых устойчивости  $Ar_a(k)$ , аналогичная той, которая имеет место в тепловой конвекции [4] и в системах с межфазным массообменом [5].



Наибольший интерес представляет нижний уровень неустойчивости, который имеет минимум  $Ar_a = 18.05$  при  $k = 0.605$ . Таким образом, при  $Ar_a > 18.05$  имеет место неустойчивость. На рисунке показаны собственные движения, соответствующие указанным параметрам. Из структуры  $Ar_a$  следует, что дестабилизирующими факторами являются давление и проницаемость слоя, пропорциональная квадрату диаметра зерна и возрастающая с упорядочением структуры слоя, в тоже время  $V_{in}$  является стабилизирующим фактором. При малых величинах коэффициента Генри  $\Gamma$  процесс неустойчив, однако интенсивность возникающих после потери устойчивости течений в этом случае также мала. Вместе с тем в наиболее интересной для практики области  $\Gamma \gg 1$  как константа Генри  $\Gamma$ , так и порозность слоя  $\varepsilon$  «выпадают» из  $Ar_a$ .

Рис. 1. Собственные движения газа, соответствующие  $Ar = 18.05$  и  $k = 0.605$  (показан полупериод). По оси абсцисс отложены концентрация адсорбирующегося компонента  $c$  и горизонтальная координата  $x$ .  $g$  - вектор силы тяжести, вертикальная координата в слое. 1 - невозмущенный стационарный фронт адсорбции, 2 - границы вихревых зон, 3 - входной поток газа.

### Литература.

1. White D. H., Jr. and Barkley P.G. Chem. Eng. Progr., 1989, v. 85, No 1, p. 25-33.
2. Зеленко В.Л., Хейфец Л.И. Докл. РАН, сер. Хим., 2005, т. 400, № 5, с.с. 645-648.
3. Sircar S., Golden T.C., Rao M.V. Carbon., 1996, v. 34, No 1, p. 1-12.
4. Гершуни Г.З., Жуховицкий Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемой жидкости. М., «Наука», 1972, 392 с.
5. Зеленко В.Л., Изв. РАН. Механика жидкости и газа, 1994, № 1, с. 65 – 70.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ГРУППЫ ГОЛЛАНДИТА И РАМСДЕЛЛИТА

Мартынова Ю.С.<sup>1</sup>, Петров С.А., Власов Е.А.<sup>1</sup>, Синельщикова О.Ю.

*Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург*

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт им. Ленсовета,  
Санкт-Петербург*

*E-mail: [s\\_petrov9@mail.ru](mailto:s_petrov9@mail.ru)*

Из обширного числа проблем охраны окружающей среды защита воздушного бассейна от выбросов отходов неполного сгорания углеводородного сырья является одной из наиболее сложных и актуальных. В основном это отходы тепловых электростанций (ТЭС) и двигателей внутреннего сгорания (ДВС). Используемые в настоящее время каталитические материалы не решают широкий круг экологических проблем. Поэтому весьма актуально создание катализаторов на основе новых структурных типов неорганических оксидов, с применением которых следует ожидать более высокие характеристики процессов катализа и сорбции.

В последнее время появились зарубежные публикации, посвященные новой области возможного применения соединений со структурой голландита и рамсделлита как катализаторов при селективном восстановлении монооксида азота в присутствии углеводородов, таких как пропан, пропен, этан [Mamoru Watanabe, Toshiyuki Mori, Syoichi Yamauchi, et al. // Solid States Ionics 79, 1995. P.381.].

Цель настоящей работы состояла в систематическом комплексном физико-химическом исследовании каталитических свойств сложных оксидов туннельной структуры, типа голландита и рамсделлита. Характерной особенностью структуры этого класса минералов является наличие каналов или туннелей, которые пронизывают кристаллическую решетку вдоль одной из кристаллографических осей. Способность к изоморфным замещениям катионов в туннельных и октаэдрических позициях кристаллической решетки определяет разнообразие их физических свойства [Петров С.А. Физико-химические свойства и кристаллохимия сложных оксидов группы голландита – рамсделлита. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. СПб.: ИХС РАН, 1994. – 171 с.].

## СД-I-25

В настоящей работе изучены каталитические характеристики рамсделлитовых и голландитовых фаз на примере окисления СО на проточной установке (объемная скорость газовой смеси –  $0.01 \cdot 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/с; исходная концентрация оксида углерода – 0.3 % об.; масса образцов составляла – 12 г.). Анализ газовой смеси проводился на хроматографе Цвет-500. Синтез исследованных образцов осуществлялся твердофазным спеканием. Результаты комплексных физико-химических исследований синтезированных титанатов представлены в таблице.

Таблица

Физико-химические свойства анализируемых образцов и их каталитическая активность

Образец Свойства	ПКМА	Рамсделлит	Голландит
Формула по данным химического анализа	Pd-0,05; Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -10; MnO <sub>2</sub> -5; Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - остальная часть	Li <sub>2,24</sub> Ti <sub>3,44</sub> O <sub>8</sub>	K <sub>1,96</sub> Ga <sub>1,96</sub> Ti <sub>6,04</sub> O <sub>16</sub>
Параметры элементарной ячейки, нм (нм <sup>3</sup> )	-	a=0.5018(1) b=0.9552(2) c=0.2945(2) V=0.1423(2)	a=1.0109(2) c=0.2964(1) V=0.3029(2)
Пространственная группа	-	Pbnm	I4/m
Истинная плотность, г/см <sup>3</sup> (по H <sub>2</sub> O)	3.32	4.04	3.99
Рентгеновская плотность, г/см <sup>3</sup>	-	4.25	4.21
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup> (по Hg)	1.01	2.45	0.95
Общая пористость, см <sup>3</sup> /г	0.70	0.16	0.05
Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	150	0.22	0.06
Температура достижения степени окисления, Т °С, (%)	110 – 50 % 198 – 90 %	240 – 50 % 350 – 90 %	258 – 50 % 284- 90 %

Изученные образцы можно отнести к среднетемпературным катализаторам, так как они показали достаточно высокую активность в реакции окисления окиси углерода. Необходимо отметить, что ни голландит, ни рамсделлит не содержит модифицирующих добавок, в то время как в состав ПКМА входит Pd.

Одним из возможных путей повышения каталитических свойств сложных оксидов типа голландита и рамсделлита может быть изменение условий синтеза, обеспечивающих увеличение удельной поверхности образцов. Работа поддержана грантом РФФИ № 05-03-33249 (2005-2007 гг).

## АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЭТИЛЕНА ОТ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПИРОГАЗА

Мозгунов В.А., Блинов В.Г., Писаренко В.Н.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва*

*E-mail: [wam@mail.ru](mailto:wam@mail.ru)*

В последние годы имеет место устойчивая тенденция наращивания мощностей по производству этилена в ведущих странах мира. Причем полученный этилен должен быть высокой чистоты и содержание в нем примесей, в частности, ацетилена не должно превышать 1-2 ppm. В промышленности очистка этилена осуществляется путем проведения каталитического процесса селективного гидрирования ацетилена в присутствии этилена на гетерогенных катализаторах. Следует отметить также и недостатки промышленного процесса, заключающиеся в его низкой селективности, так как среднегодовые потери этилена в реакторе обычно находятся в пределах 0,5-1,5 % об.

С целью устранения указанных выше недостатков проведено изучение кинетики гидрирования ацетилена в присутствии этилена на новом высокоселективном катализаторе КПНМ-45, разработанном в ОАО «Нижекамскнефтехим» и РХТУ им. Д.И. Менделеева. При изучении кинетики реакции варьировали объемной скоростью потока от 1000 ч<sup>-1</sup> до 10 000 ч<sup>-1</sup>, мольным отношением водород : ацетилен от 1 : 1 до 1 : 4, общей концентрацией ацетилена в реакционной смеси от 0,3 до 1,8 % об., температурой от 60 до 150 °С, давлением в реакторе от 0,1 до 3,0 МПа. Предложен механизм реакции гидрирования и построена соответствующая ему модель. По экспериментальным данным нелинейным методом наименьших квадратов оценены константы модели. С использованием критерия Хагао показана адекватность модели экспериментам.

С использованием импульсной хроматографической техники проведено изучение поровой структуры нового катализатора с целью построения модели зерна катализатора. Предложено несколько моделей конкурирующих моделей. Показано, что квазигомогенная модель зерна удовлетворительно отражает результаты адсорбционных экспериментов. Оценены константы: скорости, равновесия, диффузии для этана, этилена, ацетилена и водорода. В соответствии с полученными данными оценены

## СД-I-26

факторы эффективности работы зерна катализатора для отдельных реактантов и химических реакций итоговых уравнений по маршрутам.

По результатам промышленного эксперимента, проведенного в реакторе с объемом загрузки катализатора  $3,5\text{м}^3$ , оценены макрокинетические параметры двухфазной и квазигомогенной моделей реакторов. С их использованием проведено моделирование анализируемого каталитического процесса. Установлены режимы эксплуатации промышленных реакторов с максимальной селективностью процесса и высокоинтенсивные режимы работы реакторов, обеспечивающие отсутствие потерь исходного этилена. Результаты численного моделирования находятся в соответствии с промышленным экспериментом.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАТРИЦЫ НА АКТИВНОСТЬ  
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-ОКТАНА**

Мойса Р.М., Солохина Н.Н., Василина Г.К., Жубанов К.А.

*НИИ новых химических технологий и материалов при КазНУ им. Аль Фараби,*

*Алматы, Казахстан*

*E-mail: [rinctm@kazsu.kz](mailto:rinctm@kazsu.kz)*

Целью настоящей работы является изучение влияния природы матрицы, фазового состава и кислотности цеолитсодержащего никелевого катализатора, нанесенного на природные глины, на направление реакции превращения н-октана.

Фазовый состав исходных глин представлен в таблице.

Таблица. Фазовый состав природных минералов месторождений Атырау и Нарынкол.

Месторождение	Фазовый состав, мас. %					Итого, мас. %
	Глинистые составляющие	SiO <sub>2</sub>	Кальцит	Плагиоклаз	Другие -х-фазы	
Атырау	-	3	52	20	25	100
Нарынкол	15	30	28	17	10	100

Из таблицы видно, что, в то время как основной фазовой составляющей глины месторождения Атырау является кальцит (52 мас. %), в глине месторождения Нарынкол количество кальцита составляет всего 28 мас. % и, наряду с этим, содержится 30 мас. % SiO<sub>2</sub>. Кроме того, в составе этой глины содержится 10-15 мас. % глинистых составляющих (монтмориллонит, каолинит и мусковит). Кальцит имеет гексагональную решетку с параметрами:  $a=4,98 \text{ \AA}$ ,  $c=17,06 \text{ \AA}$ .

Исходный цеолит месторождения Чанканай, по данным РФА, относится к группе клиноптиллолит – гейландит. Основная цеолитная фаза – клиноптиллолит (KNa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(Si<sub>29</sub>Al<sub>7</sub>)O<sub>72</sub>·32H<sub>2</sub>O) – имеет моноклинную решетку с параметрами:  $a=17,64 \text{ \AA}$ ;  $b=17,88 \text{ \AA}$ ;  $c=7,40 \text{ \AA}$ ;  $\beta=116,30$ .



## СД-I-27

Декатионирование предварительно dealюминированного (0,1 н HCl) исходного цеолита проводили трехкратной обработкой 1М NH<sub>4</sub>Cl. Модифицирование цеолитсодержащих композитов никелем (5 мас. %) проводили методом пропитки.

Кислотность катализаторов изучали методом ТПДА. Для каждого образца характерно наличие двух термодесорбционных пиков, с областью десорбции аммиака от 120 до 300 °С и от 300 до 500 °С. Для низкотемпературных кислотных центров максимум находится в области 210-235 °С, для высокотемпературных – в области 415-430 °С. Наибольшую концентрацию кислотных центров имеет никельцеолитсодержащий композит с матрицей на основе активированной глины месторождения Атырау (46,4 мкмоль·г<sup>-1</sup>). Для образцов катализатора на исходных глинах месторождений Атырау и Нарынкол концентрация кислотных центров примерно одинакова (38,5-39,0 мкмоль·г<sup>-1</sup>), однако она меньше на 7 мкмоль·г<sup>-1</sup>, чем на активированной глине. ТДПА–спектр композита на активированной глине месторождения Атырау характеризуется преобладанием кислотных центров средней силы, в то время как образцы на исходных глинах имеют на поверхности более сильные кислотные центры.

Результаты исследования каталитической активности никельсодержащих катализаторов, нанесенных на природные глины Атырау и Нарынкол, в реакции превращения н-октана свидетельствуют о том, что основным направлением превращения н-октана на катализаторе, нанесенном на предварительно активированную глину месторождения Атырау, является изомеризация – выход изомеров составляет 37 мас. %. При использовании в качестве матрицы исходных глин Атырау и Нарынкол основным процессом превращения н-октана является ароматизация, причем выход аренов на образце, нанесенном на исходную глину Атырау, на 12 % больше, чем при использовании глины месторождения Нарынкол. В составе жидкого катализата на оптимальном образце катализатора (5 % Ni Нцеолит/исходная глина месторождения Атырау) при температуре 450 °С в рецикле обнаружено 90,6 мас. % аренов. Таким образом, направление процесса превращения н-октана на никельцеолитсодержащих катализаторах, нанесенных на природные глины, определяется, в основном, силой кислотных центров поверхности, а выход ароматических углеводородов – природой матрицы.

## ГИДРООЧИСТКА УГОЛЬНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ НА СКЕЛЕТНЫХ NI-КАТАЛИЗАТОРАХ

Мылтыкбаева Ж.К., Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А.

*НИИ новых химических технологий и материалов при КазНУ им. аль-Фараби,*

*Алматы, Казахстан*

*E-mail: [Rinctam@mail.kz](mailto:Rinctam@mail.kz), [rinctm@kazsu.kz](mailto:rinctm@kazsu.kz)*

В настоящее время большинство передовых, промышленного развитых стран (США, Япония, Германия и др.) усиленно работают над усовершенствованием и созданием новых, экологически безопасных технологий глубокой переработки угля в синтетические жидкие продукты. Однако, синтетические жидкие продукты, полученные из угля, содержат значительное количество непредельных О-, N-, S-содержащих соединений. Для получения качественных моторных топлив, отвечающих современным требованиям по содержанию серы, азота, кислородсодержащих и ароматических углеводородов необходима гидроочистка и гидрокрекинг [1, 2].

Целью исследования является подбор оптимального катализатора и условий проведения гидрогенизационной переработки бензиновой фракции синтетической нефти из угля месторождения Каражыра. В качестве катализаторов были использованы промышленные палладиевые (ПОУБ)-08 скелетные никелевые катализаторы на основе Ni-Al, Ni-Al-Ti- Cr (С<sub>3</sub>) и Ni-Al- Fe- Ti-Cr (С-9) сплавов.

Жидкие продукты, полученные при первичной переработке угля, подвергались хроматографическому исследованию на хроматографе Цвет-530 с пламенно-ионизационным детектором.

Углеводородный состав бензиновой фракции синтетической нефти, полученной при первичной гидрогенизации Каражиринского угля с нефтяным пастообразователем, идентифицировано более 90 углеводородов. Парафиновые углеводороды нормального строения представлены пентаном, гексаном, октаном, нонаном и деканом (22,45 %). Также обнаружено довольно значительное содержание изопарафиновых (35,07 %) и ароматических (21,55 %) углеводородов. Следует отметить значительное содержание непредельных (7,07 %) углеводородов, которое влияет на качественную характеристику бензина.

Наиболее часто в химической и нефтеперерабатывающей промышленности используются катализаторы Ni – Ренея и скелетные катализаторы на основе модифицированных никель-алюминиевых сплавов. Катализаторы активны при гидрировании кратных углерод-углеродных связей, восстановлении >C=O-группы,

## СД-I-28

нитро-, нитрозо- и других азотистых соединений, гидрировании ароматического кольца, гетероциклов, десульфирования, дегалоидирования, реакциях циклизации и гидрогенолиза и др [3, 4].

В связи с этим синтетический бензин был подвергнут вторичной переработке в присутствии промышленных Ni-скелетных катализаторов, при комнатной температуре и атмосферном давлении. Условия и результаты гидрогенизации представлены в таблице 1. После проведения процесса гидрирования бензиновой фракции было определено иодное число на содержание непредельных углеводородов.

Таблица 1. Параметры гидрогенизации фракции с  $T_{\text{кип}}=80-180$  °С в присутствии Ni- и Pd-катализаторов (P - атм., T=25 °С)

Показатель	Исходное сырье	Ni-скелетный кат-р	ПОУБ-0,8А	С-9	С-3
Расход водорода, л	-	0,278	0,05	0,102	0,198
Скорость гидрирования, см <sup>3</sup> H <sub>2</sub> /мин		19	2,5	3,4	12
Величина смещения потенциала, ΔE, мВ		103	6	43	53
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,7540	0,7472	0,7521	0,75503	0,7436
Йодное число, г I <sub>2</sub> /100 г	9,0	0,0	7,7	5,5	4,6
Показатель преломления, n <sup>d</sup> <sub>20</sub>	1,4339	0,4298	0,4335	0,4326	0,4320

Как видно из таблицы 1, на Ni-скелетном катализаторе иодное число изменяется от 90 (исходного сырья) до нуля. Это свидетельствует о том, что на данном катализаторе даже при комнатной температуре и атмосферном давлении непредельные углеводороды полностью гидрируются. Кроме того, значительно уменьшаются значение плотности и показателя преломления прогидрированного дистиллята. Следует отметить, что гидрирование на Ni-скелетном катализаторе протекает в несколько раз быстрее, чем в присутствии других катализаторов.

Таким образом, впервые показана принципиальная возможность гидроочистки, гидрогенолиза и гидрогенизации бензиновой фракции, полученной из дистиллятов угля в мягких условиях на скелетных катализаторах.

### Литература

1. Пат. 4545890. США. Процесс ожижения угля с последующей гидрогенизацией продуктов. Оpubл. 8.10.1985.
2. Кричко А.А., Малолетнев А.С., Юлин М.К., Гагарин С.Г. и др. Математическое моделирование процесса гидроочистки угольных дистиллятов в присутствии широкопористых катализаторов // Химия твердого топлива, 1985, № 3, с. 90-98
3. Головин Г.С., Родэ В.В., Малолетнев А.С., Лунин В.В. Уголь- сырье для получения продуктов топливного и химико- технологического назначения. // Химия твердого топлива, 2001, № 4, с.3-29.
4. Малолетнев А.С., Кричко А.А., Головин Г.С., Пятаев Д.А. Гидрогенизация углей Ерковецкого месторождения с получением жидкого топлива // Химия твердого топлива, 2002, № 6, с. 40-50.

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
СИСТЕМЫ И КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ НА СКОРОСТЬ  
ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА ПРИ КАТАЛИЗЕ  
ФОСФИНОВЫМ КОМПЛЕКСОМ ПАЛЛАДИЯ**

Носова Н.М., Аверьянов В.А., Баташев С.А.

*Тульский государственный университет, Тула*

*E-mail: [chem@tsu.tula.ru](mailto:chem@tsu.tula.ru)*

Гидрокарбалкоксилирование алкенов открывает возможность одностадийного синтеза ценных сложных эфиров на основе нефтехимического сырья. Наиболее перспективной и в то же время малоизученной каталитической системой для этой реакции является фосфинпалладиевый комплекс, стабилизированный свободными фосфинами и *p*-толуолсульфокислотой (ТСК). В этой связи нами предпринято исследование влияния концентраций реагентов, компонентов каталитической системы ( $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2 - \text{PPh}_3 - \text{p-TСК}$ ) и реакционной среды на модельную реакцию гидрокарбметоксилирования циклогексена. Выбор этой реакции в качестве объекта исследования был продиктован практическим значением продукта реакции, метилциклогексанкарбоксилата, используемого для получения медицинских препаратов.

Реакцию проводили в автоклаве с мешалкой в диапазоне температур 353 – 398 К и давлений 1,1 – 6,1 МПа в условиях постоянства температуры и давления в каждом опыте. По мере протекания реакции, из автоклава отбирали пробы и анализировали их методом ГЖХ. В качестве компонентов реакционной среды использовали толуол, циклогексан, 1,4-диоксан, нитрометан, ацетон, ацетонитрил, тетрагидрофуран.

В результате проведённых исследований установлены первые порядки по циклогексену и ТСК, выявлены экстремальные зависимости скорости реакции ( $r$ ) от  $P_{\text{CO}}$ , концентраций  $\text{PPh}_3$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$  и нелинейная зависимость  $r$  от концентрации  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ , свидетельствующая о снижении активности катализатора с ростом его концентрации. Показано, что скорости гидрокарбметоксилирования в сопоставимых условиях коррелируют с функцией, являющейся линейной комбинацией донорных и акцепторных чисел растворителей.

Полученные данные интерпретированы в рамках гидридного механизма, в котором скорость-определяющей стадией является нуклеофильная атака ацилпалладиевого интермедиата метанолом. Влияние растворителя трактуется в рамках представлений о лигандном обмене между молекулами растворителя и интермедиатами каталитического цикла.

**ПРИМЕНЕНИЕ МИКРО-УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ**

Поворов А.А., Ерохина Л.В., Шиненкова Н.А.

*ЗАО «Мембраны»- дочернее предприятие ОАО «Полимерсинтез», Владимир*

*E-mail: [vladimir@memb.elcom.ru](mailto:vladimir@memb.elcom.ru)*

Мембранная технология достаточно быстро завоевывает ключевые позиции в хозяйственно-питьевом водоснабжении городов, вытесняя «классические» традиционные методы – отстаивание, фильтрование и осветление. Особенный сдвиг в этом направлении сделан за последнее десятилетие. Следует сказать, что этот скачок связан с развитием мембранной технологии, усовершенствованием процессов фильтрации, с созданием новых высокопроизводительных мембранных элементов, что позволило снизить себестоимость очищенной воды практически в 10 раз (с 1 \$ до 0,1 – 0,15 \$ за 1 м<sup>3</sup>).

В рамках совместного российско-германского проекта, заключенного в 1998 году между ЗАО «Мембраны» с Российской стороны и «Центром водных технологий» г. Карлсруэ (Германия), разработана технология очистки поверхностных вод с применением новых марок ультра- и микрофильтрационных мембран нового поколения, стойких к свободному хлору и обладающих низкой адсорбционной способностью к органическим соединениям и другим загрязнениям, которые содержатся в природной воде и модифицированных рулонных мембранных элементов на их основе.

Разработанная технология предполагает чередование рабочего режима фильтрации в тупиковом режиме с периодической обратноточной водо-воздушной промывкой ультрафильтратом. Определены основные параметры процесса очистки:

- фильтрация при давлении до 0,1 МПа в тупиковом режиме в течение 20 мин;
- обратноточная промывка ультрафильтратом при давлении до 0,15 МПа в течение 10-20 сек:
- промывка водо-воздушной смесью после 4-7 часов непрерывной работы;
- после 16-18 часов работы – обратноточная промывка ультрафильтратом с добавлением дезинфицирующего агента.

Немецкой стороной («Центром водных технологий») изготовлена пилотная автоматизированная установка производительностью 1 м<sup>3</sup>/ч, которая была смонтирована и эксплуатировалась более года на реальной воде поверхностного источника на одной из станций водоподготовки в Германии (Zweckverband Wasserversorgung Kleine Rinziq). В рамках проекта установка передана Российской стороне и в настоящее время проводятся крупномасштабные испытания на одном из предприятий МОП «Владимирводоканал».

## О ВЛИЯНИИ ИНЕРТНОЙ ПРИМЕСИ НА ЭФФЕКТИВНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В СЛОЕ СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ВОДЫ

Предтеченская Д.М., Павлов Ю.В., Хейфец Л.И.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

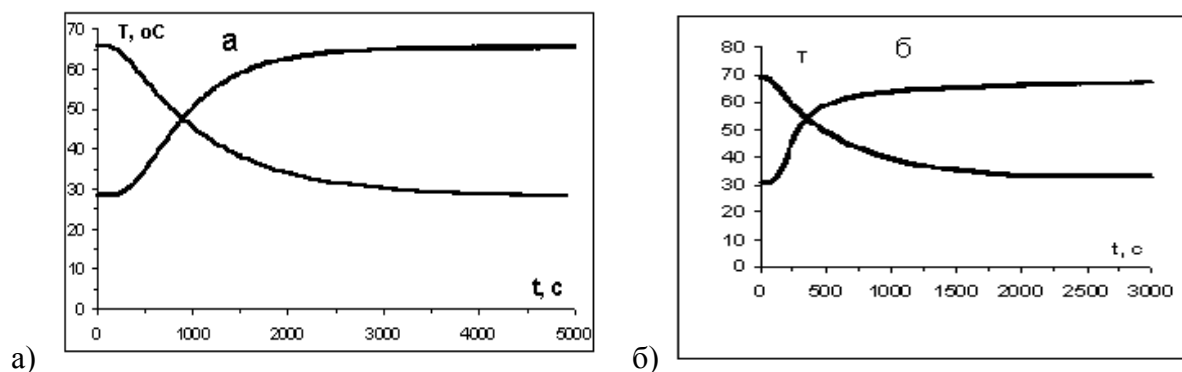
*E-mail: [pdarya@mail.ru](mailto:pdarya@mail.ru)*

В Институте Катализа СО РАН были предложены новые композитные сорбенты воды типа «гигроскопичная соль в пористой матрице» [1]. Подобные селективные сорбенты воды могут применяться в адсорбционных тепловых насосах, кондиционерах воздуха, в установках предварительной осушки смесей газов с последующим адсорбционным разделением. Во всех этих случаях возникает проблема эффективного переноса теплоты через слой адсорбента. Проведенное нами экспериментальное изучение теплопереноса в слое этого сорбента указывает на необходимость учета фактора присутствия инертного компонента в газовой фазе. Действительно, в адсорбционных системах с газовой фазой, состоящей из инертного компонента и адсорбирующегося компонента, возможно появление нестационарного конвективного течения по типу Стефановского потока. Скорость возникшей конвекции является функцией внутренних параметров системы. Взаимодействие диффузионной и конвективной составляющих массового потока может влиять на перенос воды в слое селективного сорбента.

*В отсутствие инертного компонента* на малых временах преобладает перенос теплоты за счет переконденсации воды по газовой фазе из горячей зоны в холодную зону адсорбента, что существенным образом ускоряет теплоперенос в слое. Задача сводится к единственному уравнению с эффективным коэффициентом теплопроводности слоя и распределенными источниками, представляющими вклад теплового эффекта от испарения или конденсации. На больших временах, когда градиент температуры в слое уменьшится, вкладом от переконденсации воды можно пренебречь, и преобладающим становится теплоперенос по слою адсорбента. *В избытке инертного компонента*, вследствие торможения инертным компонентом переноса пара, вкладом переконденсации в теплоперенос можно пренебречь всегда. Задача сводится к классической задаче о теплопроводности слоя с эффективным коэффициентом теплопроводности, включающим в отличие от предыдущего случая, перенос теплоты по газовой фазе. Оценить коэффициент теплопроводности можно,

исходя из различных схем представления композитного материала тепловыми сопротивлениями (схема Лыкова-Бьестрема, схема Zehner-Bauer'a [2]).

На рисунках приведены типичные кривые нагрева и охлаждения центра сферического слоя водоселективного сорбента в измерительной ячейке в присутствии (а) и отсутствии (б) инертного компонента в газовой фазе слоя.



Приведенные графики подтверждают значимость эффектов переконденсации и присутствия инертного компонента на эффективную теплопроводность слоя сорбента. Темпы изменения температуры в экспериментах с вакуумированной ячейкой в области малых времен превышают темпы изменения температуры в экспериментах с избытком инерта. Значения коэффициентов теплопроводности, вычисленные из наших экспериментов, коррелируют с результатами, полученными методом «горячей проволоки» на спрессованной из композитного сорбента таблетке [3].

Работа выполнена при поддержке гранта INTAS № 03-51-6260

#### Литература

1. Aristov Yu.I., Di Marco G., Tokarev M.M., Parmon V.N./ React. Kinet. Catal. Lett, vol. 61, No 1, 147-154.
2. R.E. Critoph, L. Tutner./ Int. J. Heat Mass Transfer. 1995, v. 38, No 9, p.p.1577-1585.
3. A. Freny, M. Tokarev et al./ Applied Thermal Engineering, 2002



**СД-I-32**

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ И АКТИВАЦИИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО  
ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА ДО ФЕНОЛА**

Приходько Р.В., Концевой А.Л., Сычев М.В., Гончарук В.В.

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев,  
Украина*

*Национальный технический университет Украины “Киевский политехнический  
институт”, Киев, Украина*

*E-mail: [m.v.sychev@icccw.kiev.ua](mailto:m.v.sychev@icccw.kiev.ua)*

Как известно, наиболее распространенным промышленным способом получения фенола является многостадийный кумол-процесс. Его основные недостатки заключаются в значительной экологической опасности, высокой энергоемкости и низкой селективности. Поэтому замена этого процесса одностадийным селективным каталитическим окислением бензола с использованием  $N_2O$  в качестве окислителя открывает возможность создания экономически привлекательной, безотходной технологии синтеза фенола [1]. Наиболее распространенными катализаторами этой реакции являются изоморфно-замещенные катионами  $Fe^{3+}$  цеолиты типа MFI, предварительно прокаленные или обработанные в атмосфере водяного пара (стиминг) при 773-973 К [1, 2]. Необходимость такой предварительной обработки существенно снижает экономичность одностадийного процесса синтеза фенола, в связи с чем разработка альтернативных активных и селективных каталитических систем представляет значительный интерес.

В данном сообщении представлены результаты исследования влияния способа получения и условий активации на каталитические свойства Fe-содержащих катализаторов на основе цеолита ZSM-5 в реакции одностадийного синтеза фенола в присутствии  $N_2O$ .

В качестве объекта исследования использована Fe-обменная форма ZSM-5, которая была приготовлена ионным обменом в среде in-situ генерируемых ионов  $Fe^{2+}$  [3], либо путем обычного обмена с использованием раствора  $Fe(NO_3)_3$ . В первом случае 2 г  $NH_4$ -ZSM-5 суспендировали при 298 К в 200 мл раствора 0.1 М HCl, содержащего 0.10- 0.73 г порошка металлического железа (Fluka). Затем эту суспензию выдерживали

3-5 суток при 298 К в токе Ar (20 мл мин<sup>-1</sup>), после чего твердую фазу отделяли фильтрованием, промывали 5 раз этанолом и сушили в вакууме при 373 К. Полученные катализаторы обозначены с индексом (IE). В случае обычного обмена цеолит обрабатывали трижды 1.0 М раствором Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O при 353 К, 6 ч., затем отфильтровывали, промывали 7 раз водой и сушили 18 ч. при 383 К. Эти катализаторы обозначены с индексом (SE). Приготовленные материалы охарактеризованы с помощью РСА, ИК, УФ-ДФО, <sup>27</sup>Al ЯМР, ААС и адсорбции N<sub>2</sub> при 77 К. Каталитические тесты проводили в проточном реакторе при 623 К с использованием реакционной смеси C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>O/He = 1:4:96 и скорости потока 100 мл мин<sup>-1</sup>. Перед проведением реакции катализаторы прогревали при в токе 100 мл/мин O<sub>2</sub>/He (20 об. % O<sub>2</sub>) либо He или в токе H<sub>2</sub>/He (10 об. % H<sub>2</sub>) при 823 К, 3 ч.

Найдено, что катализаторы Fe/ZSM-5(IE) обладают существенно более высокой активностью и стабильностью, чем их аналоги, приготовленные обычным ионным обменом. В присутствии этих материалов производительность по фенолу составляет 20 ммоль г<sup>-1</sup>ч<sup>-1</sup>. Увеличение содержания ионов Fe с 0.07 до 0.53 мас. % не оказывает заметного влияния на активность и селективность катализаторов. При этом состав атмосферы, используемой при активации, заметно влияет на эти параметры. Катализаторы, активированные в токе H<sub>2</sub>/He являются наиболее активными и стабильными. Кроме того, локализация Fe<sup>2+</sup> в соседствующих положениях со структурными и внекаркасными ионами Al<sup>3+</sup> способствует формированию устойчивых к деактивации активных центров в Fe/ZSM-5. Сравнение каталитических свойств ZSM-5, изоморфно-замещенного ионами Fe<sup>3+</sup>, затем стимулированного при 773-973 К и Fe/ZSM-5(IE), показало преимущество последнего. Следовательно, ионный обмен в среде in-situ генерируемых ионов Fe<sup>2+</sup> можно рассматривать как простой и эффективный путь получения Fe/ZSM-5 катализаторов селективного окисления бензола до фенола с использованием N<sub>2</sub>O в качестве окислителя. Этот метод позволяет исключить необходимость предварительной обработки Fe/ZSM-5 при высоких температурах, что значительно повышает экономичность одностадийного синтеза фенола.

#### Литература

1. G.I. Panov, *CatTech* 4 (2000) 18.
2. Q. Zhu, R.M. van Teeffelen, R.A. van Santen, E.J.M. Hensen, *J. Catal.* 221(2) (2004), 575.
3. R.Q. Long and R.T. Yang, *Catal. Lett.* 74 (3-4) (2001) 201.

**РЕНГЕНОФАЗОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОКСОВАННЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ТЕРМОКРЕКИНГА МАЗУТА**

Рустамов М.И., Кулиев А.Д., Абад-заде Х.И., Кулиева Г.С., Гусейнова М.Г.

*Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*

*E-mail: [anipcp@dcacs.ab.az](mailto:anipcp@dcacs.ab.az), [gulermuxtarova@yahoo.com](mailto:gulermuxtarova@yahoo.com)*

Проведено рентгеновское исследование продуктов термокрекинга мазута (ТКМ) в различных условиях. Изучено влияние среды, температуры, давления и количества катализатора на коксообразование процессе ТКМ. Процесс проводился как без, так и в присутствии различных количеств катализатора (до 10 % масс.) в температурном интервале 400 – 440 °С, в среде углекислого газа, азота и водорода, давление которых менялось в пределах 0,1 – 8 МПа.

Анализы проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М в следующем режиме: излучение  $\gamma\text{CuK}_\alpha$ ,  $U = 30 \text{ kV}$ ;  $I = 20 \text{ mA}$ ; диапазон измерений  $2 \cdot 10^3$  имп/сек;  $\tau$  (пост. времени) = 2,5 сек; скорость вращения детектора  $\omega = 2$  град/мин; скорость движения ленты  $v = 720$  мм/час.

Предварительным фазовым анализом было установлено наличие в составе используемых свежих катализаторов кальцита, клиноптилолита и  $\alpha$ -кварца (катализатор для проведения экспериментов в атмосфере углекислого газа и азота) и оксида никеля (катализатор для проведения экспериментов в атмосфере водорода).

Изучение твердых продуктов реакции показало образование значительного количества графитизированного кокса в случаях проведения процесса в любой атмосфере без введения в систему катализатора в чисто термическом режиме. Однако введение в реакционную систему уже незначительных количеств катализатора (около 1 % масс.) во всех случаях снижает коксообразование. Это уменьшение содержания кокса становится еще более заметным при введении 2,5 – 5,0 % масс. катализатора, а при увеличении количества вводимого катализатора до 7,5 – 10,0 % процесс коксообразования сводится к минимуму и на дифрактограммах продуктов реакции пик, соответствующий кристаллическому коксу (в интервале углов 22 – 28°) практически не обнаруживается. Такая закономерность подтверждается термогравиметрическими анализами, однако на дериватограммах коксовая составляющая обнаруживается во всех случаях.

Анализ продуктов реакции опытов, проведенных при различных давлениях углекислого газа, азота и водорода, показал, что при увеличении давления, независимо от среды, четко просматривается уменьшение количества образующегося кокса. При этом при высоких давлениях коксообразование заметно подавляется. В то же время, сравнение дифрактограмм твердых продуктов реакции, полученных при проведении процесса ТКМ в атмосфере углекислого газа и азота при давлении 1 МПа., показало, что высота пиков, соответствующих коксу в среде  $\text{CO}_2$ , значительно выше, чем в среде азота. Однако, анализ продуктов реакции при увеличении давления до 2 МПа. и выше указывает на то, что образование кокса при высоких давлениях становится независимым от среды, в которой проводится ТКМ.

Все результаты рентгенофазовых анализов хорошо согласуются с данными термографических измерений продуктов реакции ТКМ.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ  
ЦИКЛОГЕКСЕНА ЦИКЛОГЕКСАНОЛОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ  
ФОСФИНОВЫМ КОМПЛЕКСОМ ПАЛЛАДИЯ**

Севостьянова Н.Т., Аверьянов В.А., Несолена С.В.

*Тулский государственный университет, Тула*

*E-mail: [chem@tsu.tula.ru](mailto:chem@tsu.tula.ru)*

Реакция гидрокарбалкоксилирования алкенов является перспективным методом синтеза сложных эфиров. Наиболее эффективной и наименее изученной каталитической системой для этой реакции является палладий-фосфиновый комплекс, промотированный трифенилфосфинами и органическими сульфокислотами. Действуя совместно, эти соединения оказывают стабилизирующий эффект на катализатор. В то же время сульфокислоты, выступая в качестве гидридного источника в процессе формирования активных форм катализатора, действуют как фактор ускорения реакции. В этой связи было предпринято исследование кинетики реакции гидрокарбалкоксилирования циклогексена циклогексанолом при катализе системой  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$  – п-толуолсульфокислота – трифенилфосфин.

Кинетику гидрокарбалкоксилирования изучали в автоклаве с мешалкой при температурах 368-388 К и давлениях 1,1-6,1 МПа с анализом продуктов реакции методом ГЖХ.

В результате проведенных исследований установлен первый порядок реакции по циклогексену. Выявлены экстремальные зависимости скорости реакции ( $r$ ) от  $P_{\text{CO}}$ , концентраций  $\text{PPh}_3$  и  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$ , s-образный характер влияния п-толуолсульфокислоты на  $r$  и нелинейная зависимость  $r$  от  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2]$ , свидетельствующая о снижении активности катализатора с ростом его концентрации.

Полученные данные интерпретированы в рамках гидридного механизма, в котором скорость-определяющей стадией является нуклеофильная атака ацилпалладиевого интермедиата циклогексанолом. Снижение активности катализатора с ростом его концентрации обсуждается в рамках двух моделей обратимого превращения мономерных форм катализатора в неактивные полиядерные формы и образования под действием анионов хлора менее активных интермедиатов, включающихся в альтернативный каталитический цикл гидрокарбалкоксилирования. На основе принципа квазиравновесных концентраций получено кинетическое уравнение реакции. Показано, что параметры кинетического уравнения дают возможность оценить вклад отдельных стадий каталитического цикла и реакций дезактивации катализатора в скорость брутто-реакции.

## СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ ZSM-5 В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ

Скорникова С.А., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Посохова О.М.<sup>1</sup>, Целютина М.И.<sup>1</sup>,  
Лазутченко Т.А., Волчатов Л.Г., Резниченко И.Д.<sup>1</sup>, Шмидт Ф.К.

*Иркутский государственный университет, Иркутск*

<sup>1</sup>*ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск*

*E-mail: [zeolite@mail.ru](mailto:zeolite@mail.ru)*

Цеолиты семейства пентасил занимают важное место в катализе процессов переработки нефти. Особенно широкое применение в составе катализаторов переработки углеводородного сырья получил цеолит ZSM-5. В промышленных условиях на заводе катализаторов и органического синтеза (г. Ангарск) его получают гидротермальной кристаллизацией реакционной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{RX}-\text{H}_2\text{O}$  с разнообразными органическими соединениями (RX= четвертичные аммониевые соли, алкиламины, аминспирты и др.) и без них.

Для синтеза цеолита ZSM-5 в качестве сырьевого источника кремния применяют золь кремниевой кислоты, аэросил, раствор силиката натрия и силикагель. Аллюминат натрия, гидроксид алюминия (бемит), сульфат алюминия используют как сырьевой источник алюминия. Кристаллизацию цеолитов проводят в автоклавах емкостью от 50 л до 4500 л при температуре 100-150 °С в течение 24 -140 часов.

Показано [1], что в процессе синтеза цеолитов ZSM-5 без органического структурообразующего реагента в промышленных условиях образуются дефектные кристаллы с неравномерным распределением алюминия. Согласно [2] эти кристаллы имеют блочное строение, а формирование пористой структуры ZSM-5 происходит с начального момента кристаллизации. Даже при содержании кристаллической фазы 12-14 % в цеолите существует хорошо развитая система пор с тем же распределением по размерам, что и в кристаллах цеолитов после завершения кристаллизации.

Были изучены характеристики реальной структуры этих цеолитов на промежуточных стадиях кристаллизации. Установлено, что увеличение содержания кристаллической фазы сопровождается изменением соотношения между числом атомов алюминия в элементарной ячейке цеолита и его общим содержанием.

Показано, что природа сырьевых реагентов, состав кристаллизующего геля, условия синтеза направленно влияют на процесс кристаллизации, вызывая изменения

## СД-I-35

структуры, морфологии и других физико-химических свойств цеолитов. На рис.1 представлены электронномикроскопические снимки цеолита ZSM-5, синтезированного с бромидом тетраэтиламмония (TEABr) и без добавления органического компонента.

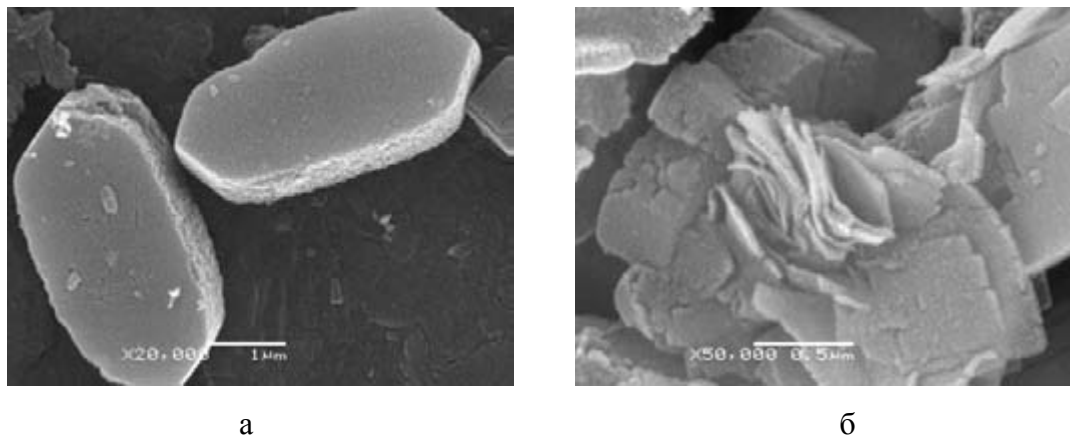


Рис. 1. Морфология цеолитов ZSM-5, синтезированных с TEABr (а) и без добавления органического компонента (б)

Показано, что при повторном использовании для синтеза цеолитов ZSM-5 маточных растворов, присутствие структурообразующего реагента в растворе практически не оказывает влияния на морфологию образующихся цеолитных кристаллов.

### Литература

1. Лобза Г.В., Афонина Г.Г., и др. // Журн. физ. химии.-1989.-т. 63, № 4.-с. 1017.
2. Лобза Г.В., Афонина Г.Г., и др. // Журн. физ. химии.-1989.-т. 63, № 1-с. 239.

## КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Скорникова С.А., Посохова О.М.<sup>1</sup>, Целютина М.И.<sup>1</sup>, Киселева Т.П.<sup>1</sup>, Волчатов Л.Г.<sup>1</sup>,  
Резниченко И.Д.<sup>1</sup>, Шмидт Ф.К.

*Иркутский государственный университет, Иркутск*

<sup>1</sup>ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск

*E-mail: of34@anhk.yukos.ru*

Реакция скелетной изомеризации углеводородов занимает важное место в процессах переработки нефти. Поэтому разработка новых катализаторов изомеризации углеводородных фракций с целью повышения их октанового числа достаточно актуальна.

Цель данной работы – изучение каталитических свойств в изомеризации н-гексана платиновых катализаторов на основе цеолитов разных структурных типов – морденита (MOR), бета (BEA), ZSM-5, ZSM-12, BEA-MSM-41, MOR-MSM-41. Данные цеолиты производятся на заводе катализаторов и органического синтеза (г. Ангарск). Выбор в качестве модельного сырья н-гексана обусловлен тем, что в промышленности процесс изомеризации гексановых фракций очень важен для получения высокооктановых компонентов бензинов.

В таблице представлены результаты каталитических испытаний цеолитсодержащих образцов в реакции изомеризации н-гексана. Показано, что катализаторы на основе цеолитов BEA и MOR перспективны для превращения гексановых фракций.

Каталитическая активность цеолитов в изомеризации н-гексана (P=2 МПа, V<sub>0</sub>=2 ч<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/н-С<sub>6</sub>=4)

Катализатор	T, °C	Σ (C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> )	2.2 ДМБ	Σ изо-С <sub>6</sub>	Конверсия, %	Селективность, %
<b>Pt- HMOR</b>	260	1.4	10.8	68.2	69.6	98.0
	280	6.2	14.4	69.7	75.9	91.8
<b>Pt-HBEA</b>	260	2.5	16.0	74.0	76.5	96.7
	280	7.5	17.4	72.9	80.4	90.7
<b>Pt-( HMOR+ AI-MSM-41)</b>	260	1.0	17.0	78.5	79.5	98.7
	280	3.9	18.0	79.1	83.0	95.3
<b>Pt-( HBEA+ AI-MSM-41)</b>	260	1.7	21.0	82.0	83.7	98.0
	280	9.0	19.0	74.5	83.5	89.2
<b>Pt -HZSM-12</b>	280	0.5	6.7	65.0	65.5	99.2
	310	3.1	14.4	73.4	76.5	95.9
<b>Pt-( HBEA+ HZSM-5)</b>	260	0.7	8.9	64.0	64.7	98.9
	280	2.6	14.2	67.8	70.4	96.3



**СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ  
ОРТОРОДИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИТТРИЕВОЙ  
ПОДГРУППЫ  $\text{LnRhO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ )**

Скробот В.Н., Уголков В.Л., Кучаева С.К., Романов Д.П., Попова В.Ф., Гусаров В.В.

*Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург*

*E-mail: [skrobot@mail.ru](mailto:skrobot@mail.ru)*

Соединения с общей формулой  $\text{LnRhO}_3$  ( $\text{Ln}$  – редкоземельные элементы) имеют, по крайней мере, две важные области применения – катализ и электрохимия. Например,  $\text{LaRhO}_3$  является катализатором гидрогенизации монооксида углерода до метана, ацетальдегида и этанола [1]; электрохимическая ячейка, в которой в качестве катода использовали керамику из  $\text{LuRhO}_3$ , развивает достаточную мощность для фотоэлектролиза воды солнечным светом без приложения внешнего потенциала [2]. Кроме того, как и стехиометрические оксиды  $\text{LnRhO}_3$ , фазы переменного состава типа  $\text{LnM}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  ( $\text{M}$  - 3d элементы) имеют перовскитоподобные кристаллические структуры и обладают большим разнообразием каталитических свойств. В частности,  $\text{LaMn}_{0,976}\text{Rh}_{0,024}\text{O}_{3,15}$  - высокоактивный катализатор одновременно трёх реакций в смеси  $\text{NO} + \text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6$ , при этом происходит восстановление  $\text{NO}$ , тогда как два других компонента смеси окисляются [3]. Некоторые соединения типа  $\text{LnM}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  проявляют практически важные магнитные и электронные свойства:  $\text{LaNi}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{O}_3$  в интервале температур 40-300 К является полупроводником, обнаруживая парамагнетизм Паули [4], тогда как  $\text{LaMn}_{0,5}\text{Rh}_{0,5}\text{O}_3$  сочетает свойства полупроводника и ферромагнетика [5].

Обычно смешанные оксиды  $\text{LnRhO}_3$  и  $\text{LnM}_{1-x}\text{Rh}_x\text{O}_3$  получают твёрдофазным синтезом, что имеет существенные ограничения при их использовании в качестве катализаторов, поскольку синтезированные таким образом порошки недостаточно гомогенны, а размеры зёрен порошков слишком велики для эффективного проведения процесса катализа. Физико-химические свойства указанных оксидов мало изучены.

В настоящей работе ортородиты редкоземельных элементов иттриевой подгруппы, состава  $\text{LnRhO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) получены как методом твердофазного синтеза, так и методом совместного осаждения гидроксидов (СОГ). Используя рентгенофазовый анализ, комплексный термический и химический анализы, а также ИК-спектроскопию и электронную микроскопию, изучены основные физико-химические процессы, происходящие при нагревании на воздухе до температуры 1500 °С совместно осаждённых гидроксидов соответствующих редкоземельных металлов и родия, а также эквимольных смесей  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , смесей  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  и

мелкодисперсного металлического родия. Определены оптимальные условия для каждого из вышеназванных методов синтеза  $\text{LnRhO}_3$ . В частности, установлено, что метод СОГ позволяет уже при температурах 850-950 °С получить однофазные оксиды  $\text{LnRhO}_3$ , тогда как при твёрдофазном синтезе требуются специальные условия и температуры на 200-500 °С больше. Длительность термообработки при использовании метода СОГ составляет всего 3-5 часов, а твёрдофазный синтез требует многоступенчатой термообработки в течение нескольких десятков часов. Для оксидов  $\text{LnRhO}_3$ , полученных методом СОГ, химический состав лучше согласуется с теоретическим, чем в случае твёрдофазного синтеза. Ещё одно важное преимущество метода СОГ – возможность получать весьма мелкодисперсные порошки  $\text{LnRhO}_3$ , что чрезвычайно важно при их использовании в качестве катализаторов.

Методом СОГ получены наноразмерные и микронные порошки оксидов состава  $\text{LnRhO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ). Размер зёрен этих порошков варьировался от 20 до 1000 нм в зависимости от условий соосаждения гидроксидов и их последующей термообработки. Наибольшее влияние на величину зёрен порошков оказывали следующие факторы: химическая природа исходных реагентов, скорость соосаждения, величина рН и амплитуда изменения рН во время соосаждения, а также температура и длительность термообработки СОГ.

Подтверждено, что все оксиды  $\text{LnRhO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) кристаллизуются в структуре орторомбически искаженного перовскита типа  $\text{GdFeO}_3$ . Эти смешанные оксиды однотипно и обратимо термически диссоциируют по уравнению:  $\text{LnRhO}_3 = 1/2 \text{Ln}_2\text{O}_3 + \text{Rh} + 3/4 \text{O}_2$ . Термическая стабильность перовскитов  $\text{LnRhO}_3$  зависит от природы лантаноида. При уменьшении ионного радиуса  $\text{Ln}^{+3}$  от 1,06 Å для  $\text{Gd}^{+3}$  до 0,97 Å для  $\text{Lu}^{+3}$  фактор толерантности этих перовскитов уменьшается от величины  $t = 0,84$  для  $\text{GdRhO}_3$  до  $t = 0,81$  для  $\text{LuRhO}_3$ . При этом уменьшается термическая устойчивость соединений в ряду  $\text{LnRhO}_3$  от 1370 °С для  $\text{GdRhO}_3$  до 1275 °С для  $\text{LuRhO}_3$ . Все оксиды  $\text{LnRhO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ ) не растворимы в воде, минеральных кислотах и щелочах, а также в обычных органических растворителях.

#### Литература

1. Watson P.R., Somorjai G.A. // J. Catal. 1982. V. 74. N 2. P. 282.
2. Jarret H.S., Sleight A.W., Kung H.H., Gillson J.L. // J. Appl. Phys. 1980. V. 51. N 7. P. 3916.
3. Guilhaume N., Primet M. // J. Catal. 1997. V. 165. N 2. P. 197.
4. Schinzer C. // J. Alloys Compounds. 1999. V. 288. N 1-2. P. 65.
5. Schinzer C. // J. Phys. Chem. Solids. 2000. V. 61. N 10. P. 1543.

## ТЕТРААНТРАХИНОНОПОРФИРАЗИНЫ КОБАЛЬТА – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕРООЧИСТКИ

Соколова В.В., Шикова Т.Г., Борисов А.В., Корженевский А.Б.<sup>1</sup>,

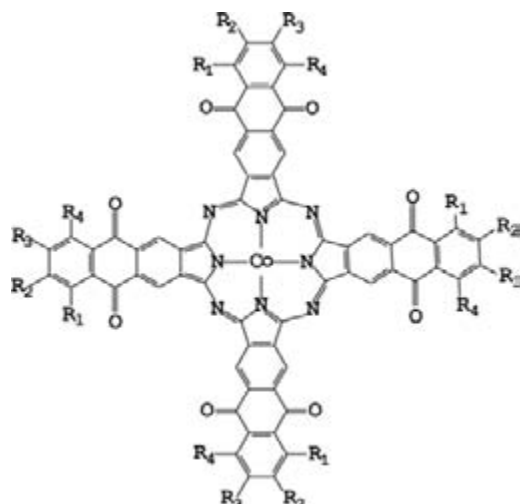
Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Койфман О.И.<sup>1</sup>

*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново*

<sup>1</sup>*Институт химии растворов РАН, Иваново*

*E-mail: [kobuko@isuct.ru](mailto:kobuko@isuct.ru)*

Водорастворимые кобальтовые комплексы тетрапиррольных макрогетероциклов представляют интерес для создания эффективных катализаторов десульфурации углеводородного сырья окислением сернистых соединений молекулярным кислородом.



- I.  $R_1 = R_3 = R_4 = H, R_2 = SO_3H$ ;  
 II.  $R_1 = R_3 = R_4 = H, R_2 = PhSO_3H$   
 III.  $R_3 = H, R_1 = R_4 = OH, R_2 = SO_3H$   
 IV.  $R_2 = R_3 = H, R_1 = R_4 = OH$ ;  
 V.  $R_1 = R_3 = R_4 = H, R_2 = OH$ ;  
 VI.  $R_1 = R_4 = H, R_2 = R_3 = COOH$ ;

Исследования проводили в замкнутой системе, скорость реакции измеряли волюмометрически (точность измерений  $\pm 0,05$  мл) [2].

Нами установлено, что исследованные соединения проявляют в данной реакции высокую каталитическую активность, превышающую таковую TSPcCo,  $k_v = 37 \times 10^3 \text{ л}^2/(\text{с моль}^2)$ . Изменение структуры периферии лиганда (природы  $R_1, R_2, R_3,$  и  $R_4$ ) существенно влияет на каталитические свойства комплексов, что открывает эффективные пути управления скоростью и селективностью катализируемых порфиринами кобальта процессов.

В работе исследовано влияние характера периферии лиганда тетрааренопорфирина кобальта, строение которого представлено на рисунке, на его каталитическую активность в модельной реакции окисления цистеина молекулярным кислородом.

Металлокомплексы (I – VI) были получены темплатным синтезом из соответствующих замещенных антрахинон-2,3-дикарбоновых кислот и соли кобальта [1].

Учитывая результаты ранее проведенных исследований по каталитическому окислению цистеина в присутствии тетрасульфопталоцианина кобальта (TSPcCo), были выбраны условия проведения реакции: pH реакционной смеси 12, концентрация цистеина 1 %<sub>мас.</sub>

Скорость реакции хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка, как по субстрату, так и по катализатору и кислороду.

В то же время для некоторых металлокомплексов, например, для соединения II, выявлена аномальная зависимость скорости каталитического процесса от температуры.

T, °C	C <sub>кат</sub> × 10 <sup>5</sup> , моль/л	k <sub>эфф.</sub> , час <sup>-1</sup>	Порядок реакции по катализатору	k <sub>v</sub> × 10 <sup>-3</sup> , л <sup>2</sup> /(с × моль <sup>2</sup> )
17	1,131	14,030	0,9	332
	1,697	26,686		
	4,808	58,508		
25	1,100	10,879	1,0	268
	2,300	21,862		
	4,526	40,158		
30	1,414	8,458	1,2	201
	3,111	23,996		
	4,526	34,816		
40	1,980	4,258	1,1	61
	4,526	9,609		
	7,357	17,555		

Представленные в таблице данные показывают, что для этого комплекса с ростом температуры наблюдается уменьшение истинной константы скорости.

Согласно современным представлениям [3], окисление тиолов кислородом в присутствии макроциклических комплексов может быть описано следующей схемой:



в которой лимитирующей скоростью процесса стадией является взаимодействие молекулы O<sub>2</sub> с аддуктом катализатора с анионом тиола (2).

Наблюдаемая аномалия, вероятно, может объясняться значительной отрицательной энтальпией координации аниона цистеина ионом кобальта (ΔH<sub>S</sub>), и как следствие сдвигом равновесия (1) с ростом температуры влево, что приводит к замедлению лимитирующей скоростью процесса в целом реакции.

В свою очередь, величина ΔH<sub>S</sub>, по-видимому, связана с ассоциативной устойчивостью лиофилизированных тетрааренопорфиразинов в растворе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ 03-03-96472.*

#### Литература

1. Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. Тезисы докладов IX Международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”, Плес, 28.06.–2.07.2004 г., С. 319.
2. Корженевский А.Б., Шикова Т.Г., Койфман О.И., Быкова В.В. Ж. общей химии, 2003, Т. 73, вып. 8, С. 1390 – 1393.
3. Борисенкова С.А.//Нефтехимия. 1991. № 3. С. 391 – 407.

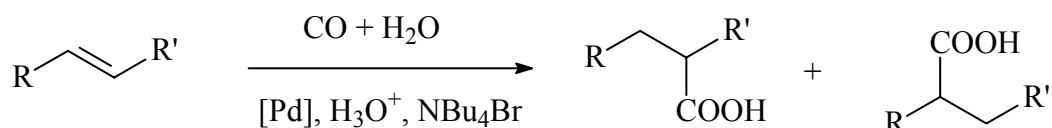
Степин Н.Н., Елисеев О.Л., Бондаренко Т.Н., Лapidус А.Л.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

*E-mail: oleg@ioc.ac.ru*

Проведение каталитических реакций в двухфазных системах позволяет решить одну из важнейших проблем гомогенного катализа — выделение и повторное использование катализатора. При этом необходимо, чтобы катализатор был растворен в одной фазе, а продукты реакции в другой. В качестве каталитической фазы предложено использовать воду [1], перфторированные углеводороды [2], сверхкритический CO<sub>2</sub> [3]. В последнее время интерес привлекают ионные жидкости (ИЖ), которые, в отличие от вышеупомянутых растворителей, не требуют использования специальных лигандов. ИЖ обладают рядом преимуществ и перед традиционными растворителями: они практически нелетучи, хорошо растворяют многие соли и комплексы металлов, допускают «тонкую настройку» физических и химических свойств подбором заместителей в молекуле [4, 5].

Мы систематически изучили Pd-катализируемую реакцию карбоксилирования олефинов в расплаве тетрабутиламмонийбромида:

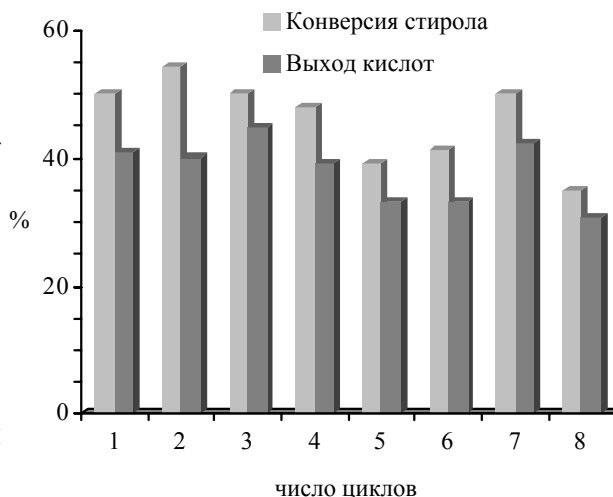


R = Alk, Ph; R' = Alk', H

Найдены оптимальные условия получения кислот в присутствии каталитической системы PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-TsOH — 2.0 МПа, 110 °С. После экстракции кислот эфиром катализатор остается в фазе ИЖ и может быть использован повторно (Рис. 1).

Мы обнаружили, что в среде NBu<sub>4</sub>Br каталитически активны несодержащие фосфиновых лигандов Pd катализаторы. Так, в качестве катализатора может быть использован ацетат палладия (табл). Более того, «безлигандный» палладий в условиях реакции оказался более активен (Рис. 2).

Рис. 1. Многократное использование катализатора PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-TsOH в двухфазной системе NBu<sub>4</sub>Br/гептан. P 2.0 МПа, T 110 °С.



Карбоксилирование олефинов в системе Pd(OAc)<sub>2</sub> / NBu<sub>4</sub>Br. P 2.0 МПа, T 110°C.

Олефин	Конверсия %	Выход кислот, %		
		линейная	α-метилзамещенная	всего кислот
Гептен-1	100	41.8	40.0	91.1
Октен-1	100	42.2	38.2	88.4
Октен-2	86.2	14.9	42.9	81.9
Тетрадецен-7	61.8	–	55.9*	57.2
Стирол**	93.5	41.0	42.0	83.0

\*\* α-гексилнонановая кислота \*\* В системе NBu<sub>4</sub>Br / гептан

По-видимому, определенную роль в механизме реакции играет природа аниона ИЖ. Так, при проведении реакции в смесях NBu<sub>4</sub>Br–NBu<sub>4</sub>Cl и NBu<sub>4</sub>Br–NBu<sub>4</sub>I различного состава, конверсия олефина и выход кислот были тем ниже, чем выше содержание хлорид или иодид-иона (Рис. 3).

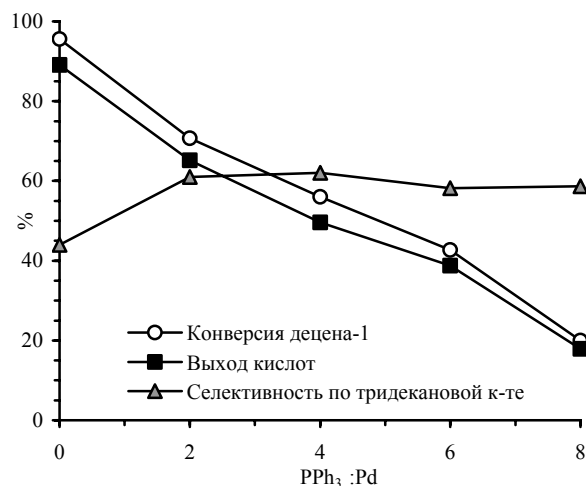
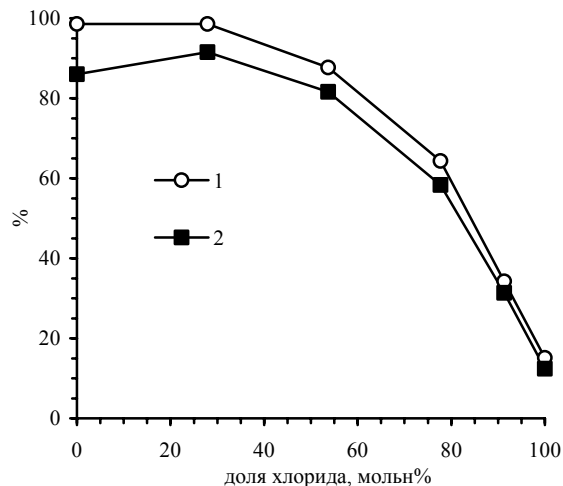
Рис. 2. Карбоксилирование додецена-1 в присутствии Pd(OAc)<sub>2</sub> + nPPh<sub>3</sub>

Рис. 3. Влияние хлорид-иона на активность конверсию децена (1) и выход кислот (2)



## Литература

1. В. Cornils, E. Wiebus, *CHEMTECH*, 1995, 25, 33.
2. I.T. Horvath, J. Rabai, *Science* 1994, 266, 72.
3. P.G.Jessop, T. Ikariya, R. Noyori, *Chem.Rev.* 1999, 99, 2071.
4. С.М. Gordon, *Applied Catalysis A: General* 2001, 222, 101.
5. Н. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2002, 182–183, 419.

**ПРОТОЧНЫЙ МЕМБРАНЫЙ МОДУЛЬ С ТАНГЕНЦИАЛЬНО –  
РАДИАЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ ЖИДКОСТИ**

Тарасов А.В., Федотов Ю.А., Лепешин С.А., Ильин М.И.<sup>1</sup>, Яманов Ю.И.<sup>1</sup>

*ООО НПП «Технофильтр», Владимир*

<sup>1</sup>*ООО ИЦ «Полимерсервис», Владимир*

*E-mail: [technofilter@mail.ru](mailto:technofilter@mail.ru)*

Мембранный фильтрующий модуль (МФМ) предназначен для проведения непрерывных процессов тангенциальной микро- и ультрафильтрации и может быть использован в пищевой, микробиологической и других отраслях промышленности (патент RU 2194566 С1). Конструкция лабораторного модуля состоит из двух тарелок, между которыми зажимается мембрана с подложкой. Конструкция промышленного модуля состоит из пакета тарелок (10 ÷ 50 шт.) и зажатых между ними мембран с помощью стягивающих плит.

Разделяемая жидкость в напорной части модуля движется по концентрическим каналам, соединенным между собой последовательно переточными радиальными каналами. Поток жидкости многократно изменяет направление движения, причем при выходе из одного переточного канала он делится на два потока, а при входе в следующий два потока объединяются в один. Такая организация потоков жидкости позволяет интенсифицировать процесс массопереноса в пограничном слое мембраны и иметь минимальную толщину слоя осадка на поверхности мембраны. Течение жидкости в каналах приближается к режиму вытеснения.

Конструкция модуля позволяет реализовать высокие линейные скорости жидкости над мембраной при минимальном ее расходе. При необходимости возможно проводить процесс фильтрации за один проход раствора через модуль.

**Технические характеристики МФМ из расчета на одну тарелку**

Диаметр диска мембраны	142 мм
Поверхность фильтрации	100 см <sup>2</sup>
Объем каналов над мембраной	8 см
Пропускная способность	5 ÷ 30 л/ч
Рабочее давление	0,1 ÷ 0,5 МПа

## НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН

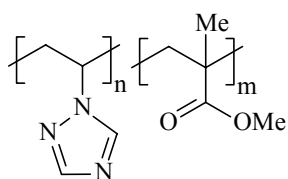
Трофимов Б.А., Мячина Г.Ф., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П.<sup>1</sup>, Могнонов Д.М.

*Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск*

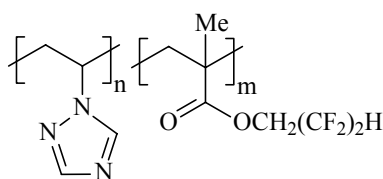
<sup>1</sup>*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*

*E-mail: [tba@irioch.irk.ru](mailto:tba@irioch.irk.ru)*

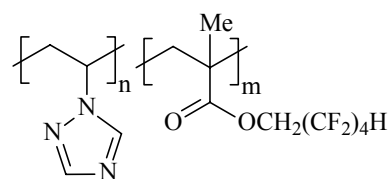
С целью создания эффективных протонпроводящих полимерных мембран для использования в низко- и среднетемпературных топливных (водородных и метанольных) элементах разработаны удобные подходы к синтезу новых функционализированных сополимеров, а также оптимизированы методы получения композитных материалов на их основе. В результате были получены и исследованы сополимеры 1-винил-1,2,4-триазола с метилметакрилатом (I) и фторалкилметакрилатами (II, III).



I



II



III

Сополимеры I-III, а также их композиты с поливинилбутиралем образуют качественные эластичные пленки, термостабильные до 160-350 °С, ионная проводимость которых возрастает после допирования ортофосфорной кислотой до 10<sup>-2</sup> См/см. С повышением концентрации допанта (до 13 М) и температуры образца (до 150-160 °С) наблюдается увеличение степени допирования и удельной проводимости. Наряду с этим, пленки обладают прочностью при разрыве (3-9)·10<sup>7</sup> Н/м<sup>2</sup> и относительным удлинением 6-21 %, что свидетельствует о перспективности использования синтезированных сополимеров для разработки мембран современных топливных элементов.



**СД-I-42**

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ  
ЦИРКОНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ СКЕЛЕТНОЙ  
ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ**

Шмачкова В.П., Коцаренко Н.С., Канажевский В.В., В.В. Кочубей Д.И.

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

*E-mail: [vera@catalysis.ru](mailto:vera@catalysis.ru)*

Промышленному применению гетерогенных катализаторов, обеспечивающих экологически чистые условия проведения процесса скелетной изомеризации легких алканов, препятствует их быстрая дезактивация. Для разработки высокоэффективных промышленных катализаторов необходимо понимание механизма их действия и дезактивации, что невозможно без знания строения активного компонента этих катализаторов - сульфатированных оксидов циркония, образующихся в приповерхностных слоях оксида циркония тетрагональной модификации. Исследование их строения многими физическими методами затруднено из-за влияния объемной составляющей оксида циркония. Возможным путем решения этой проблемы является изучение модельных нанесенных катализаторов, в которых на поверхности оксидного нециркониевого носителя сформированы наночастицы сульфатированного оксида циркония. Исходя из их размера, можно рассматривать все образующие их атомы как поверхностные. Это позволяет относить полученную различными физическими методами информацию к поверхности и делать заключение о составе и строении активного компонента этих катализаторов.

Задачей данной работы явилась разработка способов приготовления наночастиц сульфатированного оксида циркония на поверхности носителя и регулирования их размера.

В ходе исследования были определены подходы к конструированию этих катализаторов: сформулированы требования к носителю, выбран способ нанесения активного компонента и его закрепления на поверхности в виде однородных наночастиц. Выявлены основные факторы, оказывающие влияние на формирование наночастиц: природа носителя, способ нанесения и условия термообработки. Синтезированы модельные катализаторы, в которых в качестве носителя использованы индивидуальные и фосфатированные оксиды титана и алюминия. В полученных образцах размер частиц

сульфатированного оксида циркония составлял 1 - 200 нм. Структура, морфология и размеры поверхностных частиц охарактеризованы методами HREM и EXAFS.

В результате исследования выбран оптимальный носитель и разработаны способы регулирования свойств и размеров наночастиц сульфатированного оксида циркония.

Работа поддержана грантом РФФИ № 05-03-32326

**ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ «БЕЗЛИГАНДНЫХ» ПАЛЛАДИЕВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ХЕКА С БРОМ - И ХЛОРАРИЛАМИ**

Шмидт А.Ф., Смирнов В.В.

*Иркутский государственный университет, Иркутск*

*E-mail: [aschmidt@chem.isu.ru](mailto:aschmidt@chem.isu.ru)*

Основной причиной невысокой активности традиционных каталитических систем в реакции Хека с арилбромидами и арилхлоридами (I) является их низкая реакционная способность в стадии окислительного присоединения к комплексам Pd(0). Это приводит к выводу катализатора из основного каталитического цикла в результате развития конкурирующего с ним процесса агрегации Pd(0) (Схема). Учитывая то, что агрегация имеет более высокий частный порядок по Pd(0), чем стадия окислительного присоединения, можно ожидать, что уменьшение концентрации катализатора будет способствовать, по меньшей мере, росту частоты оборотов каталитического цикла, что и наблюдалось ранее для реакции Хека с арилиодидами.

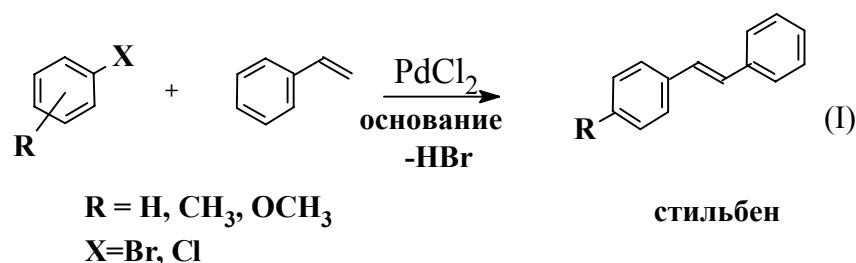
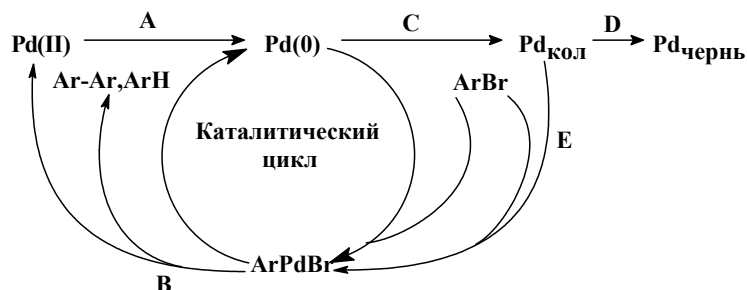


Схема основных превращений катализатора вне каталитического цикла



Однако, для реакции (I) в присутствии нескольких каталитических систем на основе доступного PdCl<sub>2</sub> наблюдался не только рост частоты оборотов катализатора, но и увеличение абсолютного значения скорости реакции [1]. Экспериментальные данные,

представленные в другой работе [2], позволяют заключить, что каталитическая система на основе  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  также обладает аналогичным эффектом.

С другой стороны, нами обнаружено, что увеличение концентрации арилбромидов ведет к росту каталитической активности, благодаря уменьшению скорости агрегации и повышению эффективности повторного растворения агрегированного палладия с образованием каталитически активных комплексов в растворе [3]. При этом применение избытка арилирующего агента не приводило к росту скоростей побочных реакций восстановления  $\text{ArBr}$  и выходы  $\text{ArH}$  и  $\text{Ar-Ar}$  не превышали обычного для реакции Хека с арилиодидами значения (5-7 %).

Можно предположить, что одновременное снижение концентрации палладия и увеличение концентрации арилирующего реагента приведет к дальнейшему росту каталитической активности. Это было подтверждено экспериментально. Использование каталитической системы  $\text{Pd}(\text{Acac})_2 + \text{HCOONa} + \text{NaOAc}$ , содержащей всего 0,0016 мол. % палладия (в расчете на стирол), в реакции арилирования стирола при шестикратном избытке  $\text{ArBr}$  позволяло достигать  $\text{TON}=12500$  всего за 1 час при  $140^\circ\text{C}$ . Применение аналогичного подхода дало эффект и в реакции с еще менее реакционноспособным хлорбензолом. В присутствии каталитической системы  $\text{PdCl}_2 + \text{HCOONa} + \text{Ca}(\text{OH})_2$ , содержащей 0,1 мол. % палладия и 4-х кратный избыток  $\text{PhCl}$  при  $140^\circ\text{C}$  за 17 часов был достигнут  $\text{TON}=750$ . Таким образом, впервые проведено количественное превращение арилбромидов и арилхлоридов в реакции Хека в присутствии каталитической системы, не содержащей добавок лигандов.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект N 05-03-32222).*

#### Литература

1. A.F. Schmidt, V.V. Smirnov, Russian-American Seminar "Advances in the Understanding and Application of Catalysts" Novosibirsk, 28-30 May, 2003, 114.
2. A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, Org.Lett., 2003, 5, 3285.
3. A. F. Schmidt, V. V. Smirnov, J. Mol. Catal. A: Chem., 2003, 203, 75.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
КИСЛОРОДНОГО ТРАНСПОРТА В SrFeO<sub>γ</sub>**

Юрьева Э.И., Леонидов И.А., Кожевников В.Л., Ивановский А.Л.

*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

*E-mail: [yuryeva@ihim.uran.ru](mailto:yuryeva@ihim.uran.ru)*

Нестехиометрический феррит стронция SrFeO<sub>3-δ</sub> со структурой кубического перовскита является смешанным кислородно-электронным проводником, представляющим интерес для создания на его основе кислородных мембран [1-2]. При содержании кислорода с δ=0.5 структура становится орторомбической с упорядоченными кислородными вакансиями [3]. Причиной довольно высокой кислород-ионной проводимости (10<sup>-1</sup>См/см) в SrFeO<sub>2.5</sub> в интервале 750 – 950 °С является разупорядочение структуры, когда в слоях октаэдров появляются анионные вакансии, а в слоях тетраэдров – “междоузельные” ионы кислорода [4]. Несмотря на большой объем экспериментального материала, изучение влияния температуры и содержания кислорода на подвижность ионов кислорода в SrFeO<sub>3</sub> требует проведения дополнительных теоретических исследований, позволяющих выявить микроскопическую природу данного явления.

В настоящем сообщении представлены результаты квантово-химических расчетов фрагментов структуры кубического перовскита SrFeO<sub>3</sub> и предельно восстановленного феррита стронция SrFeO<sub>2.5</sub>. Расчеты проводились неэмпирическим кластерным Х<sub>α</sub> методом дискретного варьирования [5]. Эффекты переноса зарядовой плотности устанавливались по предложенному ранее параметру - приведенной энергии связи [6]. Вычислялись параметры электронной энергетической структуры, химической связи, электронно-ядерных сверхтонких взаимодействий. На основе полученных закономерностей сделаны выводы о степенях окисления атомов железа, преимущественных траекториях движения ионов кислорода.

Для кубической фазы показано, что в SrFeO<sub>3</sub> реализуется динамический эффект Яна-Теллера с преобразованием пар центров {[Fe(1)<sup>4+</sup>O<sub>6</sub>]<sup>8-</sup>, [Fe(2)<sup>4+</sup>O<sub>6</sub>]<sup>8-</sup>} в пары {[Fe(1)<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>]<sup>9-</sup>, [Fe(2)<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>]<sup>7-</sup>} и {[Fe(1)<sup>5+</sup>O<sub>6</sub>]<sup>7-</sup>, [Fe(2)<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>]<sup>9-</sup>}. Для большинства кластеров связывающее взаимодействие Fe3d-O2p-AO является основным. В кластере [Fe<sup>3+</sup>O<sub>6</sub>]<sup>9-</sup> основными являются Fe4s-O2p-AO антисвязывающие взаимодействия, определяющие

отталкивающий характер межатомной Fe-O связи. Удаление одного иона кислорода из кластера  $[\text{Fe}(1)^{3+}\text{O}_6]^{9-}$  и образование нового кластера  $[\text{Fe}(1)^{3+}\text{O}_5]^{7-}$  происходит с уменьшением приведенной энергии связи от 0.6490 эВ до 0.6298 эВ. При преобразовании кластера  $[\text{Fe}(2)^{5+}\text{O}_6]^{7-}$  в кластер  $[\text{Fe}(2)^{5+}\text{O}_5]^{5-}$  приведенная энергия связи уменьшается лишь незначительно – от 0.5384 эВ до 0.5357 эВ. Из представленных результатов следует, что в кубическом феррите стронция процесс миграции ионов кислорода идет преимущественно через центры  $[\text{Fe}(1)^{3+}\text{O}_6]^{9-}$ . Наличие динамического эффекта Яна-Теллера позволяет предположить, что постоянная смена зарядовых состояний  $\{\text{Fe}(1)^{3+}, \text{Fe}(2)^{5+}\}$  на  $\{\text{Fe}(1)^{5+}, \text{Fe}(2)^{3+}\}$  обуславливает отсутствие в кубическом феррите стронция упорядоченных направлений кислородных вакансий.

В феррите  $\text{SrFeO}_{2.5}$  со структурой браунмиллерита атомы железа могут быть локализованы в двух неэквивалентных позициях:  $[\text{Fe}^m(1)\text{O}_6]^{m-12}$  и  $[\text{Fe}^n(2)\text{O}_4]^{n-8}$ , где заряды ионов железа (m, n) могут принимать значения 2+, 3+ и 4+. Значения приведенной энергии связи для кластеров с зарядами ионов железа (m, n) = (3+, 3+) и (4+, 2+) отличаются незначительно 0.5384 и 0.5444 эВ, тогда как для пары атомов с (m,n)=(2+,4+) данный параметр значительно ниже (0.5156 эВ). Полученные результаты и данные [4] позволяют оставить в качестве наиболее вероятных только заряды (m,n)=(3+,3+). Перескок одного иона кислорода из кластера  $[\text{Fe}(1)^{3+}\text{O}_6]^{9-}$  обуславливает образование нового кластера  $[\text{Fe}(1)^{3+}\text{O}_5]^{7-}$  с уменьшением величины приведенной энергии связи от 0.5911 эВ до 0.5624 эВ. Последующая локализация иона  $\text{O}^{2-}$  в кластере  $[\text{Fe}(2)^{3+}\text{O}_4]^{5-}$  приводит к образованию фрагмента  $[\text{Fe}(2)^{3+}\text{O}_5]^{7-}$ , приведенная энергия связи которого увеличивается – от 0.4856 до 0.5261 эВ. Последнее выявляет явное различие центров Fe(1) и Fe(2): процесс движения ионов кислорода в структуре браунмиллерита феррита стронция осуществляется через кластеры  $[\text{Fe}(1)^{3+}\text{O}_6]^{9-}$ , тогда как центры  $[\text{Fe}(2)^{3+}\text{O}_4]^{5-}$  работают как ловушки подвижных ионов кислорода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы 4-1-К Президиума УрО РАН*

#### Литература

1. Takeda Y., Kanno K., Takada T., et al., *J. Solid State Chem.*, 1986, v.63, p.237-249.
2. Teraoka Y., Zhang H. M., Furukawa S., Yamazoe N., *Chem. Lett.* 1988, v. 7, p.1084-1089.
3. Harder M., Müller-Buschbaum H.K., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 1980, v. 464, p. 169-175.
4. Kozhevnikov V.L., Leonidov I.A., Patrakeev M.V., Mitberg E.B., Poppelmeier K.R., *J. Solid State Chem.*, 2000, v. 158, p. 320-326.
5. Averill F.V., Ellis D.E. // *J. Chem. Phys.*, 1977, v. 59, p. 6412.
6. Юрьева Э.И. // *Журнал структурной химии*, 2004, т. 45, № 2, С. 206-213.

**ВОЗМОЖНОСТИ ЛАЗЕРНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МЕТОДИКИ В  
ИЗУЧЕНИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦЕОЛИТОВ**

Яровой П.Н., Скорникова С.А., Елькина И.М.

*Ангарская государственная техническая академия, Ангарск*

*E-mail: zeolite@mail.ru*

В работе впервые приводятся данные по особенностям синтеза цеолита (BEA) и его люминесценции.

Цеолит бета (BEA) синтезирован в промышленных условиях гидротермальной кристаллизацией реакционной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{RX}-\text{H}_2\text{O}$  при температуре 130-140 °С в течение 6-8 суток.

В качестве сырьевых источников алюминия использовали алюминат натрия и бемит, а в качестве сырьевых источников кремния применяли силикагель, жидкое стекло и кремнезоль. В качестве органического компонента (RX) использовали бюромид тетраэтиламмония. Отработка технологии синтеза цеолита BEA проводилась в 50-литровом автоклаве с якорной мешалкой, обогрев реактора осуществляется паром. Изучалось влияние природы исходных реагентов, порядок их смешения, влияние перемешивания геля в ходе синтеза, возможность повторного использования отработанных маточных растворов, отрабатывались условия фильтрации и отмывки цеолита. Была изучена кинетика кристаллизации цеолита BEA в промышленном реакторе.

Для определения структуры и фазового состава полученных цеолитов использовали метод порошковой рентгенографии. Рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-3М ( $\text{Cu}-\text{K}_\alpha$ -излучение, Ni-фильтр) при непрерывном вращении кюветы с образцом. Скорость движения счетчика 1 град/мин, съемку дифрактограмм проводили в диапазоне углов  $2\theta = 5-80^\circ$ . Идентификацию соединений осуществляли по картотеке PDF [1].

Установлено, что синтезированные образцы обладают люминесценцией при возбуждении лазерным излучением (337 нм). На рисунке 1 приведены спектры для цеолита (BEA) с разным временем кристаллизации. Для всех образцов характерна полоса с максимумом при 400 нм, интенсивность которой увеличивается с

возрастанием времени кристаллизации. В таблице 1 представлены данные по кристалличности и люминесценции цеолита, которые свидетельствуют о корреляции этих величин. Структура центров свечения связана, видимо, с особенностями кристаллической решетки. В частности, люминесценция может быть обусловлена излучением автолокализованных экситонов. Ранее нами изучалась люминесценция различных форм цеолитов и показано, что она связана со свечением решетки [2].

Таблица 1

№	Длительность кристаллизации, час	Содержание кристалл. фазы цеолита ВЕА, %	Интенсивность J отн.ед. люминесценции
1	36	30.2	21
2	63	86.4	24
3	85	94.1	26
4	106	91.4	28
5	160	100	32

В природном цеолите также обнаружена люминесценция в синей области спектра (420 нм). Однако сведения о природе центров свечения отсутствуют. Для

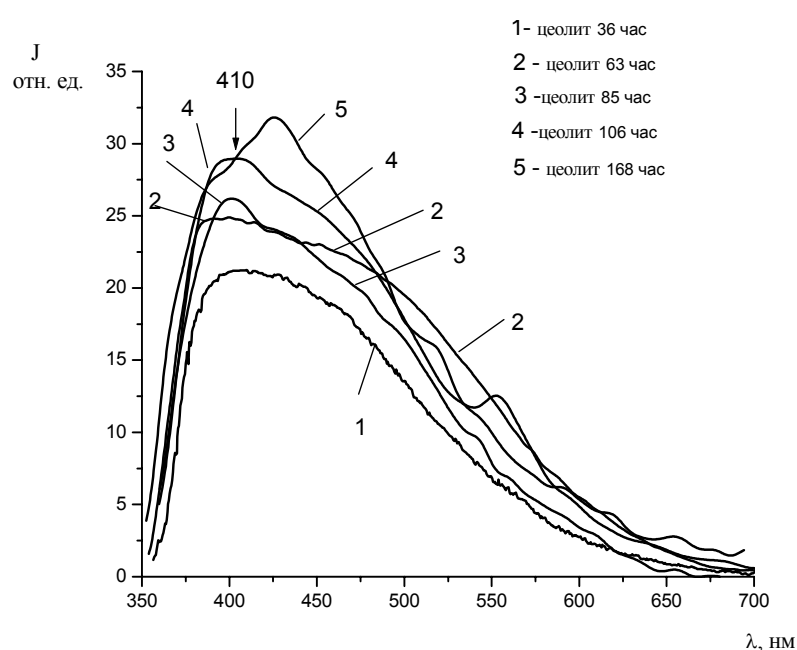


Рис. 1 Спектры люминесценции цеолита для разных времен кристаллизации

синтетических катализаторов нами показано, что в ряду катализаторов с цеолитами типа ВЕА — морденит — ZSM-5 интенсивность свечения и активность снижаются. Это может быть связано как с уменьшением удельной поверхности, так и изменением общей кислотности цеолитов.

Таким образом, лазерно-люминесцентная методика, чувствительная к поверхностным дефектам, позволяет получить

дополнительную интересную информацию о структурных изменениях решетки, в частности, ее кристалличности.

#### Литература:

1. Powder Diffraction File. Hanawalt Seach Manual. Inorganic Phases. Sets 1-42.1992.
2. Яровой П.Н., Овчинникова О.В., Скорникова С.А., Чистофорова Н.В. Люминесценция катализаторов при лазерном возбуждении, АГТА, 104 с, 2003



**ЛАЗЕРНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ И ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ**

Яровой П.Н., Чистофорова Н.В., Скорникова С.А., Елькина И.М.

*Ангарская государственная техническая академия, Ангарск*

*E-mail: [iyelkina@netman.ru](mailto:iyelkina@netman.ru); [ryabinak@mail.ru](mailto:ryabinak@mail.ru)*

Лазерно-люминесцентная методика изучения носителей и катализаторов, не умаляя достоинств других методов анализа веществ, обладает, как показали наши исследования [1], рядом других преимуществ: высокой чувствительностью к концентрациям собственных и примесных дефектов, экспрессностью в определении каталитической активности, способностью изучать слаболюминесцирующие среды, возможностью изучения навесок менее  $10^{-4}$  г. Эти особенности лазерной методики делают ее перспективной как в лабораторных условиях, так и в технологических процессах.

Нами исследована серия образцов носителей: оксидов титана, алюминия и цеолитов ( $\beta$ , морденит, ЦВМ) и катализаторов на их основе с нанесенными Pt, Co, Cr, Mo. Установлена корреляция между интенсивностью люминесценции в области 350÷800 нм и каталитической активностью. Спектры люминесценции зависят от типа кристаллической решетки, способа синтеза катализатора, концентраций примесных ионов металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и т.д.), термической обработки (прокалка, обжиг). Так, например, спектры люминесценции в кобальтосодержащих катализаторах на основе цеолита ZSM-12 существенно зависят от способа внесения CoO в образцы: пропитки из водных растворов нитрата, ацетата, хлорида или в процессе замеса и формования.

Изучалось влияние температуры прокалики на активность и люминесценцию образцов с разным содержанием кобальта (5, 10, 15, 20 %). Установлено, что при  $T_{\text{прок}}=450$  °С активность имеет максимум, а дальнейшее увеличение температуры приводит к ее уменьшению. Характер изменения интенсивности свечения носит противоположенный характер, что связано с перестройкой структуры центров люминесценции.

Таким образом, проведенная серия исследований дает основания считать, что лазерная методика имеет свои перспективы в изучении физико-химических свойств носителей и катализаторов на стадии синтеза и в процессе эксплуатации на производстве.

**Литература:**

1. Яровой П.Н., Овчинникова О.В., Скорникова С.А., Чистофорова Н.В. Люминесценция катализаторов при лазерном возбуждении, АГТА, 104 с, 2003

**ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НИЗКОПРОЦЕНТНЫХ Co-СОДЕРЖАЩИХ  
НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО**

Яцимирский В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина*

*E-mail: [olexludmil@ukr.net](mailto:olexludmil@ukr.net)*

Катализаторы на основе нанесенных 3d-металлов интересны для экологически важной реакции окисления СО. В частности, изучение каталитической активности системы Co-ZSM-5 показало [1], что наибольшую активность имеет цеолитный катализатор с содержанием металла 1,2 мас. %. В данной работе изучены особенности формирования активных центров кобальтсодержащих катализаторов (1,2 мас % Co) на носителях разной химической природы: Co-ZSM-5, Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co-SiO<sub>2</sub> и Co-ERI и их влияние на активность в окислении СО.

Катализаторы получали пропиткой носителей раствором Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Активность нанесенных систем в окислении СО изучали в реакционной смеси: 1 % СО+20 % O<sub>2</sub>+79 % He после формирования образцов в токе водорода при 300-350 °С в течение 3 час. Исследование образцов методом РФЭС проводили на спектрометре "Series 800 XPS" фирмы "Kratos Analytical", с использованием излучения AlK<sub>α1,2</sub> (hν = 1486,6 эВ). ТПВ исследование катализаторов осуществляли с хроматографическим контролем в проточной установке с использованием газовой смеси 10 % H<sub>2</sub>+90 % Ar при линейной скорости нагрева 10 °С/мин.

Эксперимент показал, что активность уменьшается в ряду: Co-ZSM-5 > Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Co-SiO<sub>2</sub> > Co-ERI. Методами РФЭС и ЭСДО установлено, что отличия в активности Co-содержащих катализаторов обусловлены разной локализацией катионов кобальта в нанесенных системах и характером их распределения в поверхностном слое. В соответствии с данными РФЭС активность нанесенных 1,2 % Co-систем изменяется симбатно увеличению содержания кислорода в составе поверхностных OH- групп (E<sub>св</sub> = 532,8 - 534,3 эВ) [2] и большей концентрации катионов кобальта в поверхностном слое носителя. Наибольшее содержание ионов кобальта ([Co]/[Al]) в поверхностном слое реализуется для системы Co/ZSM-5, а наименьшее – для Co/ERI. Помимо этого для наиболее активного образца Co/ZSM-5 характерно образование кластеров в

## СД-I-47

поверхностном слое; а Co/ERI содержит преимущественно изолированные катионы кобальта в каналах цеолитной матрицы [3].

Методом ТПВ-Н<sub>2</sub> выявлено наличие нескольких форм ионов кобальта ( $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$ -формы), которые благодаря разной подвижности окружающего их кислорода, имеют разную способность к восстановлению ( $T_{\alpha}^{\max} < 400$  °С,  $400$  °С  $< T_{\beta}^{\max} < 650$  °С,  $T_{\gamma}^{\max} > 650$  °С).

Таблица

Характеристики ТПВ-спектров систем 1,2 % Со-носитель

1,2 % Со-носитель	$T_{\alpha}^{\max}$ < 400 °С	$T_{\beta}^{\max}$ 400–650 °С	$T_{\gamma}^{\max}$ >650 °С	Содержание, %			$\frac{A_{\alpha}}{A_{\beta+\gamma}}$
				$\alpha$ -форма	$\beta$ -форма	$\gamma$ -форма	
Со/ZSM	240; 300; 355	530	650; 690	47	43	10	0,9
Со/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	240; 280	405; 495; 530	750	44	45	11	0,8
Со/SiO <sub>2</sub>	215; 290	420; 490	710; 750	26	42	32	0,4
Со/ERI	320	500-650	700-850	19	45	36	0,2

Оценка относительного содержания ионов кобальта в  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -формах показала, что чем больше относительное содержание ( $\alpha+\beta$ )-форм, которые имеют более высокую способность к восстановлению, по сравнению с содержанием  $\gamma$ -форм, тем выше активность систем Со-носитель, предварительно сформированных в токе водорода при температурах 300–350 °С. Таким образом, активными центрами Со-содержащих катализаторов с низким содержанием металла являются ионы кобальта Со<sub>Oh</sub>, которые имеют высокую способность к восстановлению в окружении внедренного кислорода в составе кластеров катионов кобальта на поверхности носителей; наибольшее количество таких центров содержится в Со/ZSM-5.

Литература

1. Яцимирский В.К., Олексенко Л.В., Луценко Л.В.//Укр.хим.журнал.-2003.-Т. 69, № 8.-С. 94-99.
2. Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел.-М.: Наука, 1983. – 296 с.
3. Cruz R.S., Mascarenhas A.J.S. and Andrade H.M.C.//Applied Catalysis B: Environmental.-1998.-18, № 3-4.-P. 223-231.

**Аликин Е. А., Зеленин В. И.**

*Уральский государственный технический университет (УГТУ-УПИ),*

*Екатеринбург, e-mail: [alikin@ru.ru](mailto:alikin@ru.ru)*

В состав многих видов гетерогенных катализаторов входит оксид циркония ( $ZrO_2$ ). Оксид обладает кислородной проводимостью, в связи с этим, он влияет на свойства каталитических композиций в реакциях с участием кислорода. Способность аккумулировать и мгновенно переносить в зону реакции достаточно большие объемы кислорода, может зависеть от пористой структуры и удельной поверхности. Важной характеристикой поверхности катализатора выступает ее термостабильность, поскольку катализаторы работают в широком температурном режиме.

В настоящем сообщении приведены исследования характера влияния различных условий синтеза на текстуру (пористую структуру) материала, термостабильность поверхности и каталитическую активность.

Из анализа литературы видно, что будущую структуру катализатора предопределяет стадия поликонденсации [1,2,3]. Поэтому, основное внимание при получении аморфного гидроксида было сосредоточено на процессе осаждения. Одновременно с этим изучалось влияние процесса замораживания и введение затравок на пористую структуру гидроксида и, в последующем, оксида циркония.

Основные результаты исследований таковы:

- 1 разделение процесса осаждения на этапы не оказывает существенного влияния на величину удельной поверхности, но позволяет получить более однородную текстуру;
- 2 введение в золь затравочных центров в виде сухой  $ZrO_2 \cdot nH_2O$  не приводит к изменению исходной текстуры, но в ходе спекания текстура становится неоднородной; затравка виде суспензии ( $ZrO_2 \cdot nH_2O$ , пропитанная  $NH_3 \cdot nH_2O$ ), ведет к снижению исходной удельной поверхности, однако в процессе спекания материал является более термостабильным, а текстура однородной;
- 3 заморозка не влияет на величину удельной поверхности;
- 4 процесс заморозки приводит к формированию более термостабильной текстуры гидроксида, так как в ходе прокаливания график распределения пор смещается незначительно, объем пор уменьшается незначительно.

## СД-I-48

Согласно теории, [3] аморфные гидроксиды образуются путем непрерывного роста неорганических полимерных соединений вплоть до достижения ими размеров, соответствующих коллоидным частицам. Образование осадков включает следующие стадии:

мономер  $\rightleftharpoons$  димер  $\rightleftharpoons$  полиядерный гидроксокомплекс (ПГК)  $\rightleftharpoons$  первичная частица (ПЧ)  $\Rightarrow$  неупорядоченные агрегаты ПЧ.

Таким образом, предполагается образование предельных комплексов, являющихся строительным материалом гидроксида циркония и предопределяющих свойства будущего оксида.

Одна из целей исследования - глубокое изучение процесса формирования структуры гидратированной двуокиси циркония. Информация о различных стадиях превращения полиядерных гидроксокомплексов циркония в структурные частицы позволит изменять будущие свойства оксида, например введением в момент формирования структуры геля различных добавок.

Исследования включают в себя изучение процесса перехода золя в гель: измерение оптической плотности системы в зависимости от рН, концентрации циркония; измерение рН в результате подкисления и подщелачивания золя циркония.

Основные результаты исследований таковы:

- 1 определены значения рН, при которых происходит образование полимерных частиц циркония, структура которых весьма стабильна;
- 2 при прохождении этой границы рН наблюдается нелинейное повышение оптической плотности системы, видимо это характеризует различный механизм образования структуры (изменение типа связывания частиц друг с другом).

С учетом обнаруженных особенностей устанавливаются оптимальные условия синтеза катализаторов.

Литература.

1. О.П. Криворучко, Р.А. Буянов, «Теоретические основы приготовления катализаторов и носителей из осажденных гидроксидов», Институт катализа СО АН СССР, 1984 г.
2. Х.Т. Рейнтен, «Образование, приготовление и свойства гидратированной двуокиси циркония», Отделение химической технологии, Технологический университет, Делфт, Голландия, 1973 г.
3. О.П. Криворучко, «Научные основы производства катализаторов», Новосибирск: Наука, 1982 г.
4. И.М. Колесников, К.П. Вендландт, Х. Мичке, «Кинетика старения золь и гелей цирконсиликатов»

## РАЗРАБОТКА ВЛАГОУДЕРЖИВАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЗЕЛЕНЕНИЯ ГОРОДСКИХ УЛИЦ, СКВЕРОВ И ПАРКОВ

Аликин В.Н., Будников В.И., Синкин В.В., Стрельников В.Н.

*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

*E-mail: [cheminst@mpm.ru](mailto:cheminst@mpm.ru)*

В городах Европы для эффективного озеленения городского ландшафта (улицы, скверы, парки), а также использования в агросекторе, широко используются полимерные материалы для увеличения влагоудерживающей способности почв. Влагоудерживающие материалы (ВУМ) способны сорбировать от 25 до 400 г воды на 1г собственного веса. Опыт их применения показал, что кроме увеличения влагоудерживающей способности почв также существенно улучшается естественная аэрация почв, происходит разрыхление почвы. ВУМ улучшают микробиологическую активность почвы, поглощают тяжелые металлы из почвы и минеральных удобрений. Применение ВУМ позволяет сократить расход воды в 3-5 раз при увеличении зеленой массы растений в 1,5-2 раза [1]. Растения не погибают в теплицах даже при отсутствии полива в течение 25 суток при температуре 20-25 °С [2].

Главным недостатком этих материалов является их относительно высокая стоимость. С целью снижения их себестоимости ранее [3, 4] была показана возможность получения высокоэффективных ВУМ, наполненных шламом биокатализатора. С целью дальнейшего снижения стоимости ВУМ и повышения его эффективности в данной работе исследована возможность получения ВУМ, наполненных древесными опилками и содержащих также микро- и макроэлементы, химически связанные с полимерной матрицей. Использование древесных опилок позволяет также частично решить проблему их утилизации на деревообрабатывающих предприятиях. Предметом исследований являлись сетчатые (трехмерные) композиции " ВУМ на основе акриловых мономеров + древесный наполнитель". Основа композиций: акриловые мономеры – акриламид и акрилат калия, сшивающий агент – комплекс солей металлов с акриловой кислотой, древесный наполнитель – опилки в виде порошка размером 1-5мм.

Изучено влияние условий полимеризации и соотношения мономеров и сшивающего агента различной природы на водопоглощающие свойства не наполненных акриловых ВУМ. Показано, что с учетом содержания золь-фракции наиболее оптимальным соотношением мономеров является "акриламид : акрилат калия : акриловая кислота = 38-42 : 52-58 : 4-6 вес. %". Определены условия проведения полимеризации, обеспечивающие наибольшую полноту реакции и минимально

## СД-II-1

допустимое содержание остаточных мономеров в полимере: температура -  $80 \pm 5$  °С, исходная концентрация мономеров в водном растворе – не менее 30 %.

Исследование водопоглощающих свойств наполненных порошкообразных ВУМ показали, что в сравнении с не наполненными материалами способность к поглощению воды снижается в 1,5-2,0 раза и практически не зависит от вида древесины. Однако, одним из главных свойств ВУМ является влагоотдача почв. С этой точки зрения наполненные ВУМ имеют явное преимущество в сравнении с не наполненными, несмотря на меньшее водопоглощение. Кинетические кривые водоотдачи представлены на рис.2. Процессы водоотдачи изучались на смесях супесчаной почвы с ВУМ (0,25 % от веса почвы) при температуре 20-22 °С при отсутствии движения воздуха.

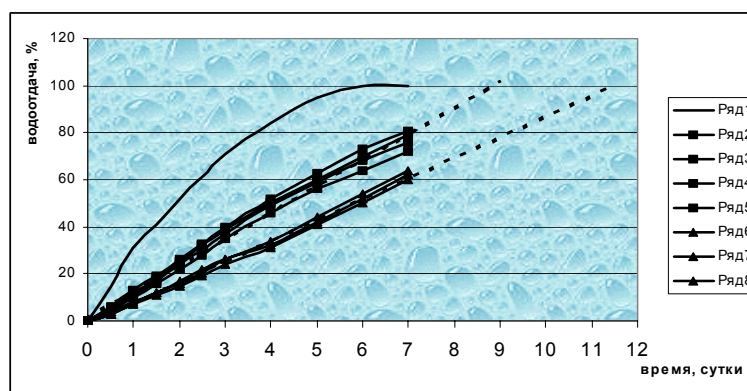


Рисунок 2. Кинетика водоотдачи супесчаной почвы с ВУМ (ряд 1– контрольный образец без ВУМ, ряды 2-5 – с не наполненными ВУМ, ряды 6-7 – с наполненными ВУМ, пунктиром показан прогноз достижения 100 % водоотдачи)

Результаты проведенных исследований применения ВУМ, наполненных древесными опилками, микроэлементами и минеральными удобрениями, показали их реальную эффективность на уровне лучших импортных дорогостоящих материалов, что дает основания рекомендовать разработанный ВУМ для озеленения земель городского ландшафта и применения их в сельском хозяйстве.

### Литература

1. Будников В.И., Синкин В.В. и др. Тез. Докл. II Уральская конференция "Наукоемкие полимеры и двойные технологии технической химии", с. 92., Пермь, 1997
2. Пискунов А.С., Будников В.И., Чунарев М.Л. Пермский аграрный вестник, вып. II, с. 13-14, Пермь, 1998.
3. Будников В.И., Сухинин В.С и др. Техника машиностроения, № 5, с. 115-117, 2001
4. Патент Российской Федерации № 2212450 Аликин В.Н., Будников В.И., Синкин В.В. и др. Дата приоритета 20.09.2003.

**ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ  
ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ ПРИ ТЕРМООКСИДЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ  
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Ахметханов Р.Р., Кляйн Р.<sup>1</sup>, Рехан М.<sup>1</sup>, Колесов С.В.

*Башкирский государственный университет, Уфа*

<sup>1</sup>*Институт технической и макромолекулярной химии, Дармштадт, Германия*

*E-mail: [Flura@ufacom.ru](mailto:Flura@ufacom.ru)*

В научной литературе имеется информация о способности элементарной серы ингибировать термоокислительный распад полиэтилена за счет разрушения гидропероксидов [1]. В этой связи представлялось целесообразным изучить закономерности стабилизирующего действия серы при термоокислительной деструкции поливинилхлорида.

Показано, что введение серы в поливинилхлорид приводит к снижению скорости термического распада полимера, при этом кинетические зависимости процесса дегидрохлорирования имеют линейный вид.

При термоокислительной деструкции ПВХ и, в особенности, пластифицированного полимера стабилизирующая эффективность серы значительно возрастает. Стабилизирующая эффективность серы при ингибировании термоокислительного распада ПВХ не уступает эффективности традиционных фенольных антиоксидантов – дифенилпропана и ионола.

Снижение скорости термоокислительного распада ПВХ наблюдается до значений, соответствующих скорости термической деструкции непластифицированного ПВХ. Очевидно, элементарная сера эффективно защищает пластификатор от окисления (стабилизатор-антиоксидант), который в свою очередь, за счет сольватационной стабилизации, повышает термостабильность полимера (известный эффект “эхо-стабилизации” ПВХ).

Изучено влияние элементарной и полимерной серы на процесс радикальной полимеризации винилхлорида (ВХ). Установлено, что введение серы в реакционную смесь приводит к ингибированию процесса радикальной полимеризации ВХ со значительным уменьшением конверсии мономера. Молекулярная масса синтезированного полимера в зависимости от концентрации серы составила 30000-90000. Введение элементарной серы на стадии синтеза ПВХ приводит к повышению термоокислительной устойчивости полимера.

**Литература**

1. Hawkins W.L., Sautter H. J. Polym. Sci. - 1963.- A1.- P. 3499.



**РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ В СИСТЕМЕ  
АЛИФАТИЧЕСКИЙ ПОЛИАМИД- ДИМЕТИЛАЦЕТАМИД- ХЛОРИД ЛИТИЯ**

Бильдюкевич А.В., Фенько Л.А.

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: [ufm@ifoch.bas-net.by](mailto:ufm@ifoch.bas-net.by)*

Растворение алифатических полиамидов, в частности, поликапроамида (ПКА) в ДМАА возможно только в присутствии LiCl и при повышенных температурах. При последующем понижении температуры в зависимости от состава тройной смеси однофазный раствор может сохраняться гомогенным при нормальных условиях, застудневать, а также в растворах могут протекать процессы кристаллизации (рисунок).

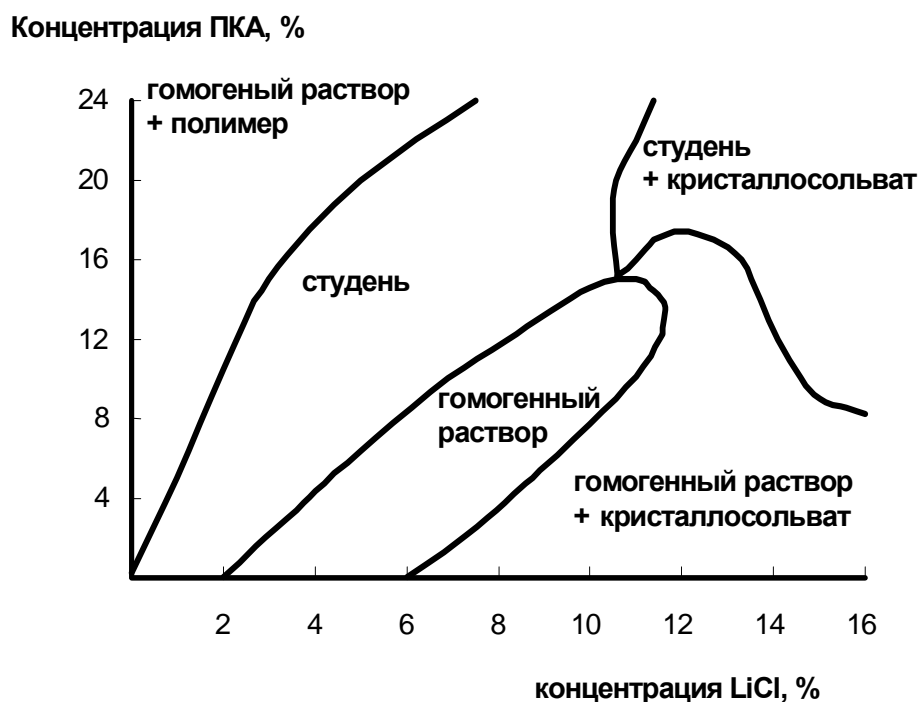


Рисунок. Фазовая диаграмма состояния системы ПКА – ДМАА – LiCl при нормальных условиях.

Область существования однофазных растворов при нормальных условиях ограничена как концентрацией хлорида лития, так и полиамида. При снижении концентрации хлорида лития прозрачный гомогенный раствор полиамида превращается в студень. Застудневание растворов сопровождается параллельным процессом кристаллизации полимера. На дифрактограмме студней четко фиксируется

кристаллическая составляющая полимера, отвечающая  $\alpha$ -форме ПА. При повышении концентрации хлорида лития в гомогенном растворе наблюдается рост кристаллов, элементный анализ которых показал, что их состав отвечает кристаллическому комплексу ДМАА с LiCl при стехиометрическом соотношении 1:1. В области с повышенной концентрацией ПКА и LiCl раствор оказывается пересыщенным как относительно полимера, так и относительно хлорида лития, и при охлаждении идет застудневание раствора, кристаллизация полимера и выделение кристаллосольвата ДМАА:LiCl.

На основании температурной зависимости показателя преломления и плотности разбавленных растворов ПКА в ДМАА установлено, что 2,5 % раствор хлорида лития в ДМАА при 20,3 °C является  $\theta$ -растворителем для ПКА. Рассчитаны основные гидродинамические параметры макромолекул в растворе.

Следует отметить, что вопреки сложившемуся в литературе мнению, мы не нашли указаний на факт выделения кристаллических комплексов ДМАА с хлоридом лития. Проведенные неэмпирические квантово-химические расчеты элементарных актов взаимодействия хлорида лития с ДМАА показали существование трех минимумов потенциальной энергии, соответствующих трем стабильным структурам:  $\text{Li}^+(\text{ДМАА})_4\text{Cl}^-$ ,  $\text{Li}^+\cdots\text{Cl}^- (\text{ДМАА})_3$ , и  $(\text{LiCl})_2(\text{ДМАА})_2$ . Расчеты взаимодействия модельного фрагмента ПКА с раствором хлорида лития в ДМАА позволили уточнить механизм растворения полиамидов в бикомпонентном растворителе.

На основании полученных данных построена объемная фазовая диаграмма системы ПКА-ДМАА-LiCl. Диаграмма является типичной для систем «полимер - бикомпонентный растворитель», для которых верхняя критическая температура смешения при постоянной концентрации полимера проходит через минимум при изменении содержания хлорида лития в ДМАА. Особенностью данной системы является сочетание аморфного и кристаллического равновесий при фазовом разделении растворов, осложняющееся кристаллизацией аддукта хлорида лития с растворителем.

В качестве иллюстрации практического использования новой растворяющей системы для алифатических полиамидов рассмотрен процесс получения микрофильтрационных мембран из ПКА, в частности, приведены основные закономерности формирования пористой структуры микрофильтрационных мембран, а также рассмотрены способы их поверхностной модификации гидрофилизирующими агентами.

**ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕСС  
ВЗАИМОРАСТВОРЕНИЯ ГОМО - И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ  
НОНИЛАКРИЛАТА В ИСХОДНЫХ МОНОМЕРАХ**

Ганина Л.В., Рощупкин В.П., Смирнов В.С., Михайлов Ю.М.

*Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская обл.*

*E-mail: [smvs@icp.ac.ru](mailto:smvs@icp.ac.ru)*

Радикальная сополимеризация акрилатов с мономерами, содержащими карбоксильные и амидные группы, способными к межмолекулярному взаимодействию, широко используется для управления структурой и свойствами образующихся сополимеров. Целью настоящей работы явилось исследование влияния типа межмолекулярных взаимодействий на процесс формирования зоны взаиморастворения в системах мономеры: нонилакрилат, акриламид, акриловая кислота — формирующиеся сополимеры различного состава и гомополимеры на основе этих мономеров.

Исследования процесса взаиморастворения выполнены в интервале температур 20–130 °С при помощи интерференционного микрометода. Для всех изученных систем определены коэффициенты взаимодиффузии. Для ограниченно совместимых систем построены диаграммы фазового состояния.

Методом ИК-спектроскопии определен характер межмолекулярных взаимодействий. В частности, исследованы распределение водородных связей по типам и уровень дисперсионных взаимодействий боковых заместителей в гомо- и сополимерах нонилакрилата с акриловой кислотой (акриламидом) в зависимости от состава и температуры. Показано, что увеличение содержания функциональных групп (амидных и карбоксильных) в сополимерах, способных к специфическим взаимодействиям, существенно повышает время установления фазового равновесия. Установлено, что в гомополимере полинонилакрилата и сополимерах с пониженным содержанием функциональных групп преобладает роль дисперсионных взаимодействий длинного алкильного заместителя нонилакрилата по сравнению с водородными связями, присущими сополимерам с повышенным содержанием функциональных групп. Отмечена более сильная способность мономера нонилакрилата разрушать водородные связи в сополимерах по сравнению со вторым мономером — акриловой кислотой (акриламидом).

Работа выполнена при поддержке РФФИ и Министерства промышленности и правительства Московской области, проект № 04-03-97230-p2004.

**ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИСХОДНЫХ  
КОМПОНЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ  
ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ**

Ганина Л.В., Шапаева Н.В., Бадамшина Э.Р., Михайлов Ю.М.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область*

*E-mail: [ganina@icp.ac.ru](mailto:ganina@icp.ac.ru)*

Исследование фазового равновесия и скорости взаиморастворения исходных компонентов необходимы для управления синтезом сополимеров и являются составной частью их материаловедения. Не менее важны эти данные для изучения поведения пластифицированных блоксополимеров.

В настоящей работе микроинтерференционным методом в интервале температур 20 –130 °С исследованы фазовое равновесие и взаимодиффузия в области аморфного расслоения в бинарных системах на основе полиуретановых блоксополимеров (ПУ) и пластификатора — триацетата глицерина (ТАГ), а также компонентов их составляющих.

Полиуретановые блоксополимеры были получены сополимеризацией полиэтиленгликольадипината (ПЭГА), дифенилметандиизоцианата (МДИ) или толуилендиизоцианата (ТДИ) и удлинителя цепи 1,4-бутандиола (1,4 БД) или 1,3-бутандиола (1,3 БД).

Для всех изученных систем, в частности ПЭГА — МДИ (ТДИ), (ТАГ); ПЭГА — 1,4 БД (1,3 БД); 1,4 БД (1,3 БД) — ТДИ (МДИ); ПУ — ТАГ, определены коэффициенты взаимодиффузии. Показано, что коэффициенты диффузии компонентов в ПЭГА при  $\varphi_1 \rightarrow 0$ , (где  $\varphi_1$  — концентрация низкомолекулярного вещества), возрастают в ряду МДИ >ТАГ >1,4БД >ТДИ. Установлено, что ПЭГА в исследованном диапазоне температур полностью совмещается с обоими диизоцианатами и ограниченно с бутандиолами и пластификатором. В свою очередь, бутандиолы ограниченно совмещаются с диизоцианатами. Для ограниченно совместимых систем построены диаграммы фазового состояния. Полученные результаты были интерпретированы в рамках теории Флори — Хаггинса. Показано удовлетворительное совпадение экспериментальных и расчетных значений верхних критических температур растворения.

Работа выполнена при поддержке РФФИ № 05-03-08030-офи\_п

## СД-II-6

### ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ВАНАДАТ-ИОНОВ РЕДОКСИТАМИ НА ОСНОВЕ АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БЕНЗОХИНОНА

Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Молдагазыева Ж.Ы.

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова Министерства образования и науки  
Республики Казахстан, Алматы, Казахстан*

*E-mail: [mukhitdinovab@mail.ru](mailto:mukhitdinovab@mail.ru)*

Совершенствование сорбционных процессов переработки ванадий-содержащих продуктивных растворов требует создания сорбентов нового поколения. На основе аллиламина и 1,4-бензохинона нами получены моно- и диаллильные производные, способные к гомо- и сополимеризации. Синтезированные в результате редокситы наряду с редокс-свойствами способны также к комплексообразованию, благодаря наличию в их структуре атома N и C=O – группы. Целью работы является изучение селективности сорбции ванадат-ионов гомополимерами на основе аллильных производных 1,4-бензохинона и их сополимерами с 2- и 4-винилпиридинами (2-, 4-ВП).

Исследовано влияние кислотности и концентрации раствора, а также природы катиона ванадиевых солей на сорбционные свойства редокситов на основе аллильных производных 1,4-бензохинонов. Установлено, что степень извлечения ванадат-ионов при одинаковом pH из раствора  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  приблизительно в четыре раза выше, чем из раствора  $\text{NaVO}_3$ , что вероятно обусловлено различным механизмом сорбции. Сорбционная способность ионов ванадия сильно зависит от концентрации растворов его солей. Максимальная сорбция наблюдается при содержании ванадия в растворе  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  1,3 г/л. Наиболее высокая степень извлечения ванадия аллильными гомо- и сополимерами с 2- и 4-ВП наблюдается при pH=1, при этом сорбция ванадат-ионов гомополимерами из моно- и диаллильных производных 1,4-бензохинона практически одинакова. Соплимеры на основе 2- и 4-ВП сорбируют ванадий лучше, чем гомополимеры. Наиболее высокими сорбционными характеристиками обладают сополимеры, полученные из аллильных производных 1,4-бензохинона с 4-винилпиридином, для которых степень извлечения и сорбционная емкость по отношению к ванадию соответственно равны 82,4 % и 211,5 мг  $\text{V}_2\text{O}_5$ /г.

Таким образом, синтезированные сополимеры могут найти практическое применение для сорбции ванадат-ионов из разбавленных растворов ванадата аммония.

Представленные исследования выполняются при поддержке МНТЦ (грант К-604).

**НОВЫЕ МОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА  
МОНОЭТАНОЛАМИНА И ХИНОНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И  
РЕДОКСИОНИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ**

Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Толеген Г.А.

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова Министерства образования и науки  
Республики Казахстан, Алматы, Казахстан*

*E-mail: [mukhitdinovab@mail.ru](mailto:mukhitdinovab@mail.ru)*

Известные методы получения окислительно-восстановительных полимерных материалов отличаются сложностью синтеза. Нами разработан одностадийный метод получения новых редокс-мономеров на основе хинонов различного строения и производимого в Республике Казахстан сырья – винилового эфира моноэтанолamina (ВЭМЭА). При этом использование ВЭМЭА и хинонов, в структуре которых уже имеются окислительно-восстановительные группы, позволит существенно снизить стоимость редоксонитов и утилизировать отходы карбидного производства. Хиноны взаимодействуют с ВЭМЭА, образуя как моно-, так и дизамещенные производные. Последние могут быть использованы в качестве сшивающих агентов при получении высокомолекулярных соединений пространственного строения, что также позволит расширить ассортимент редокс-полимеров. Преимуществом синтеза новых редокс-мономеров является проведение реакции при комнатной температуре в одну стадию. Характеристики редокс-мономеров из ВЭМЭА и разных хинонов: 1,4-бензохинона (X), 1,2- и 1,4-нафтохинонов (1,2-НФХ и 1,4-НФХ) представлены в табл. 1.

Таблица 1. Элементный состав и некоторые физико-химические свойства редокс-мономеров на основе ВЭМЭА

Мономер	Вычислено / найдено, %			Брутто- формула	Выход, %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Т.пл., °С
	С	Н	N				
ВЭМЭА-X	<u>62,18</u> 62,20	<u>5,70</u> 5,80	<u>7,25</u> 7,50	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO 3	49,30	0,23 05	160- 163
ВЭМЭА-X- ВЭМЭА	<u>60,41</u> 60,49	<u>6,47</u> 6,58	<u>10,07</u> 11,08	C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	57,00	0,44 42	172- 175
ВЭМЭА-1,2-НФХ	<u>69,14</u> 68,85	<u>5,74</u> 5,35	<u>5,76</u> 5,60	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO 3	47,00	0,79 47	216- 218
ВЭМЭА-1,4-НФХ	<u>69,42</u> 69,48	<u>4,96</u> 4,95	<u>5,79</u> 6,67	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> NO 3	55,89	0,63 24	140- 142

## СД-II-7

Хиноидные производные ВЭМЭА достаточно легко вовлекаются в радикальную гомополимеризацию и имеют низкие значения энергии активации (11,95-110,35 кДж/моль), в то время как ВЭМЭА не полимеризуется в этих условиях, а хиноны ингибируют этот процесс. Кроме того, синтезированные редокс-мономеры вступают в сополимеризацию со стиролом (СТ), акриловой кислотой (АК), 2- и 4- винилпиридинами (2-ВП, 4-ВП). Некоторые физико-химические свойства полученных гомо- и сополимеров приведены в табл. 2.

Таблица 2. Физико-химические характеристики редокс- гомо- и сополимеров

Редоксиониты	Найдено/ вычислено, %			$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Т.пл., °С	[ $\eta$ ], дл/г	СОЕ	ОВЕ
	С	Н	N					
ВЭМЭА-Х	<u>62,18</u> 61,98	<u>5,70</u> 6,07	<u>7,25</u> 7,31	–	168- 170	0,37	6,5	3,8
ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА	<u>60,43</u> 60,49	<u>6,47</u> 6,49	<u>10,07</u> 11,00	1,0714	216- 218	0,43	8,7	4,2
ВЭМЭА-1,2-НФХ	<u>68,85</u> 68,80	<u>5,74</u> 5,90	<u>5,74</u> 5,06	1,3868	254- 257	0,28	7,3	3,4
ВЭМЭА-1,4-НФХ	<u>68,85</u> 68,80	<u>5,74</u> 5,90	<u>5,74</u> 5,06	–	180- 184	0,31	7,1	3,2
ВЭМЭА-Х: АК	<u>59,64</u> 59,60	<u>6,96</u> 6,40	<u>9,24</u> 9,27	0,9839	167- 169	0,70	7,2	5,5
ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА: АК	<u>60,82</u> 62,66	<u>7,57</u> 6,72	<u>10,64</u> 10,01	2,1061	165- 168	0,83	7,9	5,5
ВЭМЭА-1,2-НФХ :АК	<u>69,37</u> 68,79	<u>6,06</u> 5,47	<u>5,94</u> 5,48	1,5693	230- 234	0,77	7,6	4,9
ВЭМЭА-1,4-НФХ :АК	<u>68,66</u> 68,79	<u>5,76</u> 5,47	<u>6,04</u> 5,48	1,8263	180- 184	0,75	7,4	4,7
ВЭМЭА-Х: 2-ВП	<u>64,42</u> 68,44	<u>6,17</u> 6,08	<u>10,10</u> 9,39	1,1280	169- 174	0,89	17,8	1,8
ВЭМЭА-Х: 4-ВП	<u>63,26</u> 68,44	<u>6,34</u> 6,08	<u>10,03</u> 9,39	1,7800	172- 176	0,93	19,9	2,0
ВЭМЭА-Х:СТ	<u>72,00</u> 72,71	<u>5,87</u> 6,44	<u>5,31</u> 4,71	2,3364	175- 178	0,83	9,4	5,6
ВЭМЭА-Х-ВЭМЭА: СТ	<u>63,58</u> 63,97	<u>6,88</u> 6,61	<u>8,55</u> 8,96	2,5247	170- 173	0,81	8,3	5,7

Новые редоксиониты, наряду с редокс-свойствами, обладают способностью к комплексообразованию, а сополимеры с акриловой кислотой и винилпиридинами – к ионному обмену. Это расширяет области их возможного практического применения в гидрометаллургии для концентрирования и очистки промышленных растворов, сточных вод, в качестве окислителей, восстановителей, а их комплексы с переходными металлами – в катализе.

Представленные исследования выполняются при поддержке МНТЦ (грант К-604).

## ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАМИДА-6 И ПОЛИАМИДА-66

Козлов Н.А., Федотов Ю.А.<sup>1</sup>, Тарасов А.В.<sup>1</sup>

*Владимирский государственный университет, Владимир*

<sup>1</sup>*НПП «Технофильтр», Владимир*

*E-mail: [technofilter@mail.ru](mailto:technofilter@mail.ru)*

Мембраны на основе полиамидов получили широкое распространение для микрофльтрации различных водных сред. Качество мембран в значительной степени определяется условиями приготовления формовочных растворов [1]. Важнейшей характеристикой формовочных растворов является их вязкость. В работе [2] нами была изучена вязкость концентрированных растворов полиамида-6 (ПА-6), полиамида-66 (ПА-66) и их смесей в бинарном растворителе муравьиная кислота – вода (МК : H<sub>2</sub>O), установлена зависимость вязкости растворов от состава и условий приготовления растворов для получения мембран. Для объяснения и обоснования изложенных в [2] результатов, использования их для совершенствования технологии получения и улучшения свойств мембран мы излагаем в настоящей работе результаты изучения вязкости разбавленных растворов этих полиамидов.

Изучалась вязкость растворов ПА-6 и ПА-66 в чистой муравьиной кислоте (МК) и при добавлении в нее воды до содержания в растворителе 13 мас.%. Исходные полимеры имели относительную вязкость в 96 %-ой серной кислоте при 20 °С: ПА-6 - 3,09; ПА-66 – 2,70. Равновесное содержание влаги в полимерах не превышало 0,6 %. Муравьиная кислота марки «ч» содержала 0,375 % H<sub>2</sub>O (по Фишеру) и учитывалась при приготовлении растворов.

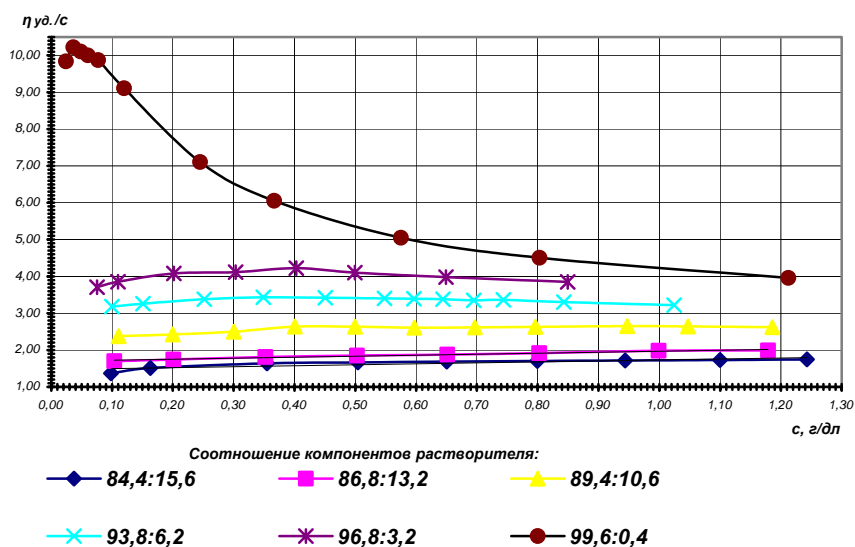
Вязкость растворов измерялась в вискозиметре Убеллоде с подвешенным уровнем при 25,0 ± 0,1 °С. Разбавление исходных растворов концентрации не выше 1 г/дл осуществлялось непосредственно в вискозиметре. Другие детали методики экспериментов не отличались от описанных в [3, 4].

Установлено, что у растворов ПА-6 и ПА-66 в исходной МК без добавления воды приведенная вязкость ( $\eta_{уд}/C$ ) при понижении концентрации сначала заметно увеличивается, достигает максимума при концентрации 0,03 - 0,04 г/дл, а затем быстро уменьшается. При добавлении воды в раствор ход кривых остается примерно тот же, однако максимум на кривой быстро сглаживается, перемещаясь в сторону больших концентраций и уменьшаясь по величине. Уже для растворителя состава



## СД-II-8

МК:Н<sub>2</sub>O = 90:10 мас. % наблюдается обычная для разбавленных растворов полимеров прямолинейная зависимость  $\eta_{уд}/C$  от концентрации (см. рисунок для ПА – 66 ).



Для растворов с растворителем состава МК:Н<sub>2</sub>O = 87:13 мас. % по уравнению Хаггинса определено значение характеристической вязкости  $[\eta]$  и константы Хаггинса, Точность определения  $[\eta]$  составила  $\pm 2\%$ .

По значениям характеристической вязкости и константы Хаггинса рассчитаны конформационные характеристики макромолекул ПА-6 и ПА-66 в бинарном растворителе МК:Н<sub>2</sub>O = 87:13 мас. % : размер клубка макромолекулы, степень набухания его, величина сегмента Куна, эффективный исключенный объем и другие. Методика расчета не отличалась от изложенной в [5].

В докладе результаты работы представлены в графиках и таблицах. Полученные экспериментальные данные объяснены диссоциацией амидных групп полимера на ионы, взаимодействием амидной группы полимеров с водой и муравьиной кислотой посредством водородных связей, изменением диссоциации, гидратации и сольватации макромолекул при изменении состава раствора.

### Литература

1. Козлов Н.А., Тарасов А.В., Леоненкова Е.Г. Материалы международной конференции «Мембранные и сорбционные процессы». Краснодар. Краснодарский гос. университет, 30.10 – 3.11. 2001 г., с. 11
2. Козлов Н.А., Федотов Ю.И., Тарасов А.В. // Тез. докл. Всероссийской научной конференции МЕМБРАНЫ - 2004
3. Твердохлебова И.И. Конформация макромолекул (вискозиметрический метод оценки). - М.: Химия, 1981. – 247 с.
4. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. – М.: Наука, 1978. – 328 с.
5. Маненок Г.С., Артамонов В.А. Вестн. АН БССР. Сер. Хим., 1986, №6, с. 79

**ОБОСНОВАНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ  
ЦЕЛЛЮЛОЗОСОХРАНЯЮЩЕЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТЕЧЕСТВЕННОГО  
ЛЬНЯНОГО СЫРЬЯ В ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Алеева С.В., Лепилова О.В., Чистякова Г.В., Поленов Ю.В., Кокшаров С.А.

*Институт химии растворов РАН, Иваново*

*E-mail: [sva@isc-ras.ru](mailto:sva@isc-ras.ru)*

Общеизвестна повышенная склонность щелочной целлюлозы к окислительной деструкции, протекающей через серию превращений с образованием у второго или третьего атомов углерода в глюкопиранозном цикле радикальных, пероксидных форм и кетоформы, которая дестабилизирует ближайшую гликозидную связь в макромолекуле, приводя к ее разрыву. Однако вопросам количественной оценки скорости абсорбции атмосферного кислорода варочными растворами и ее изменения под влиянием применяемых вспомогательных веществ внимания практически не уделяется.

Осуществлено экспериментальное моделирование хемосорбционного поглощения атмосферного кислорода технологическим раствором, находящимся в порах волокнистого материала. Для анализа количества поглощаемого кислорода использован дитионит натрия (ДТН), анионы которого  $S_2O_4^{2-}$  имеют максимум поглощения при  $\lambda$  315,5 нм и молярный коэффициент экстинкции  $10^4$  л/моль·см. Скорость химической реакции ДТН с кислородом на 3 - 4 порядка превышает скорость абсорбции газа. Нарастание скорости поглощения кислорода с повышением концентрации ДТН подчиняется классическим закономерностям описания хемосорбционного процесса с помощью пленочной модели массообмена на границе раздела фаз, модифицированной с учетом протекания бимолекулярной химической реакции. Интерполяцией концентрационной зависимости скорости поглощения кислорода раствором ДТН на нулевое значение  $C_{ДТН}$  получаем характеристику межфазного переноса  $O_2$  в отсутствие химической реакции  $W_S^0$ .

Оценка влияния смачивателей и эмульгаторов, вводимых в состав технологических растворов, на кинетику хемосорбции кислорода показала, что некоторые поверхностно-активные вещества, например, неонол П 10-13 существенно интенсифицируют перенос окислителя. Установлено повышение в 1,3 раза значений коэффициента массоотдачи на границе раздела фаз и поверхностной скорости поглощения кислорода раствором  $W_S^0$  в его присутствии. Экспериментально зафиксировано увеличение растворимости  $O_2$  и коэффициента диффузии его в растворе. Сопоставление скорости поглощения

### СД-III-1

кислорода с его расходом для окисления вводимого в варочные растворы бисульфита свидетельствует, что процесс может быть полностью завершен еще на подготовительных участках текстильного производства. Это обуславливает нестабильность результатов обработки волокнистых материалов и наблюдаемые факты снижения прочностных показателей полуфабрикатов и готовой продукции.

В основу разрабатываемых методов ингибирования окислительной деструкции целлюлозы положена возможность связывания поглощаемого кислорода продуктами целенаправленной ферментативной деструкции полисахаридных примесей волокнистых материалов. Потенциометрическим методом изучен характер проявления восстановительной способности растворов низкомолекулярных продуктов расщепления полисахаридов льна, а также ее изменения под действием температуры и рН среды. На основании сравнительного анализа окислительно-восстановительного потенциала различных эпимерных и стереоизомерных форм нейтральных моносахаридов и производных уроновых кислот выявлены наиболее предпочтительные конформационные состояния мономеров. Установлено, что максимально высокими редуцирующими свойствами обладают  $\beta$ -стереоизомерные продукты гидролиза крахмала, а также деметоксилированные мономеры пектина (галактуронозная кислота) и альдопентозы.

Полярнографическим методом оценены кинетические параметры кислородного окисления моносахаридов в нейтральных и щелочных растворах, позволяющие сопоставить способность ингибиторов связывать окислитель, поглощаемый из атмосферы, и определить наиболее предпочтительный состав биокатализатора для генерации моносахаридов с максимальными редуцирующими свойствами.

Проведение ферментативной деструкции нецеллюлозных полисахаридов природных растительных волокон перед обработкой щелочными и щелочно-пероксидными растворами позволяет, наряду с повышением степени очистки материала, обеспечить снижение степени полимеризации целлюлозы в 1,5...1,75 раза и улучшение физико-механических показателей ткани. Варианты биохимической технологии апробированы при подготовке хлопчатобумажных тканей на ОАО «Зиновьевская мануфактура» (г. Иваново), а также в процессах переработки льняной ровницы и тканых полотен на ОАО «Вологодский текстиль» (г. Вологда).

Отдельные этапы исследований выполнялись при финансовой поддержке гранта РФФИ № 05-03-96408цчр и Программы фундаментальных исследований №1 ОХНМ РАН.

**ПОЛУЧЕНИЕ N-МОНОМЕТИЛАНИЛИНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АНИЛИНА  
И НИТРОБЕНЗОЛА С МЕТАНОЛОМ ИЛИ СИНТЕЗ-ГАЗОМ В ПРИСУТСТВИИ  
МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

Бачурихин А.Л., Голосман Е.З., Мортиков Е.С., Нечуговский А.И., Мамаева И.А.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

*E-mail: [Shao-kahn@yandex.ru](mailto:Shao-kahn@yandex.ru)*

N-монометиланилин является одной из важнейших антидетонационных присадок, широко используемых во всем мире в качестве компонента для легкой корректировки октановых чисел моторных топлив. К числу достоинств N-монометиланилина стоит отнести хорошую сочетаемость с большинством типов бензиновых составов и дистиллятов, высокий антидетонационный эффект, экологическую безопасность использования, а также относительно невысокую себестоимость производства как самого продукта, так и катализаторов его получения. Себестоимость производства N-монометиланилина определяется, главным образом, ценами на исходное сырье для всей цепочки продуктов, начиная с получения бензола и заканчивая его нитрованием с получением нитробензола и последующим восстановлением до анилина, если в качестве ароматического компонента используется анилин. Немаловажную роль в формировании экономики производства N-монометиланилина играет также доступность и стоимость другого исходного компонента – метанола, который к тому же является достаточно токсичным продуктом. При использовании метанола возникает очень серьезная задача очистки сточных вод производства от примесей метанола, которая не всегда легко решается. Таким образом, поиск путей синтеза N-монометиланилина из дешевых и доступных компонентов, обеспечивающих к тому же высокие экологические характеристики его производства, является достаточно актуальной проблемой.

Разработан и реализован в полупромышленном масштабе новый экономичный способ получения N-монометиланилина на основе использования в качестве исходных продуктов анилина или нитробензола и метанола. Процесс проводят в трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора и форконтакта в изотермическом режиме при следующих значениях рабочих параметров:

Температура	—	250—315 °С
Мол. отн. PhNO <sub>2</sub> (PhNH <sub>2</sub> )/CH <sub>3</sub> OH	—	1/(1,5—5)
Объем. Скор. Подачи (ОСП) сырья	—	2—15ч <sup>-1</sup>

## СД-III-2

В качестве катализатора были использованы алюминаты кальция с массовым отношением  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  —  $1/1 \div 1/5$ , промотированные оксидами меди и переходных металлов VI — VIII групп периодической системы (Cr, Mn, Fe). Содержание оксидов меди и переходных металлов в готовых катализаторах находилось в пределах  $6 \div 60$  и  $0 \div 1$  масс. %, соответственно.

Предлагаемый способ отличается высоким качеством целевого продукта (конверсия анилина — выше 90%, конверсия нитробензола — около 100% при селективности по N-монометиланилину 90—96%, суммарная селективность по толуидинам — не более 0,5%), хорошей стабильностью работы катализаторов в сочетаемости с возможностью их регенерации непосредственно в установке, низкой энергоемкостью и хорошими экологическими показателями.

Однако, главной отличительной особенностью предлагаемого способа от ранее существовавших заключается в чрезвычайно высокой производительности по целевому продукту, которая в десятки раз превосходит аналогичные показатели уже реализованных в промышленном масштабе способов:

Существующий —	150 кг MMA с 1кг катализатора за весь срок службы — примерно 1200 ч
Предлагаемый —	500 кг MMA с 1кг катализатора за примерно 100 ч (указан период испытаний, а не весь срок службы катализатора)

Описанный выше процесс был модифицирован заменой части или всего метанола синтез-газом с отношением  $\text{CO}/\text{H}_2$  —  $1/1 \div 1/3$ . При отношении  $\text{CO}/\text{H}_2$  —  $1/2$  были получены следующие результаты:

Условия проведения реакции	Результаты
Давление — 4,5 – 5,0 МПа	Конверсия анилина/нитробензола — 70—80/99,5—99,9 %
ОСП по анилину/нитробензолу — $2 \text{ ч}^{-1}$	Селективность по MMA — 90—95 %
Мол. отн. $\text{CO}/\text{H}_2$ — $1/2$	Селективность по ДМА — не более 3 %
ОСП по сингазу — $2000 \text{ ч}^{-1}$	Селективность по толуид. — 1,0 — 0,5 масс.%
Температура — $280^\circ\text{C}$	

Таким образом, была продемонстрирована возможность получения N-монометиланилина без участия традиционно используемого жидкого метанола с заменой его на синтез-газ, получаемый конверсией природного газа или других органических материалов. Длительность работы катализаторов в настоящее время уточняется. Рабочие параметры процесса проходят стадию оптимизации.

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ N-МОНОМЕТИЛАНИЛИНА В СИСТЕМЕ  
PhNH<sub>2</sub>-МЕОН-СО-Н<sub>2</sub>-МЕДЬСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР**

Бачурихин А.Л., Голосман Е.З., Мортиков Е.С., Нечуговский А.И., Мамаева И.А.

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

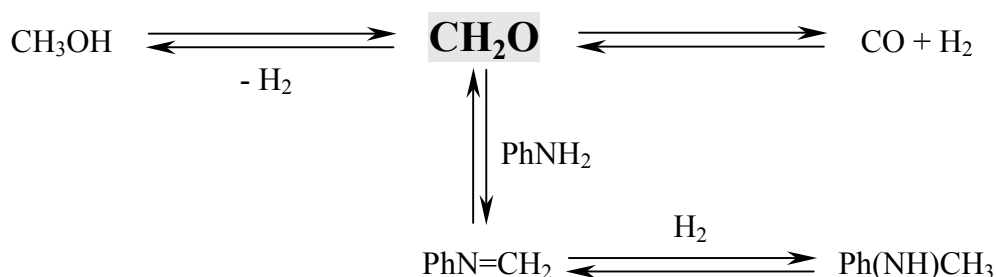
*E-mail: [Shao-kahn@yandex.ru](mailto:Shao-kahn@yandex.ru)*

N-монометиланилин — важная антидетонационная беззольная добавка, хорошо сочетающаяся с большинством видов компонентов моторных топлив. Содержание его в бензинах регламентировано на уровне не более 2—3 об.%, и вследствие этого он широко используется как средство легкой корректировки их октановых чисел.

Нами был разработан способ получения N-монометиланилина при использовании в качестве исходных продуктов анилина и нитробензола, а в качестве метилирующего агента — метанола или синтез-газа с отношением CO/H<sub>2</sub> — 1/1÷1/3.

Предлагаемый способ отличается высоким качеством целевого продукта (конверсия анилина — выше 90%, конверсия нитробензола — около 100% при селективности по N-монометиланилину 90—96%, суммарная селективность по толуидинам — не более 0,5%), хорошей стабильностью работы катализаторов в сочетании с возможностью их регенерации непосредственно в установке, низкой энергоемкостью и хорошими экологическими показателями. Производительность предлагаемого способа по N-монометиланилину в десятки раз превосходит аналогичный показатель уже реализованных в промышленном масштабе способов.

Изучен механизм образования N-монометиланилина при взаимодействии анилина с метанолом или синтез-газом в присутствии медьсодержащих катализаторов. Показана ключевая роль образования формальдегида в получении N-монометилпроизводного анилина, согласно схеме:



Отмечена важная роль природы носителя каталитически активного компонента, в зависимости от кислотности которого образование алкилпроизводных анилина может



## КИНЕТИКА ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ОКИСЛЕННОЙ ОКСИДОМ АЗОТА (IV)

Беляев С.А., Бычковский П.М., Юркштович Т.Л.

*НИИ физико-химических проблем Белорусского государственного университета,*

*Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: [beliaev79@tut.by](mailto:beliaev79@tut.by)*

Окисленная оксидом азота (IV) целлюлоза (ОЦ) обладает выраженным кровоостанавливающим действием и широко используется в качестве местного гемостатика [1]. Исследования последних лет показали наличие у ОЦ антибактериальных [2], противоопухолевых [3] и иммуностимулирующих [4] свойств. Вместе с тем широкому использованию ОЦ в медицине препятствует нерастворимость ее в воде и других растворителях, что создает большие трудности в создании перспективных лекарственных форм на ее основе. Одним из путей решения проблемы может являться изменение параметров растворимости ОЦ за счет дополнительной модификации и введения функциональных, например, ацетильных, групп. Цель данной работы – изучение кинетики ацетилирования ОЦ в системе ангидрид уксусной кислоты (АУК) / уксусная кислота (УК) / серная кислота.

В качестве исходного материала в работе была использована ОЦ в виде хлопчатобумажной бязи с содержанием карбоксильных групп 5,0; 9,0; 11,7 и 16,2 %. Скорость накопления уксуснокислых групп в образцах ОЦ изучалась в зависимости от температуры, количества серной кислоты, соотношения АУК/УК. Кинетику процесса ацетилирования ОЦ оценивали по константе скорости ( $K$ , мин<sup>-1</sup>), времени полуреакции ( $t_{1/2}$ , мин) и кинетическому параметру ( $\alpha$ ), рассчитанным по уравнениям Колмогорова-Ерофеева и Саковича [5].



### СД-III-4

$C_{H_2SO_4}$ , моль/л	$C_{COOH}$ , %	T, °C	АУК/УК, %	$t_{1/2}$ , мин	$\alpha$	$K$ , мин <sup>-1</sup>
0,010	9,0	50	50/50	46,2	0,961	0,015
0,031				31,5	0,952	0,022
0,051				23,1	0,999	0,030
0,102				13,6	0,957	0,051
0,031	9,0	50	10/90	53,3	0,703	0,013
			30/70	33,0	0,968	0,021
			50/50	31,5	0,952	0,022
			90/10	13,9	0,98	0,050
0,031	9,0	22	50/50	115,5	0,447	0,006
		50		31,5	0,952	0,022
		80		5,1	0,938	0,137
0,031	5,0	50	50/50	34,7	1,86	0,020
	9,0			31,5	0,952	0,022
	11,7			25,7	1,04	0,027
	16,2			17,8	1,01	0,039

Как следует из таблицы, увеличение концентрации серной кислоты, доли АУК в ацетилирующей смеси, температуры и содержания карбоксильных групп приводит к росту скорости реакции и уменьшению времени полуреакции ацетилирования ОЦ. Серная кислота играет роль катализатора, образуя с АУК промежуточное соединение, однако при увеличении ее количества, за счет возрастания набухания, облегчается доступ ацетилирующего агента к реакционному центру. Этот процесс происходит тем интенсивнее, чем выше температура реакции. Установлено, что при  $T=22$  °C кинетический параметр реакции меньше 1, т.е. лимитирующей стадией реакции является диффузия ацетилирующего агента в объем полимера. Увеличение скорости процесса ацетилирования с ростом содержания карбоксильных групп в ОЦ обусловлено аморфизацией целлюлозы на стадии окисления (индекс кристалличности составляет 0,72 и 0,57 для ОЦ, содержащих 5 и 16,2 % карбоксильных групп, соответственно).

Полученные результаты позволяют выбрать наиболее оптимальные условия для получения ацетатов ОЦ с нужной степенью замещения.

#### Литература

1. Ashton W.H., US Patent No.3, 364, 200 (1968)
2. Абаев Ю.К., Капуцкий В.Е., Аадарченко А.А., Собещук О.П. Антибиотики и медицинская биотехнология М. : 1986, № 5, с. 624
3. Tokunaga Y., Naruse Sabcer Biotyer. Radiopharm 1998, V. 13, p. 437
4. Otterlei M., Espvik T., Skjak-Braek G., Smidsrod O., US Patent No. 5, 169, 840 (1992)
5. Бытенский Б.Я., Кузнецова Е.П., Кленкова Н.И. Журнал прикладной химии 1966, Т. 39, № 1, с. 185

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУХОГО ЭКСТРАКТА ШРОТА  
ЦВЕТКОВ НОГОТКОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ  
ФОРМ**

Блинова О.А., Андреева Д.М.<sup>1</sup>, Олешко Г.И.

*Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь*

<sup>1</sup>*Московская медицинская академия им. И.М. Сеченова, Москва*

*E-mail: [perm@pfa.ru](mailto:perm@pfa.ru), [oleshko\\_i@pngp.ru](mailto:oleshko_i@pngp.ru)*

Химико-фармацевтическая промышленность ежегодно перерабатывает десятки тысяч тонн растительного сырья, в результате чего остаются тысячи тонн шрота, который рассматривается как отходы и уничтожается [2].

Перспективным источником получения новых лекарственных средств является шрот цветков ноготков после производства настойки календулы, который содержит полисахариды, каротиноиды, фенольные соединения. Разработанная технология изготовления сухого экстракта из шрота позволяет получить новую фитосубстанцию, отвечающую требованиям НД и обладающую иммунокорректирующей активностью [1].

Целью нашей работы является разработка состава и технологии изготовления пленок лекарственных (ПЛ) с сухим экстрактом шрота цветков ноготков.

Выбор состава пленочной основы является одной из основных стадий при получении пленок, поскольку она обуславливает необходимые технологические, физико-химические, биофармацевтические и фармакологические свойства данной лекарственной формы.

Нами проведен отбор оптимальных составов пленок на основании изучения их органолептических и технологических параметров. Исследованы глицерогели на основе натрий-карбоксиметилцеллюлозы, натрия альгината, метилцеллюлозы-16; 35 и 100, метилоксипропилцеллюлозы, поливинилового спирта, биополимера растворимого, поливинилпирролидона, желатина, Бланозе Целлюлозе Гам (Blanose Gam) типов 7MF и 7M8SF, Натросола 250 Фарм (Natrosol 250 Farm) типов 250 HX, 250G, Клуцела (Klucel) типов 99MF-EP, 99 EF-EP, GF-EP.

Отсеивающий эксперимент первого этапа показал, что не удастся сформировать пленку на основе ПВП, желатин, биополимер растворимый, метилоксипропилцеллюлозу нецелесообразно использовать в концентрации выше 3 %,

## СД-III-5

на основе метилцеллюлозы 100 формируются слишком тонкие пленки. Более эффективно сочетание метилцеллюлозы 16 и 35 с натрий-карбоксиметилцеллюлозой, обеспечивающее возможность получения качественных, эластичных пленок. Основы Натросол и Клуцел разных марок образуют неэластичные пленки. Для дальнейшего исследования выбраны ПЛ на основах натрий-карбоксиметилцеллюлозы, натрия альгината, метилцеллюлозы 16, 35, Бланозе Целлюлозе Гам.

Изучено также влияние условий получения пленок на их технологические свойства. Установлено, что необходимо, во-первых, отдельное приготовление растворов сухого экстракта и полимера в рассчитанных количествах воды очищенной, во-вторых, при растворении экстракта вода должна быть температуры 60-70°C, в-третьих, глицерин добавляют после тщательного смешивания приготовленных растворов.

Далее для выбора состава с сухим экстрактом шрота цветков ноготков планируется проведение комплекса биофармацевтических, физико-химических, микробиологических и фармакологических исследований.

### Литература

1. Бурцева И.В.: Автореф. дисс...канд. фармац. наук.-Пермь, 2004.-22 с.
2. Мухамеджанова Д.М.: Автореф. дисс... докт. фармац. наук.-М., 1995.-45 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОЙ И РАНОЗАЖИВЛЯЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ПЛЕНОК ЛЕКАРСТВЕННЫХ С ЭКСТРАКТОМ ФИАЛКИ

Блинова О.А., Рудакова И.П., Олешко Г.И.

*Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь*

*E-mail: [perm@pfa.ru](mailto:perm@pfa.ru), [oleshko\\_i@pngp.ru](mailto:oleshko_i@pngp.ru)*

Современная тенденция расширения ассортимента растительных средств указывает на перспективность создания новых лекарственных препаратов на основе экстрактов. Нами разработана технология получения сухого экстракта из травы фиалки, обладающего противовоспалительными и ранозаживляющими свойствами [2]. На основе экстракта предложен состав лекарственных пленок [1].

В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение противовоспалительного и ранозаживляющего действия пленок лекарственных (ПЛ) с фиалки экстрактом сухим.

Исследование противовоспалительных свойств осуществляли на модели острого воспалительного отека, вызванного субплантарным введением в заднюю лапу крысы 0,1 мл 1 % водного раствора каррагинина. Исследование проводили на 30 белых беспородных крысах обоего пола массой 260-320 г. Увеличение объема стопы оценивали онкометрически до и через 4 часа после введения каррагинина. Раствор пленок наносили на стопу в дозе 0,03 мг-кг за 1 час до субплантарного введения флогогенного агента. Контролем служили животные с необработанной стопой. Результат оценивали по приросту объема стопы, выраженному в процентах. Установлено, что уменьшение прироста объема стопы в исследуемой группе является достоверным по сравнению с контрольной.

Следующий этап исследований включал изучение ранозаживляющей активности ПЛ с экстрактом фиалки, об эффективности которой судили по скорости течения репарации срастающихся тканей. Объективным показателем этого процесса является прочность послеоперационного рубца, которую определяли тензиометрически. Эксперимент также проводили на крысах. В асептических условиях под кратковременным наркозом на спине животных делали разрез кожи до подкожной клетчатки длиной 4 см (у каждой крысы выполняли 2 разреза, параллельных друг другу), затем раны зашивали одним рядом узловых шелковых швов (шелк № 3).

### СД-III-6

Расстояние между швами составляло 4-5 мм. Раны опытных животных ежедневно смазывали: группу сравнения – мазью «Календула», исследуемую группу – раствором пленок, контрольную группу не обрабатывали. Животных умерщвляли путем декапитации через 5 и 7 суток после операции. О ранозаживляющей активности судили по результатам измерения прочности рубца на разрыв. К седьмым суткам раствор пленок достоверно увеличивал силу разрыва рубца в сравнении в контролем.

Результаты исследования показали, что ПЛ с сухим экстрактом фиалки обладают выраженным противовоспалительным и ранозаживляющей эффектом.

#### Литература

1. Назаренко П.В., Рюмина Т.Е., Блинова О.А. и др. //Актуальные проблемы создания препаратов природного происхождения: Мат. VI Международн. съезда. - СПб, 2002.-С. 112.
2. Смирнова М.М., Блинова О.А. //Науки о человеке: IV Международный конгресс молодых ученых.-Томск, 2003.-С. 221.

**ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА,  
ОБЛАДАЮЩЕГО ИММУНОСТИМУЛИРУЮЩИМ И  
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ СВОЙСТВАМИ, НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОЙ  
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

Бутрим Н.С., Алиновская В.А., Юркштович Т.Л.

*Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,*

*Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: [butryms@bsu.by](mailto:butryms@bsu.by)*

Модификация монокарбоксилцеллюлозы (МКЦ), широко известного биодеструктирующегося полисахарида, путем иммобилизации различных низкомолекулярных лекарственных средств, значительно расширяет диапазон ее применения в медицинской практике. С целью расширения ассортимента и создания эффективных противовоспалительных препаратов нами был разработан способ получения лекарственного препарата на основе монокарбоксилцеллюлозы, обладающего антибактериальным и иммуностимулирующим действиями, полностью рассасывающегося при имплантации в организм.

Получение МКЦ с различным содержанием карбоксильных групп проводили путем окисления нативной целлюлозы оксидом азота (IV) в газовой фазе в течение 1,0-1,5 ч, при  $T = 40-45\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $p = 1,8-2,5\text{ атм}$ . Содержание связанного азота в МКЦ не превышало 0,5 мас. %, что является необходимым условием для использования МКЦ в медицине.

В качестве низкомолекулярных лекарственных веществ для иммобилизации на МКЦ использовали антибиотик широкого спектра действия гентамицина сульфат и иммуностимулятор – тимоген, представляющий собой синтетический дипептид глутамина и триптофана. Иммобилизацию проводили из водных растворов путем последовательной сорбции антибиотика и иммуностимулятора. С целью повышения скорости иммобилизации и предельного значения сорбции антибиотика осуществили перевод его из сульфатной формы в основание путем проведения обменной реакции с водным раствором гидроксида бария.

Изучено влияние концентрации исходного раствора, времени сорбции и содержания карбоксильных групп в фазе МКЦ на сорбцию гентамицина основания.

### СД-III-7

Показано, что содержание СООН-групп (14-18 мас. %) и время сорбции (2 ч.) являются оптимальными для данного процесса, при этом содержание антибиотика в фазе МКЦ достигает 320 мг/г. При дальнейшем увеличении обоих параметров наблюдается увеличение количества сорбированного антибиотика, однако имеет место значительное разволокнение образца, что делает его непригодным при получении лекарственной формы препарата.

ИК-спектроскопически установлено, что связывание гентамицина на МКЦ осуществляется путем электростатического взаимодействия заряженных  $\text{NH}_3^+$  групп антибиотика с ионизированными  $\text{COO}^-$  - группами МКЦ, что подтверждается уменьшением интенсивности полосы  $\nu(\text{C}=\text{O})$   $1740 \text{ см}^{-1}$  СООН групп и появлением новых полос  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$   $1630 \text{ см}^{-1}$  и  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$   $1410 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре конечного продукта.

Полученные результаты использованы при разработке технологии получения антимикробного и иммуностимулирующего препарата «Оксицеланим», которая внедрена на РУП «Борисовский завод медицинских препаратов». В 2003 г. на данный препарат подана заявка на патент РБ.

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СУБСТАНЦИИ НОВОГО ПРЕПАРАТА С ГИПОТЕНЗИВНЫМ И КАРДИОТРОПНЫМ ЭФФЕКТАМИ

Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Юркштович Т.Л.

*Учреждение Белорусского государственного университета  
«Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,  
Минск, Республика Беларусь  
E-mail: [butrim72@tut.by](mailto:butrim72@tut.by)*

Актуальность усовершенствования существующих или создания новых эффективных терапевтических средств из класса органических нитратов обусловлена необходимостью поиска более совершенных препаратов для лечения различных форм ишемической болезни сердца и сердечной недостаточности.

Цель данной работы – разработка технологического процесса получения субстанции нового препарата на основе солевых форм нитроэфира карбоксикрахмала. Ранее в ходе проведения медико-биологических испытаний нами было установлено [1], что он обладает гипотензивным и кардиотропным свойствами.

Процесс получения субстанции разработанного препарата состоит из нескольких технологических потоков и включает в себя 4 основные химические стадии:

- окисление нативного крахмала в системе оксид азота (IV) – индифферентный растворитель (контролируется концентрация окислителя, мольное соотношение реагентов, температура и время реакции);
- получение водорастворимой солевой формы карбоксикрахмала;
- получение нитроэфира карбоксикрахмала путем гомогенной этерификации солевой формы карбоксикрахмала (контролируется состав нитрующей смеси, жидкостной модуль, температура и время реакции);
- получение солевых форм нитроэфира карбоксикрахмала (контролируется концентрация компонентов в водном растворе, рН и температура).

В настоящее время совместно с РУП «Белмедпрепараты» проводится разработка готовой лекарственной формы данного препарата, который получил название «Нитаргал», а также заканчиваются его доклинические испытания. Нами разработан лабораторный технологический регламент (ЛР 100050710.021-2004) на производство субстанции препарата «Нитаргал» и подана заявка на патент РБ на препарат и способ его получения.

### Литература

1. Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Юркштович Т.Л., Лобанок Л.М. // Расшир. тез. VII съезда фармацевтов РБ «Фармация XXI века». Витебск, 2004. С. 234-236.



**ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ  
ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА**

Воеводская Е.А., Занавескин Л.Н., Буланов В.Н., Молокова Л.Я.

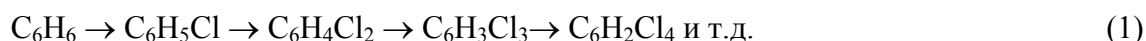
ФГУП НИИ «Синтез» с КБ, Москва

E-mail: [Elena\\_Voevodskay@mail.ru](mailto:Elena_Voevodskay@mail.ru)

Пара-дихлорбензол (п-ДХБ) является крупнотоннажным продуктом хлорорганического синтеза и используется в качестве сырья в производстве пестицидов, красителей, дезодорантов, фармацевтических препаратов и дезинфицирующих средств, а также полимерных материалов, например, полиуретанов и полифенилсульфидных смол.

Обычно п-ДХБ выделяют из кубовых продуктов при получении хлорбензола [1]. В том случае, когда потребность промышленности в продукте превышает возможности технологических схем, встает вопрос создания его целевого получения. Именно такая ситуация сложилась в последние годы на территории СНГ: необходимо производство п-ДХБ мощностью до 10 тыс. тонн в год.

Хорошо известно, что дихлорбензолы получают хлорированием бензола или хлорбензола [1]. При этом протекает ряд последовательных реакций (1) с образованием изомеров три-, тетра- и других полихлоридов бензола:



Первоочередной задачей разработки промышленной технологии получения п-ДХБ является определение оптимальных условий, и, прежде всего, катализатора, который может обеспечить максимальную селективность получения п-ДХБ при его высоком выходе.

Из литературы известно, что в качестве катализаторов процесса получения п-ДХБ могут быть использованы различные цеолиты, силикагели и алюмосиликаты [2, 3]. Однако объем опубликованной информации недостаточен для однозначного выбора оптимального катализатора. В связи с этим целью настоящего исследования был выбор катализатора селективного получения п-ДХБ, который позволил бы решить поставленную выше задачу.

Эксперименты по хлорированию бензола проводили при температуре 60-120 °С в стеклянном лабораторном реакторе, снабженном барботером для подачи хлора.

Количество гетерогенного катализатора составляло 20 % от веса реакционной массы. Для сравнения также были проведены опыты по хлорированию бензола в присутствии гомогенного катализатора — хлорного железа, наиболее распространенного катализатора хлорирования бензола. Результаты исследований представлены в таблице №1. Приведенные данные соответствуют практически 100 % конверсии бензола и 50 % конверсии образовавшегося хлорбензола.

Таблица №1. Скорость реакции и селективность образования п-ДХБ и его мольное соотношение с орто-хлорбензолом (о-ДХБ).

№ п/п	Катализатор	Скорость образования п-ДХБ $W \cdot 10^2$ , г/Г <sub>кат.</sub> · час	Соотношение изомеров дихлорбензола п-ДХБ/о-ДХБ	Селективность образования дихлорбензолов, %
1	Алюмосиликат	3,70	2,16	99,86
2	Цеолит NaA	1,73	1,49	98,36
3	Цеолит CaX	3,32	1,70	98,55
4	Цеолит NaX	3,00	2,04	99,86
5	Силикагель КСК	0,75	2,48	94,81
6	Хлорное железо	—	1,46	10,81

Проведенные эксперименты показали, что в продуктах реакции хлорирования главным образом содержатся п- и о-ДХБ; выход мета-изомера не превышал 0,2 %. Наибольшую скорость хлорирования бензола обеспечило хлорное железо, однако реакция хлорирования не останавливается на дихлорпроизводных, а идет дальше до образования полихлоридов бензола (селективность образования дихлорбензолов не превышала 11 %). Значительно выше эта величина для всех пяти гетерогенных катализаторов. Хотя соотношения п-ДХБ/о-ДХБ существенно различаются. Наибольший выход п-ДХБ наблюдался для силикагеля КСК и алюмосиликата: соотношение изомеров 2,48 и 2,16 соответственно. Однако скорость образования п-ДХБ на алюмосиликате выше, чем на силикагеле КСК почти в 5 раз.

Таким образом, проведенные исследования показали, что алюмосиликат может быть рекомендован в качестве эффективного гетерогенного катализатора для селективного промышленного синтеза п-ДХБ.

#### Литература

1. Промышленные хлорорганические продукты. Справочник. Под ред. Л.А. Ошина. — М.: Химия, 1978. - 656 стр.
2. Патент США № 4 849 560, 1989.
3. Патент США № 4 990 706, 1991.

**РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ИОНООБМЕННИКОВ НА ОСНОВЕ  
ОТХОДОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ**

Ергожин Е.Е., Чопабаева Н.Н., Тасмагамбет А.Т., Таирова Б.Т.

*Институт химических наук им. А.Б. Бектурова Министерства образования и науки*

*Республики Казахстан, Алматы, Казахстан*

*E - mail: [nazch@mail.ru](mailto:nazch@mail.ru).*

Современное состояние окружающей среды диктует новые принципы осуществления радикальных методов защиты жизненно важных природных объектов. Одним из приоритетных направлений в решении глобальных экологических и производственных задач является создание высокоэффективных сорбционных материалов, способных наиболее полно извлекать ценные для техники компоненты из отработанных промышленных растворов, газов и т.д. и таким образом снижать уровень загрязненности водного, воздушного бассейна, почвенного покрова от токсичных, патогенных соединений.

В этом плане значительный научный и практический интерес представляет разработка и создание ионообменных, комплексообразующих и окислительно-восстановительных сорбентов на основе природного возобновляемого биodeградируемого сырья растительного происхождения. Сбалансированный состав из природных компонентов – целлюлозы, лигнина и их производных позволяет в широких пределах варьировать концентрацию вводимых сорбционно-активных групп.

Для увеличения сорбционной активности природных полимеров нами проведена их щелочная активация и последующая химическая модификация реакционноспособными эпоксидными олигомерами (ЭД-20), азотсодержащими мономерами – виниловым эфиром моноэтаноламина (ВЭМЭА), диакрилатом полиуретана, 2-метил-5-винилпиридином (МВП). В качестве модифицируемой матрицы использовали отходы деревообрабатывающей и гидролизной промышленности – опилки древесины, шлам-лигнин. Результаты исследований показали, что ионообменная способность химически модифицированных природных сорбентов на порядок выше их немодифицированных аналогов и достигает 5,0-4,1 мг-экв/г по 0,1н раствору HCl. Повышенное содержание ионообменных, хелатообразующих групп в их структуре обуславливает высокую извлекающую способность по ионам тяжелых металлов ( $Pb^{2+}$ ) и крупномолекулярным

эндотоксинам, таким как билирубин. Установлено, что в зависимости от кислотности раствора фосфорнокислый лигнинсодержащий катионит может поглощать более 60 % свинца.

Сорбция билирубина *in vitro* высокопроницаемыми анионитами на основе гидролизного лигнина, модифицированного ВЭМЭА, МВП и длинноцепным сшивающим агентом, из растворов с показателями рН, солевого фона в пределах физиологической нормы достигает 2,33 мг/г. Степень извлечения при этом составляет 58,5 %. В аналогичных условиях известные макропористые аниониты АМ, АН-251, применяемые в процессах гемосорбции, поглощают 0,24-1,17 мг/г билирубина.

Таким образом, проведенные исследования позволили разработать доступный способ получения полифункциональных сорбентов на основе природного лигноцеллюлозного сырья или их отходов, обладающих высокой эффективностью действия в процессах сорбции, выделения ионов тяжелых металлов и органических молекул.

Созданные сорбенты проходят испытания в Казахском институте глазных болезней, Казахском научно-исследовательском ветеринарном институте для детоксикации крови *in vivo*. В лаборатории ионообменных смол создана пилотная установка для синтеза укрупненных партий новых сорбентов.

Синтез ионообменников на основе шлам-лигнина позволил утилизировать отходы Шымкентского гидролизного завода путем их переработки в ценный продукт – отечественных сорбентов, имеющих перспективу использования в качестве гемосорбентов, очищающих биологические среды и нативную кровь от эндотоксина – билирубина, средств, повышающих качество питьевой, сточных вод за счет увеличения избирательности извлечения ионов тяжелых металлов.

**СИНТЕЗ 9,10-АНТРАХИНОНА ПО РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА В  
РАСТВОРАХ МО-V-ФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ**

Жижина Е.Г., Симонова М.В., Русских В.В.<sup>1</sup>, Матвеев К.И.

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

<sup>1</sup>*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,*

*Новосибирск*

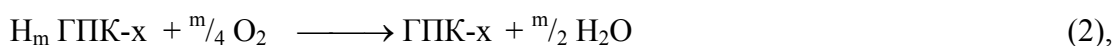
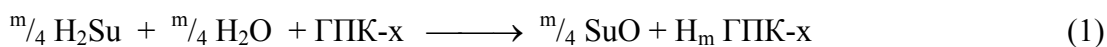
*E-mail: [zhizh@catalysis.nsk.su](mailto:zhizh@catalysis.nsk.su)*

Антрахинон (АХ) и его производные широко используются во многих странах с развитой целлюлозно-бумажной промышленностью в качестве катализаторов делигнификации древесины, позволяющих увеличить выход целлюлозы, степень ее отбеливания и прочностные свойства. Широкое распространение в зарубежной технологии делигнификации нашел «растворимый АХ» - натриевая соль полупродукта диенового синтеза антрахинона–1,4,4а,9а-тетрагидроантрахинон (ТГА) [1].

Все существующие методы получения АХ можно разделить на две большие группы. Первая группа включает реакции окисления антрацена в АХ сильными окислителями при 350-400 °С. Вторая группа методов базируется на реакциях циклизации, из которых главными являются реакции внутримолекулярного ацилирования и диеновый синтез. Недостатками существующих технологий является трудность выделения АХ и большое количество вредных отходов.

Реакция диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера) занимает одно из центральных мест в органическом синтезе. В качестве кислотных катализаторов реакции используются, как правило, сильные кислоты. Пара-хиноны бензольного и нафталинового рядов проявляют свойства активных диенофилов и вступают в реакцию с 1,3-бутадиеном и его производными.

Растворы Мо-V-фосфорных гетерополикислот состава  $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$  (ГПК-х, где х - число атомов V в молекуле, х=3-6), обладающие свойством обратимой окисляемости, обычно используются в качестве катализаторов процессов окисления (3), которые можно представить двумя стадиями (1) и (2).



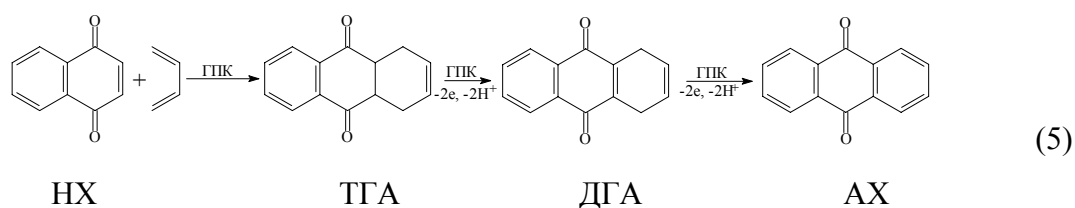
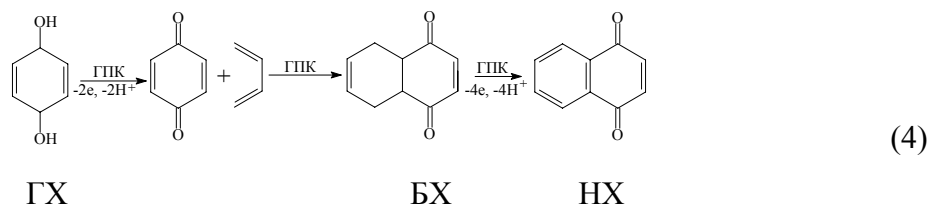
где  $H_m \text{ГПК-х}$  - восстановленная на  $m$  электронов форма ГПК-х.



Мы продемонстрировали, что в растворах ГПК-х, имеющих низкие значения рН (0-1.5), можно проводить реакции диенового синтеза и окисления *в одну технологическую стадию* [1-3]. В таких процессах ГП-кислоты играют роль бифункциональных катализаторов.

Было показано [1], что из гидрохинона (ГХ) по схеме 4 можно получить 1,4-нафтохинон (НХ), который далее вступает в реакции по схеме 5, давая 9,10-антрахинон (АХ) и его гидрированные производные (ТГА-1,4,4а,9а-тетрагидроантрахинон-9,10, ДГА-1,4-дигидроантрахинон-9,10).

В том случае, если для получения АХ в качестве субстрата используют ГХ (схема 4+5), то получается смесь АХ, ДГА и ТГА.



Максимальный выход АХ по схеме (4)+(5) достигает 20 %. Аналогичная смесь получается, если субстратом является НХ. В этом случае выход АХ достигает 54 %. Реакции проводятся при 40-80 °С в 0.2-0.25 М растворах ГПК-х в атмосфере 1,3-бутадиена при атмосферном давлении.

Регенерируемость растворов ГПК-х кислородом по реакции (2) [4] открывает перспективы разработки эффективных каталитических способов получения АХ.

#### Литература

1. Жижина Е. Г., Матвеев К.И., Русских В.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 11. № 1. С. 47-51.
2. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Русских В.В., Матвеев К.И. // Катализ в промышленности. 2005. № 1. С. 12-17.
3. Симонова М.В., Жижина Е.Г., Русских В.В., Матвеев К.И. Получение катализатора делигнификации древесины – смеси 9,10-антрахинона и его производных в присутствии Мо-V-фосфорных гетерополиокислот. Материалы II Всерос. конф. “Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности”. 2004 г. Пермь. С. 160-163.
4. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // Химия в интересах устойчивого развития. Т. 12. № 6. С. 683-688.

**УНИВЕРСАЛЬНАЯ АППРОКСИМИРУЮЩАЯ ФУНКЦИЯ ДЛЯ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАРИАЦИЙ ЛЮБЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ В ПРЕДЕЛАХ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ**

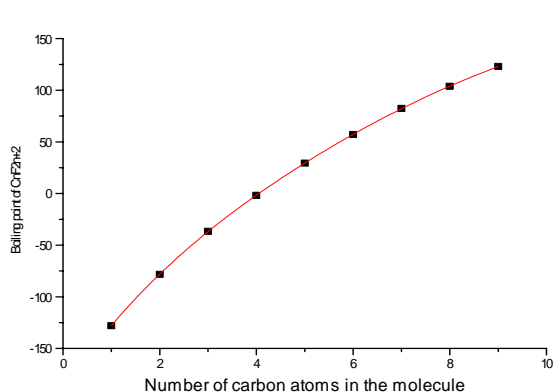
Зенкевич И.Г.

*НИИ химии Санкт-Петербургского государственного университета, Санкт-Петербург*

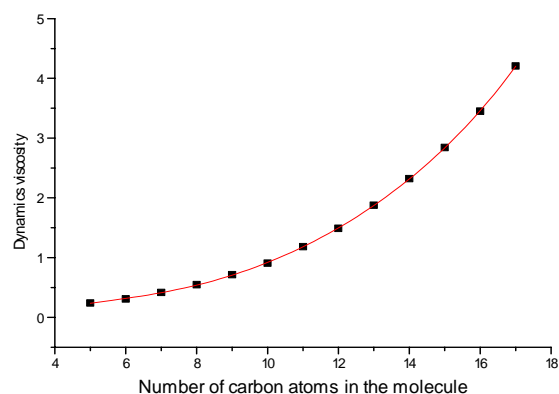
*E-mail: [igor@IZ6246.spb.edu](mailto:igor@IZ6246.spb.edu)*

Различные физико-химические константы органических соединений (температуры кипения  $T_{\text{кип}}$ , температуры плавления  $T_{\text{плавл}}$ , показатели преломления  $n_D^{20}$ , относительные плотности  $d_4^{20}$  и др.) сохраняют свое значение для идентификации органических соединений до настоящего времени. Однако по объективным причинам (сложности синтеза, большое число изомеров и др.) далеко не все вещества охарактеризованы полными наборами соответствующих констант. Этот факт объясняет актуальность теоретического расчета значений различных свойств органических соединений.

Одна из групп методов решения этой задачи основана на выявлении зависимостей, характеризующих изменения разных свойств ( $A$ ) от положения соединений в соответствующих гомологических рядах, т.е.  $A = f(n_C)$ , где  $n_C$  – число атомов углерода в молекуле. Сложность такого подхода связана с их нелинейным характером. В качестве иллюстрации на Рис. 1 приведена зависимость  $T_{\text{кип}}(n_C)$  для перфтор- $n$ -алканов  $C_nF_{2n+2}$ , а на Рис. 2 – динамических вязкостей  $\eta(n_C)$  для  $n$ -алканов.



**Рис. 1.** Нелинейная зависимость температур кипения перфторалканов от числа атомов углерода в молекуле



**Рис. 2.** Нелинейная зависимость динамической вязкости  $n$ -алканов от числа атомов углерода в молекуле

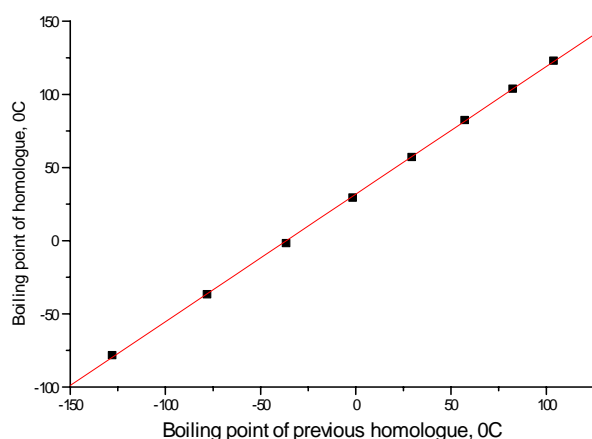
«Стандартная» аппроксимация таких зависимостей полиномами разных степеней обеспечивает приемлемую точность только в незначительных пределах вариаций числа атомов углерода в молекулах, и явно не удовлетворительна для целей экстраполяции.

Между тем, существует общее соотношение, позволяющее привести вариации любых свойств органических соединений ( $A$ ) в пределах гомологических рядов к линейному виду. Оно связывает значения  $A$  любых гомологов со значениями этих же свойств для предыдущих гомологов, т.е. относится к типу рекуррентных уравнений, ранее не применявшихся для решения подобных задач:

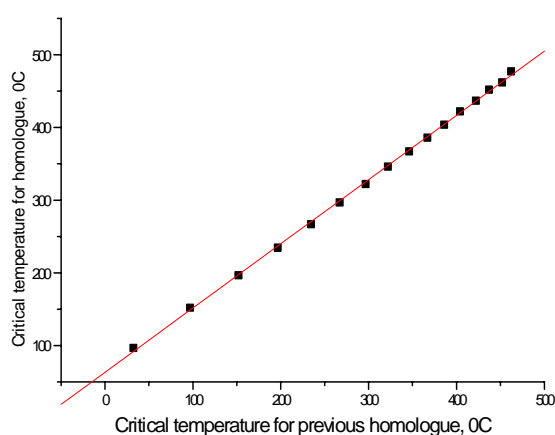
$$A(n+1) = a A(n) + b \quad (1)$$

Коэффициенты  $a$  и  $b$  вычисляются методом наименьших квадратов; коэффициенты корреляции подобной линейной зависимости для любых свойств органических соединений составляют не менее 0.999 (!).

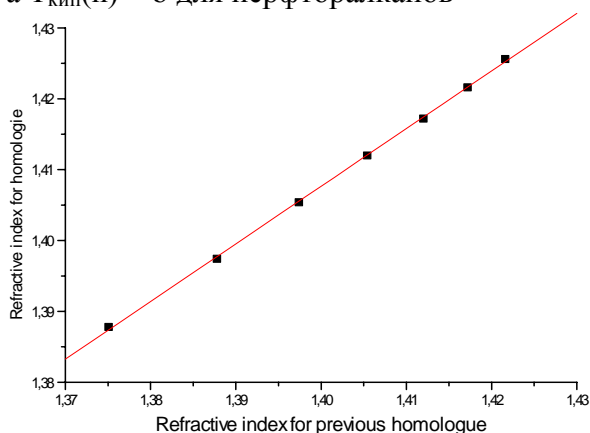
Возможности этого универсального соотношения можно проиллюстрировать на примере температур кипения перфтор- $n$ -алканов (Рис. 3, ср. с Рис. 1), критических температур  $n$ -алканов (Рис. 4), их показателей преломления (Рис. 5) и динамических вязкостей (Рис. 6, ср. с Рис. 2):



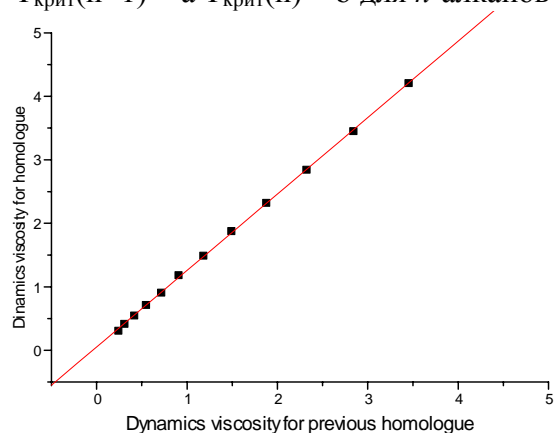
**Рис. 3.** Линейная зависимость  $T_{\text{кип}}(n+1) = a T_{\text{кип}}(n) + b$  для перфторалканов



**Рис. 4.** Линейная зависимость  $T_{\text{крит}}(n+1) = a T_{\text{крит}}(n) + b$  для  $n$ -алканов



**Рис. 5.** Линейная зависимость  $n_D^{20}(n+1) = a n_D^{20}(n) + b$  для  $n$ -алканов



**Рис. 6.** Линейная зависимость  $\eta(n+1) = a \eta(n) + b$  для  $n$ -алканов



## СД-III-12

Аналогичные линейные зависимости наблюдаются для значений поверхностного натяжения, критических давлений, энергий ионизации, диэлектрической проницаемости, дипольных моментов, коэффициентов распределения в гетерофазных системах и многих других свойств.

При значениях коэффициентов  $a = 1$ ,  $b \neq 0$  уравнение (1) характеризует арифметические прогрессии, а при  $a > 1$  и  $b = 0$  – геометрические. Оно имеет следующее алгебраическое решение:

$$A(n) = k a^n + b (a^n - 1) / (a - 1) \quad (a, b, k - \text{константы})$$

из которого следует важное следствие. При гипотетическом увеличении числа атомов углерода в молекуле ( $n_C \rightarrow \infty$ ) значения  $A$  могут как неограниченно возрастать (при  $a > 1$ ), так и стремиться к конечному пределу, а именно  $A(n_C \rightarrow \infty) = b / (a - 1)$  при  $a < 1$ . Следовательно, оно применимо для описания любых свойств органических соединений как имеющих, так и не имеющих предельных значений.

Универсальный характер соотношения (1) объясняет крайне разнообразные области его применения (иллюстрируется примерами).

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ  
МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СОРБЦИЮ ЛЕКАРСТВЕННЫХ  
ВЕЩЕСТВ ЦВИТТЕРИОННОЙ ПРИРОДЫ**

Зимницкий Д.С., Юркштович Т.Л., Бычковский П.М.

*Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,*

*Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: [zimnitsky@tut.by](mailto:zimnitsky@tut.by)*

Среди полимеров медицинского назначения особое место занимает монокарбоксилцеллюлоза (МКЦ), получаемая окислением целлюлозы оксидом азота(IV), содержащая карбоксильные группы, локализованные преимущественно в положении С6 глюкопиранозного цикла, и обладающая целым комплексом ценных с медицинской точки зрения свойств: выраженное гемостатическое и некоторое иммуностимулирующее и репаративное действия, способность рассасываться и предотвращать развитие спаечных процессов при имплантации в организм, отсутствие токсических проявлений [1]. Наличие карбоксильных групп в составе МКЦ обеспечивает возможность иммобилизации на ней различных лекарственных веществ (ЛВ) для достижения пролонгации их действия, уменьшения дозировки, частоты приема, а следовательно, и снижения побочного нежелательного воздействия ЛВ на организм.

На процесс сорбционной иммобилизации ЛВ на МКЦ большое влияние оказывают важнейшие физико-химические характеристики сорбента (степень структурной упорядоченности, удельная поверхность, степень набухания и т.д.), а также свойства и состав растворителя. Кроме того, степень структурной упорядоченности МКЦ будет влиять на скорость рассасывания комплексного препарата в организме и продолжительность его действия.

С целью определения влияния физико-химических свойств сорбента на сорбцию ЛВ цвиттериевой природы были синтезированы образцы МКЦ с одинаковой обменной емкостью (~1,8 мг-экв/г), но с различной степенью кристалличности, что достигалось использованием для окисления исходной и мерсеризованной целлюлоз растворов оксида азота(IV) в тетрахлорметане с различной концентрацией окисляющего агента [2]. Сорбцию ЛВ цвиттериевой природы ( $\alpha$ -аминокислоты

### СД-III-13

глицин, L-аланин, L-пролин, L-триптофан и  $\beta$ -лактамыные антибиотики цефалексин и ампициллин) из водных и водно-спиртовых (водно-этанольных и водно-изопропанольных) растворов образцами МКЦ изучали в статических условиях при температуре  $298 \pm 0,5$  К.

Было установлено, что сорбция исследованных ЛВ из их водных растворов в изоэлектрической области рН происходит в результате переноса протона от карбоксильной группы МКЦ к карбоксилат-иону цвиттериона сорбата. Избирательность сорбции МКЦ исследованных цвиттерлитов увеличивается с ростом относительной гидрофобности сорбата за счет увеличения вклада дополнительных неионных взаимодействий

Зависимость сорбции цвиттерлитов МКЦ от рН равновесных растворов имеет экстремальный вид и может быть объяснена протеканием двух противоположно влияющих на сорбционный процесс факторов: увеличением степени диссоциации карбоксильных групп МКЦ с ростом рН и уменьшением содержания в растворе катионной формы цвиттерлита, сорбция которой более выгодна по сравнению с цвиттерионной. Максимум сорбции лежит в области рН 3,0-3,5, т.е. когда в растворе совместно находятся катионная и цвиттерионная формы сорбата, причем катион цвиттерлита избирательно сорбируется МКЦ.

Константы межфазного распределения сорбции цвиттерлитов МКЦ увеличиваются при переходе от воды к бинарным водно-спиртовым растворителям, а также с ростом мольной доли спирта в растворе и его молекулярной массы. Основной вклад в увеличение сорбции в бинарных водно-спиртовых средах вносит десольватация ионогенных групп цвиттерионов, растущая с увеличением мольной доли и молекулярной массы спирта.

Значения сорбции из водных растворов образцами МКЦ с одной обменной емкостью, но с различной степенью структурной упорядоченности, практически совпадают, что вероятно, связано со значительным набуханием образцов МКЦ в воде, которое нивелирует различную доступность карбоксильных групп у различающихся степенью структурной упорядоченности образцов МКЦ. В бинарных водно-спиртовых растворителях, в ряду МКЦ с одной обменной емкостью, наибольшей сорбционной способностью обладает МКЦ, полученная окислением мерсеризованной целлюлозы, что обусловлено более высокой доступностью карбоксильных групп этой МКЦ для молекул цвиттерлитов при уменьшении степени набухания сорбента в водно-спиртовых растворителях по сравнению с водой [3].

В результате проведенных исследований была разработана технология получения препарата, содержащего сорбированные МКЦ цефалексин и L-пролин, который рассасывается при имплантации в организм, обладает комбинированным кровоостанавливающим, антимикробным, репаративным и анальгетическим действиями.

#### Литература

1. Stillwell R.L., Marks M. G., Saferstein L., Wiseman D. Drug Target. Delivery. 1997, 7, 291.
2. Zimnitsky D.S., Yurkshtovich T.L., Bychkovsky P.M. J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. 2004, 42, 4785.
3. Zimnitsky D.S., Yurkshtovich T.L., Bychkovsky P.M. J. Phys. Chem. B. – 2004, 108, 17812.

## ГЕТЕРОГЕННЫЕ БИОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В САХАРИСТЫЕ КРАХМАЛОПРОДУКТЫ

Коваленко Г.А., Перминова Л.В., Сухинин С.В., Аксенов В.В.

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

*E-mail: [galina@catalysis.ru](mailto:galina@catalysis.ru)*

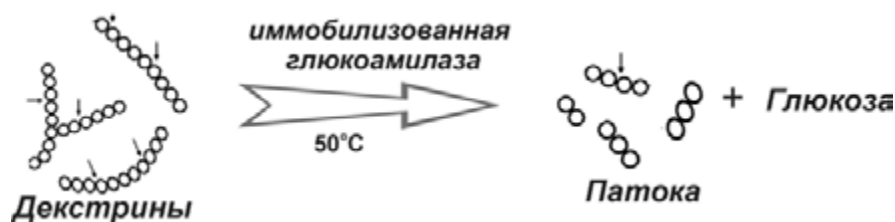
Проблема максимально полного извлечения и рационального использования всех компонентов растительного сырья, в том числе собранного урожая зерновых крахмалоносов, несомненно, является актуальной. Для пищевой промышленности ценными продуктами переработки, обладающими высокой потребительской стоимостью, являются крахмал, сахаристые крахмалопродукты (патоки) и пищевой белок (клейковина). Для комбикормовой промышленности такими продуктами являются отруби, кормовая патока, кормовые добавки, содержащие протеин. Непременным условием повышения производительности и интенсификации биопроцессов, в том числе процессов переработки растительного крахмалсодержащего сырья, является разработка биореакторов нового поколения, в которых основное внимание уделяется существенной интенсификации массопереноса между исходным субстратом и биокатализатором. Несомненно, что результаты этих работ могут служить основой для модернизации существующего производства или инновационной

деятельности по созданию новых конкурентоспособных технологий.

Ключевыми стадиями переработки крахмала являются *декстринизация* и *осахаривание* (см. схему). В данной работе разработаны и изучены исключительно *ферментативные* (а не кислотные) технологии гидролиза сырья, что существенно повышает качество и чистоту конечных продуктов, а также исключает наличие экологически небезопасных сточных вод. Данные технологии позволяют легко регулировать состав крахмальных



паток (низкоосахаренная, карамельная, мальтозная, глюкозно-мальтозная) для их дальнейшего использования в любом пищевом производстве, будь то пивоварение или получение начинок для конфет.



Существенным отличием предложенных в работе технологий является то, что стадия осахаривания крахмала (на рисунке) осуществляется в *гетерогенном режиме* с участием твердого биокатализатора, который представляет собой фермент – глюкоамилазу, иммобилизованную на поверхности углеродсодержащих неорганических носителей, различающихся как макроструктурой (сотовые монолиты, пено-материалы, гранулы), текстурными характеристиками (удельной поверхностью, пористостью), так и морфологией углеродного слоя и химическими свойствами поверхности [1, 2].

В работе специально для работы с твердыми (гетерогенными) биокатализаторами разработаны и апробированы в лабораторном масштабе два типа вихревых реакторов – *роторно-инерционный биореактор (РИБ)* и *вихревой погружной реактор (ВИПР)*. Роторно-инерционный биореактор сконструирован для работы с биокатализаторами, приготовленными на основе макроструктурированной углеродсодержащей пенокерамики. Вихревой погружной реактор предназначен для работы с гранулированными биокатализаторами. Реакторы исследованы в гетерогенных процессах осахаривания крахмала до патоки и инверсии сахарозы до инвертного сиропа [3,4]. Показано, что в оптимальных условиях работы вихревых реакторов производительность процесса осахаривания крахмала, а также активность гетерогенных биокатализаторов в 1,5-2 раза выше, чем в традиционном реакторе с неподвижным слоем катализатора [3].

#### Литература

1. Пармон В.Н., Коваленко Г.А.// Хранение и переработка сельхозсырья. 2003. № 8. С. 116-120.
2. Коваленко Г.А., Симакова И.Л., Симаков А.В., Перминова Л.В., Хомов В.В., Сухинин С.В.//Катализ в промышленности. 2004. № 2. С.41-47
3. Коваленко Г.А., Сухинин С.В., Симаков А.В., Перминова Л.В., Комова О.В., Хомов В.В.// Биотехнология. 2004. № 1. С. 83-90.
4. Коваленко Г.А., Сухинин С.В., Симаков А.В., Перминова Л.В., Комова О.В., Хомов В.В.// Биотехнология. 2005. № 1. С. 68-72.

**РАСТВОРИМОСТЬ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОДУКТА СИНТЕЗА  
САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ЧИСТОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ  
СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА**

Максудов Р.Н., Новиков А.Е., Тремасов Е.Н., Гумеров Ф.М

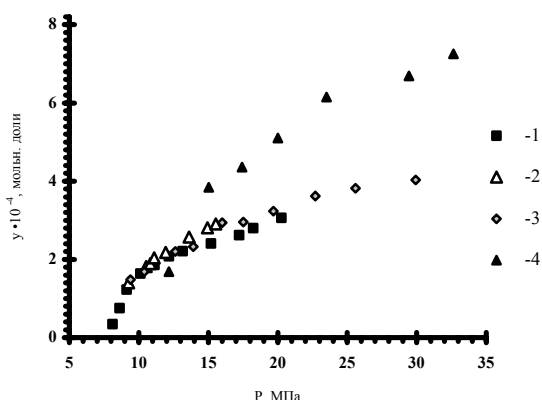
*Казанский государственный технологический университет, Казань*

*E-mail: [maxoudov@kstu.ru](mailto:maxoudov@kstu.ru)*

Салициловая кислота используется в пищевой промышленности, в производстве красителей, искусственных пахучих веществ, в косметике и медицине, что обуславливает высокие требования к ее чистоте.

В настоящей работе выявлена и экспериментально подтверждена принципиальная возможность очистки продукта синтеза салициловой кислоты методом сверхкритической флюидной экстракции. На проточной экспериментальной установке [1] исследована растворимость салициловой кислоты и фенола, как основной технологической примеси, в чистом и модифицированном этанолом и метанолом сверхкритическом  $\text{CO}_2$  и проведена очистка продукта синтеза салициловой кислоты при температуре 308 К в диапазоне давлений 7.8 – 12 МПа. В результате получен продукт, по содержанию салициловой кислоты отвечающий требованиям Государственной фармакопеи.

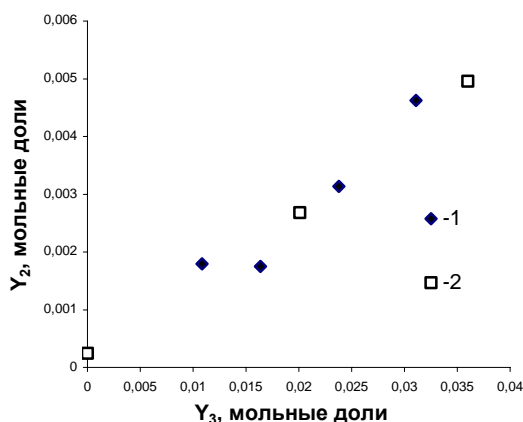
Измерение растворимости химически чистой салициловой кислоты в чистом сверхкритическом диоксиде углерода проводилось на изотермах 308 К и 323 К в интервале давлений от 9 до 33 Мпа (рисунок 1).



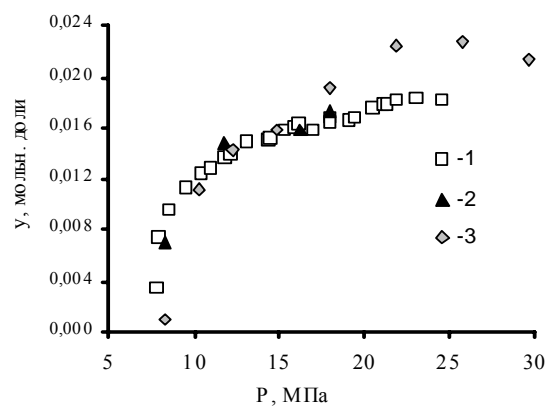
**Рис. 1.** Растворимость салициловой кислоты в сверхкритическом диоксиде углерода. 1 - 308 К [2]; 2 - 308 К [3]; 3 - 308 К настоящая работа; 4 - 323 К настоящая работа.

Также измерена растворимость салициловой кислоты в модифицированном этанолом (до 3% масс.) диоксиде углерода при температуре 308 К и давлении 14.4 МПа. Эти результаты представлены на рисунке 2, где  $Y_2$  – растворимость салициловой кислоты, а  $Y_3$  – мольная концентрация этанола в системе «СК  $\text{CO}_2$ -этанол-салициловая кислота». Результаты по системе «СК  $\text{CO}_2$ -метанол-салициловая кислота» будут представлены в полном тексте доклада.

Измерения растворимости фенола проведены при температуре 308 К в интервале давлений от 8 до 20 МПа и при температуре 311 К в интервале давлений от 8 до 30 МПа (рисунок 3).



**Рис.2.** Зависимость растворимости салициловой кислоты от концентрации этанола в системе «СК CO<sub>2</sub>-этанол-салициловая кислота» при температуре 308 К и давлении 14,4 МПа. 1 – настоящая работа; 2 – [3].



**Рис. 3.** Растворимость фенола в сверхкритическом диоксиде углерода. 1 – 308 К [4]; 2 – 308 К настоящая работа; 3 – 311 К настоящая работа.

### Литература

1. Максудов Р.Н., Новиков А.Е., Тремасов Е.Н., Гумеров Ф.М. Исследование растворимости салициловой кислоты в сверхкритическом CO<sub>2</sub> // Вестник Казанского технологического университета. – Казань. «Отечество», 2003. - № 1. – С. 207-211.
2. Gurdial G., Foster N. Solubility of o-Hydroxybenzoic acid in supercritical carbon dioxide // Ind. Eng. Chem. Res., 1991. № 3. P 575-580.
3. Ke J., Mao C., Zhong M., Han B. and Yan H. Solubilities of salicylic acid in supercritical carbon dioxide with ethanol cosolvent // J. Supercritical Fluids, 1996. № 9. P 82-87.
4. Van Leer R.A., Paulaltis M.E. Solubilities of Phenol and Chlorinated Phenols in Supercritical Carbon Dioxide // J. Chem. Eng. Data, 1980. V. 25. № 3. P. 257-259.



## РАСТВОРИМОСТЬ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ МАСЛА СЕМЯН АМАРАНТА В ЧИСТОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Максудов Р.Н., Тремасов Е.Н., Новиков А.Е., Гумеров Ф.М.

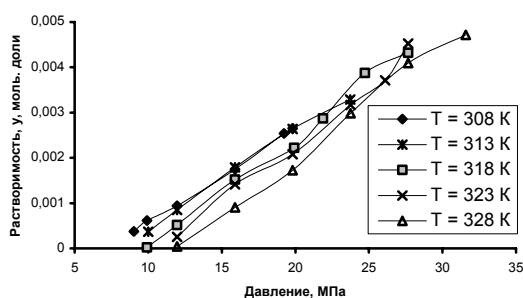
Казанский государственный технологический университет, Казань

E-mail: [evgenijtremasov@mail.ru](mailto:evgenijtremasov@mail.ru)

Настоящая работа является частью исследований по экстрагированию масла из семян амаранта сверхкритическим диоксидом углерода [1].

Сквален ( $C_{30}H_{50}$ ) – наиболее ценное соединение в составе амарантового масла, используется для производства стероидных гормональных препаратов, для профилактики онко- и кардиозаболеваний, в качестве детоксифицирующего средства, для косметических целей, а также смазочных материалов для компьютерных дисков. Для выдачи технологических рекомендаций на проектирование промышленной экстракционной установки и определения режимных параметров процесса экстрагирования осуществлены измерения растворимости компонентов масла из семян амаранта в чистом и модифицированном сверхкритическом диоксиде углерода на двух лабораторных проточных экстракционных установках, описанных в [2, 3].

Для исследования использовался сквален чистотой 99.3 %. Измерения проводились в диапазонах температур 308÷328 К и давлений 8÷33 МПа. Результаты измерения растворимости сквалена в чистом сверхкритическом  $CO_2$  показаны на рис. 1.

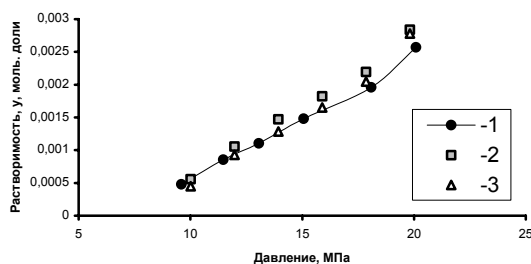


**Рис. 1.** Растворимость сквалена в чистом сверхкритическом  $CO_2$ .

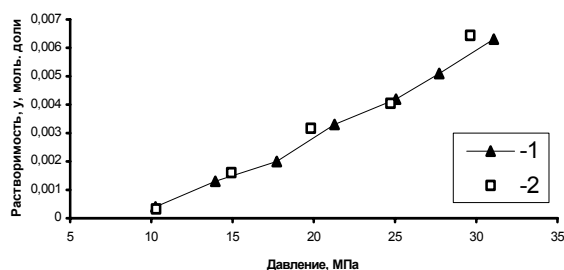
Для подтверждения корректности полученных результатов были проведены измерения растворимости олеиновой кислоты, входящей в состав амарантового масла, растворимость которой в сверхкритическом  $CO_2$  представлена в литературе [4, 5]. Использовалась олеиновая кислота с чистотой 99.8 %.

Сравнение результатов наших измерений с литературными на изотермах 308 К и 313 К, в зависимости от давления, представлено на рис. 2 и 3. Следует отметить, что при расчете растворимости нами принималась остаточная масса растворяемого вещества в

экстракторе после выдержки 12÷16 часов при атмосферных условиях, в течение которой растворенный диоксид углерода покидает жидкую фазу (процесс дегазации).



**Рис. 2.** Растворимость олеиновой кислоты в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  на изотерме 308 К. 1 – [4], 2 – настоящая работа, 3 – настоящая работа без учета дегазации.



**Рис. 3.** Растворимость олеиновой кислоты в сверхкритическом  $\text{CO}_2$  на изотерме 313 К. 1 – [5], 2 – настоящая работа.

Максимальная расчетная погрешность измерений растворимости оценивается нами в пределах 10 %. Расхождения с литературными данными лежат в пределах суммарной погрешности результатов измерений.

Результаты измерений растворимости сквалена в сверхкритическом  $\text{CO}_2$ , модифицированном этанолом, будут представлены в полном докладе.

Проект принят к реализации в ОАО "Инновационно-производственный" технопарк "Идея", г.Казань ([www.tpidea.ru](http://www.tpidea.ru)).

#### Литература

1. Максудов Р.Н., Тремасов Е.Н., Новиков А.Е., Гумеров Ф.М. и др. Выделение масла с высоким содержанием сквалена из семян амаранта сверхкритическим диоксидом углерода // Вестник Казанского технол. ун-та. 2004, № 1-2, с. 172-176.
2. Максудов Р.Н., Новиков А.Е., Тремасов Е.Н., Гумеров Ф.М. Экспериментальная установка для проведения процессов сверхкритической флюидной экстракции с использованием жидкого соразтворителя // Вестник Казанского технол. ун-та. 2004, № 1-2, с. 168-172.
3. Максудов Р.Н., Тремасов Е.Н., Новиков А.Е., Truong Nam Hung, Гумеров Ф.М. Исследование экстракции масла из семян амаранта и измерение растворимости сквалена в сверхкритическом диоксиде углерода // Вестник Казанского технол. ун-та. 2005, сдана в печать.
4. Foster N.R., Yun S.L.J., Ting S.S.T. Solubility of oleic acid in supercritical carbon dioxide // The Journal of Supercritical Fluids, 1991, № 4. P. 127-130.
5. Zer-Ran Yu and Syed S. H. Rizvi. Phase equilibria of oleic acid, methyl oleate, and anhydrous milk fat in supercritical carbon dioxide // The Journal of Supercritical Fluids, 1992, № 5. P. 114-122.

## СД-III-17

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИКИ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ КРАХМАЛА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

Нутрецов Т.В., Ильин М.И., Бондарь В.А., Панов Ю.Т.

*Закрытое Акционерное Общество «Полицелл», Владимирский государственный  
университет, Владимир  
E-mail: [czlpol@vtsnet.ru](mailto:czlpol@vtsnet.ru)*

В основу моделирования макрокинетики химических реакций между крахмалом (функциональные группы ОН) монохлорацетатом натрия (СI), гидроксидом натрия в присутствии воды (носитель и разбавитель реагентов) положена следующая физическая модель:

- в зоне протекания реакции (микроуровень) создается равномерное распределение концентраций реагентов;
- двухфазная система реагенты - вода при определенной концентрации воды принимается квазитвердой и квазигомогенной;

Предложены следующие кинетические модели при идеальном смешении реагентов:

$$1. \frac{dC}{d\tau} = -K_1 * C * C_1 * C_2$$

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -K_1 * C * C_1 * C_2 - K_2 * C_1 * C_2$$

$$2. \frac{dC}{d\tau} = -K_1' * C_1 * C_2$$

$$\frac{dC_1}{d\tau} = -K_1' * C_1 * C_2 - K_2 * C_1 * C_2$$

$$C_2 = C_1 + C_{2н} - C_{1н},$$

где:  $\tau$  - текущее время, с;

$C, C_1, C_2$  - текущие концентрации ОН - групп крахмала, NaOH, NaCOOCH<sub>2</sub>Cl соответственно, моль/кг;

$K_1, K_1'$  - брутто-константы скорости реакции между ОН - группами крахмала и монохлорацетатом натрия (основная реакция).

$K_2$  - брутто-константа скорости реакции между NaOH и монохлорацетатом натрия (побочная реакция).

$C_{н}, C_{1н}, C_{2н}$  - начальные концентрации.

Разработан экспериментальный стенд для исследования макрокинетики карбоксиметилирования крахмала. Принцип работы стенда основан на экзотермичности реакции. В экспериментальной ячейке стенда создаются адиабатические условия протекания реакции. В эксперименте проводится запись температуры  $T(\tau)$  реакционной массы во времени. На базе модели 1 разработана кинетическая модель для адиабатической экспериментальной ячейки и алгоритм расчета температурной зависимости  $K_1(T)$  и  $K_2(T)$  по экспериментальным термокинетическим кривым зависимости температуры реакционной массы  $T(\tau)$  от времени. В результате анализа литературных данных по кинетике карбоксиметилирования крахмала в твердой фазе это исследование проводится впервые. Результаты данных исследований используются в производстве карбоксиметилкрахмала твердофазным методом в ЗАО «Полицелл».

**СД-III-18**

**ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ ВИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ  
БЕЗОТХОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ**

Олешко Г.И., Петухова О.В.

*Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь*

*E-mail: [perm@pfa.ru](mailto:perm@pfa.ru)*

Растения являются одним из важнейших источников сырья для получения эффективных и безопасных лекарственных средств.

С целью выявления продуктивных зарослей и запасов лекарственного растительного сырья нами проводятся комплексные исследования по изучению ресурсов дикорастущих лекарственных растений региона Урала и оценке экологического состояния зарослей. Ежегодно определяются биологический, эксплуатационный запасы лекарственного растительного сырья и возможный ежегодный объем заготовок. Полученные результаты ресурсоведческих исследований передаются заготовительным организациям и Департаментам по охране природы для практического использования и составления Кадастра дикорастущих лекарственных растений.

В связи с тем, что объектами исследования являются дикорастущие лекарственные растения промысловых массивов, постоянно подвергающиеся антропогенному и техногенному воздействию, на территории Пермской, Свердловской и Оренбургской областей нами изучается содержание в лекарственном сырье тяжелых металлов и проводится радиологический контроль сырья. Разработаны рекомендации по заготовке экологически чистого лекарственного растительного сырья на территории Уральского региона.

В связи с расширением ассортимента лекарственных растительных средств на основе измельченного сырья (таблетки, фильтр-пакеты, сборы, комплексные препараты) необходим усиленный контроль их качества. Для некоторых видов лекарственного растительного сырья и фитопрепаратов не предусмотрена стандартизация по группам биологически активных веществ. С учетом современной стратегии выбора методов стандартизации для отдельных видов лекарственного растительного сырья и лекарственных средств на его основе необходима оптимизация и унификация методик качественного и количественного определения действующих

веществ. От качества сырья зависит и качество получаемых из него препаратов. В результате научных исследований нами разработаны унифицированные методики, позволяющие идентифицировать травы зверобоя, хвоща, сушеницы, фиалки, горцов, листья подорожника и мать-и-мачехи, коры крушины, дуба, калины, подземные органы змеевика, бадана, лопуха, лапчатки, щавеля, ревеня, левзеи и фитопрепараты на их основе: отвары из всех кор, корневищ, корней, брикеты, сироп крушины, комплексные препараты с порошком коры крушины (“Викалин”, “Викаир”, “Викрам”) и др.

С целью поиска новых источников, способных расширить сырьевую базу и номенклатуру лекарственного сырья и фитопрепаратов, нами проведены исследования листьев земляники садовой, травы манжетки, травы фиалки и корней хрена. Предложено использовать в медицинской практике новые виды лекарственного растительного сырья: листья земляники садовой в качестве диуретического, противовоспалительного и ранозаживляющего средства, траву манжетки обыкновенной как гипогликемическое средство, корни хрена - иммунокорректирующего и противовоспалительного препарата. На эти виды сырья разработана новая нормативная документация.

Для внедрения ресурсосберегающих технологий в производство готовых лекарственных средств на основе сырья растительного происхождения нами проведено изучение шрота цветков ноготков после получения настойки. Доказана возможность использования шрота цветков ноготков в медицинской практике в качестве противовоспалительного и иммуномодулирующего средства.

С применением современных технологий разработаны лабораторно-промышленные регламенты на получение сухих экстрактов из листьев земляники садовой и шрота цветков ноготков, травы фиалки, апробация которых проведена на ОАО «Биохиммаш», г. Москва.

Результаты научных исследований могут быть использованы в практическом здравоохранении.

**ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЛЕКФОРМ АНИЛОКАИНА  
В ВЕТЕРИНАРНОЙ ПРАКТИКЕ**

Панцуркин В.И., Алексеева И.В., Малкова Т.Л., Карпенко Ю.Н.

*Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь*

*E-mail: [perm@pfa.ru](mailto:perm@pfa.ru)*

Интенсификация сельскохозяйственного производства в области животноводства не может быть успешно решена без использования новых высокоэффективных медикаментозных средств для лечения животных. В частности, это относится к местным анестетикам, единственным представителем которых, разрешенных для применения в ветпрактике, является новокаин, имеющий ряд существенных недостатков.

В Пермской государственной фармацевтической академии (ПГФА) осуществлен синтез, проведена первичная фармакологическая оценка и рекомендовано для внедрения в практику соединения ПХ 4/13 с выраженными анестезирующими свойствами. Совместно с ИТХ УрО РАН соединение доведено до фармацевтического препарата под названием анилокаин.

На основе анилокаина разработан ряд лекарственных форм, представителями которых являются, в частности, 1 % и 2 % инъекционные растворы и мазь «Аникол». Решением Ветфармбиосовета препараты рекомендованы для широких производственных испытаний, проведенные в ряде научных и практических учреждений, результаты которых свидетельствуют о следующем.

*Поверхностная анестезия* исследовалась на глазах животных (собаки, овцы, коровы и лошади). При применении 1 % раствора анилокаина обезболивание наступало через 7-8 мин. (новокаина 10-12 мин.) продолжительностью до 80-90 мин. (новокаин 40-50 мин.), 2 % раствора анилокаина соответственно - через 4-5 мин. (5-6 мин. - новокаин) продолжительностью 2 часа (50-60 мин. - новокаин). Гиперемии во всех случаях при применении анилокаина не наблюдалось.

*Инфильтрационная анестезия* сравнивалась 0,5 % растворов анилокаина и новокаина. На собаках и овцах производили лапаротомию и кроме того у 2-х собак рассечение кожи и подлежащих тканей в области шеи. Обезболивание происходило от действия обоих препаратов, однако глубина и продолжительность анестезии анилокаином значительно превосходила анестезию новокаином. Послеоперационный воспалительный отек при инфильтрационной анестезии анилокаином был менее выражен, чем после использования новокаина.

*Проводниковая анестезия* сравнивалась для 2 % растворов анилокаина и новокаина. У животных обезболиванию подвергался лучевой нерв. Обезболивание дистальных участков дорзо-латеральной поверхности от анилокаина наступало спустя 1,5 мин. (новокаина - 3,5 мин.) и флексия продолжалась 2 часа (новокаина - 40 мин.).

Таким образом, анилокаин при равной токсичности с новокаином проявляет выраженную поверхностноанестезирующую активность, а также более длительное обезболивающее действие при инфильтрационной и проводниковой анестезии.

Мазь «Аникол», разработанная в ПГФА, проявляет обезболивающую, противовоспалительную и антимикробную активность, без антибиотиков.

Одним из учреждений, проводивших производственные испытания мази «Аникол», является кинологический центр МО РФ. Исследования на собаках показали, что мазь весьма эффективна при лечении рваных, а также гнойных ран, панарициев, ожогов, отморожений, острых отитов. При этом применение мази «Аникол» в два раза сокращает сроки лечения по сравнению с традиционно применяемыми средствами (эритромициновая, ихтиоловая мази, стрептоцидовый линимент, камфорное масло, борный спирт и т.д.). На базе школы служебного собаководства Северо-Западного пограничного округа мазь успешно применена для лечения ран, экзем, трофических язв, дерматитов у собак служебных пород. У коров показано эффективное применение мази при лечении сосков, а также папиллом вымени. Проведенные успешные исследования позволили Ветфармбиосовету (протокол № 4 от 09.10.97 г.) рекомендовать мазь «Аникол» для применения в ветеринарной практике в качестве ранозаживляющего и обезболивающего средства.

В условиях промышленной технологии производства молока, свинины заболеваемость животных маститом резко возросла и превратилась в важнейшую проблему животноводства. Используемые антибиотикосодержащие, сульфаниламидные и другие препараты малоэффективны. Кроме того, использование антибиотиков ведет к получению экологически некачественной продукции, отрицательно влияющей на здоровье человека. Применение в пищу продукции животноводства, пропитанной антибиотиками, ведет к нарушению работы пищеварительного тракта (возникают дисбактериозы), а также может привести к другим серьезным нарушениям функций организма. Поэтому обнадеживающими являются исследования по применению мази «Аникол» для лечения острых форм мастита крупного рогатого скота и свиноматок, которые проводятся сотрудниками фармакадемии на базе крупных хозяйств Пермской области. Метод лечения запатентован, проводятся дальнейшие более глубокие исследования.



**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ  
ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЯБЛОЧНЫХ ВЫЖИМОК**

Поворов А.А., Ерохина Л.В., Шиненкова Н.А., Китухина Г.С.

*ЗАО «Мембраны»- дочернее предприятие ОАО «Полимерсинтез», Владимир*

*E-mail: [vladimir@memb.elcom.ru](mailto:vladimir@memb.elcom.ru)*

Пектины – высокомолекулярные полисахариды, входящие в состав тканей растений и широко используются в различных областях промышленности (пищевой, косметической, фармацевтической и т.д.). Разработка и внедрение новых прогрессивных энергосберегающих технологий на основе последних достижений науки и техники решают экологические и экономические задачи производства пектина и пектинопродуктов.

В ЗАО «Мембраны» разработана технология выделения пектиновых веществ из яблочных выжимок, которая основана на оптимальном сочетании мембранных процессов (микро-, ультра- и диафильтрации).

Глубокая очистка пектинсодержащего экстракта от нерастворимых и коллоидных примесей осуществляется микрофильтрацией с использованием трубчатых мембранных элементов типа БТМ 0,5/2 с размером пор 0,6-0,8 мкм. Технология предусматривает чередование рабочего режима микрофильтрации с периодической обратноточной промывкой, что позволяет достигнуть стабильной удельной производительности мембранных микрофильтров в течение длительного времени.

На стадии ультрафильтрации осуществляется очистка пектинсодержащего экстракта от низкомолекулярных примесей и одновременное концентрирование растворимого пектина. Используются мембранные элементы рулонного типа из фторопластовой мембраны с размером пор 600-800 Å. Последующая очистка пектинового концентрата от солей осуществляется промывкой обессоленной водой в режиме диафильтрации.

Пектиновые концентраты, полученные методом ультрафильтрации, за счет удаление значительной части низкомолекулярных балластных веществ (минеральных элементов, солей, органических кислот, пигментов) имеют лучшие потребительские и желирующие свойства, чем при выпаривании под вакуумом.

Использование мембранных процессов в технологии выделения пектиновых веществ (микро- и ультрафильтрации) позволяет исключить из технологического процесса сложное, громоздкое и дорогостоящее оборудование: вакуум-выпарные установки, центрифуги для разделения пектиново - спиртовой суспензии, барабанные сушилки, ректификационные колонны для регенерации спирта.

## ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ТВОРОЖНОЙ СЫВОРОТКИ НА ООО «ВЛАДИМИРСКОЕ МОЛОКО»

Поворов А.А., Ерохина Л.В., Шиненкова Н.А., Сальников К.А., Назарова Н.А.<sup>1</sup>

*ЗАО «Мембраны» - дочернее предприятие ОАО «Полимерсинтез», Владимир*

*<sup>1</sup>ООО «Владимирское молоко», Владимир*

*E-mail: [vladimir@memb.elcom.ru](mailto:vladimir@memb.elcom.ru)*

В молочном производстве в производстве сыра и творога в больших объемах (около 80 % от объема закваски) образуется сыворотка, которая чаще всего сливается в канализацию. Стоит отметить, что сыворотка характеризуется высоким содержанием альбумина и лактозы, которые являются ценными пищевыми компонентами.

В настоящее время метод ультрафильтрации широко используется при переработке сыворотки. При этом ценным продуктом является белковый концентрат с содержанием сухих веществ 18-20 %, который используется как пищевая добавка во многих кисломолочных продуктах. Образующийся при разделении ультрафильтрат, как правило, сливается в канализацию.

ЗАО «Мембраны» совместно с ООО «Владимирское молоко» были проведены испытания пилотной установки и разработана технология переработки творожной сыворотки с целью последующего использования в основном производстве также и ультрафильтрата, обогащенного лактозой.

Предлагаемая схема переработки творожной сыворотки основана на использовании для разделения исходной сыворотки метода ультрафильтрации с применением мембранных элементов рулонного типа из мембраны типа УПМ-50 (молекулярная масса отсечения 50 000 Д).

В результате успешно проведенных экспериментальных работ руководство ООО «Владимирское молоко» приняло решение об использовании ультрафильтрата в производстве новых марок сокосодержащих напитков (напиток йогуртовый с фруктовым соком ТУ 9222-011-49309878-03).

Таким образом, применение мембранной технологии позволяет использовать продукты, полученные в процессе разделения (как белковый концентрат, так и ультрафильтрат, содержащий лактозу), для разработки новых пищевых добавок, исключить слив сыворотки в канализацию и снизить экологическую нагрузку на окружающую среду.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ  
ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ**

Поворов А.А., Ерохина Л.В., Шиненкова Н.А., Сальников К.А.

*ЗАО «Мембраны» - дочернее предприятие ОАО «Полимерсинтез», Владимир*

*E-mail: [vladimir@memb.elcom.ru](mailto:vladimir@memb.elcom.ru)*

При производстве спирта из зерна образуется послеспиртовая барда, характеризующаяся высоким содержанием белка, витаминов группы В и других биологически важных элементов. В ЗАО «Мембраны» разработана технология переработки послеспиртовой барды с использованием полимерных мембран, которая позволяет выделить и сконцентрировать ценные компоненты и одновременно очистить данный поток для слива в канализацию или на биологические очистные сооружения, либо для повторного использования в технологическом процессе.

Предлагаемая схема переработки послеспиртовой барды основана на оптимальном сочетании мембранных процессов и включает предварительную обработку исходной барды на центрифуге или сепараторе для отделения основной массы дробины. Тонкая очистка фугата от взвешенных и коллоидных частиц осуществляется микрофильтрацией с использованием трубчатых элементов типа БТМ 0,5/2, с размером пор 0,6-0,8 мкм. Технология предусматривает чередование рабочего режима фильтрации с периодической обратноточной промывкой, что позволяет достигнуть стабильной удельной производительности мембранного модуля. Концентрирование растворенных органических и неорганических соединений проводится на полиамидных обратноосмотических мембранах с гладкой поверхностью, обладающих низкой интенсивностью загрязнения и позволяющих получить концентрат с содержанием сухих веществ до 20 %. Далее концентрат подлежит сушке для получения сухой кормовой добавки.

В основу технологии положены экспериментальные данные, полученные на пилотной установке при переработке реальной послеспиртовой барды на ряде спиртовых заводов России (ОАО «Спиртзавод Петровский» пос. Петровский, Ивановской обл.; «Талицкий спиртзавод» г. Талица, Свердловская обл.; спиртоводочный комбинат «Сталк» г. Стерлитамак, республика Башкирия.). Разработанная технологическая схема может быть использована также для переработки дрожжевой суспензии и получения сухих кормовых дрожжей.

Энергозатраты в предлагаемых установках составляют 20-50 МДж/м<sup>3</sup>, что на порядок ниже, чем при использовании других традиционных процессов (выпарки, сушки и т.п.), что позволяет сделать существующие производства экономичными и рентабельными.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Радин М.А., Бабкин В.С., Мищенко А.В., Маруева Г.А., Пучков Л.В.,  
Зарембо В.И., Стрельников К.Б., Слободов А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург*

*E-mail: [aslob@ton.net.ru](mailto:aslob@ton.net.ru)*

Предлагаемая методология термодинамического описания, моделирования и расчета физико-химических процессов, протекающих в ряде конденсированных природных и технологических систем, представляет последние как раствор (твердый, жидкий, переохлажденный) всех компонентов, его составляющих, т.е. с учетом всех возможных химических превращений, способных произойти в системе. Развитие подхода включает корректный учет гетерогенного равновесия системы с газовой средой (атмосферой синтеза) заданного состава и объема (давления).

Кроме того, изучаемые системы исследованы не только как растворы (что близко для заключительных, высокотемпературных условий синтеза ряда веществ), но и как равновесные фазовые ассоциации индивидуальных веществ (соответствует начальным температурам синтеза, а также условиям старения и эксплуатации).

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

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

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

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

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

Разработанный метод итерационного решения (1)-(3) и реализующие его процедуры не имеют ограничений ни на компонентность, ни на природу исследуемых систем. Необходимые для моделирования и расчетов стандартные и

### СД-III-23

высокотемпературные термодинамические характеристики веществ получены из разработанной базы термодинамических данных, основанной на экспертизе и согласовании наиболее достоверных из имеющихся литературных данных, а также расчете недостающих.

На этой основе осуществлено термодинамическое моделирование, расчет и оптимизация процесса газофазного синтеза хлорида аммония (на основе аммиака и хлороводорода). Определено влияние состава отходящих промышленных газов, парциальных давлений, температуры на выход продукта, выявлены оптимальные условия синтеза. Количественно обоснованы преимущества данной технологии перед известными.

Другая важная проблема – переработка железо-марганцевых конкреций морского и океанического шельфов. Изучены условия выщелачивания и прокалики конкреций, определены оптимальные условия (температура, составы растворов, газовой среды и др.) получения марганцевого концентрата, определены химические формы существования и трансформации различных соединений в зависимости от исходного состава конкреций, условий переработки и др.

Результаты, полученные для галофосфатного люминофора – по влиянию температуры на образование примесных соединений (рис. 1) и процессы улетучивания при синтезе (рис. 2) – иллюстрируют возможности развиваемого подхода к еще одной важнейшей проблеме: разработка эффективных люминофоров (фото-, рентгено-, электро- и др.). Они позволяют целенаправленно изучать влияние состава, температуры, атмосферы синтеза на эксплуатационные характеристики, оптимизировать последние.

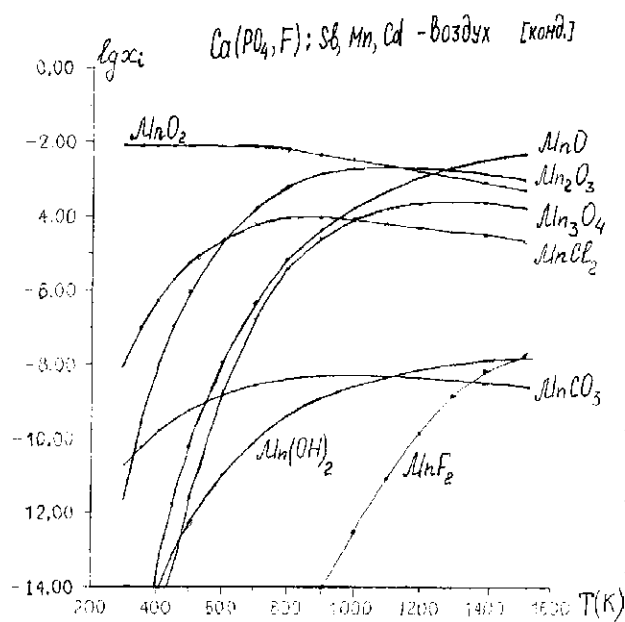


Рис. 1

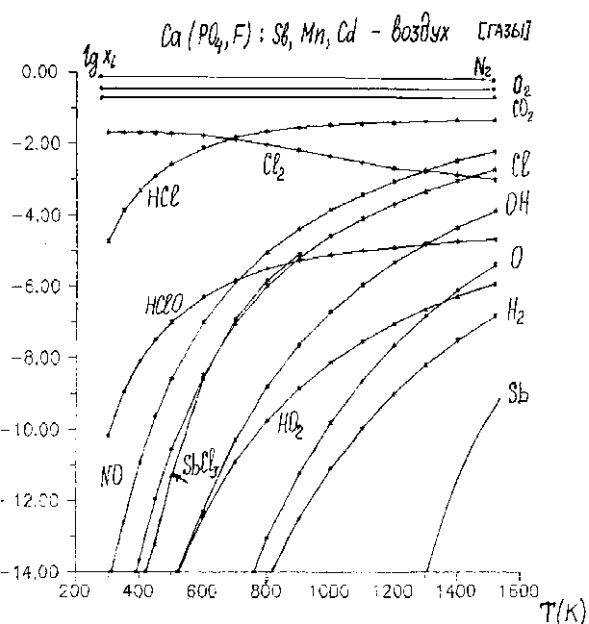


Рис. 2

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕГЛАМЕНТЫ ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ  
ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК – ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ  
ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ**

Родионов Ю.А., Крицкий В.Г., Стяжкин П.С., Зубкова М.Ю.<sup>1</sup>, Евстропьева Г.И.<sup>1</sup>,  
Слободов А.А.<sup>1</sup>

*Всероссийский научно-исследовательский и проектный институт комплексной  
энергетической технологии, Санкт-Петербург*

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург*

*E-mail: [aslob@ton.net.ru](mailto:aslob@ton.net.ru)*

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

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

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

Результаты моделирования и расчетов дали многоплановую картину влияния параметров состояния (температуры, концентраций кислотно-щелочных добавок, окислительно-восстановительных условий) на состав растворов и растворимость продуктов коррозии (ПК) используемых сплавов (на основе железа и меди). Анализ

## СД-III-24

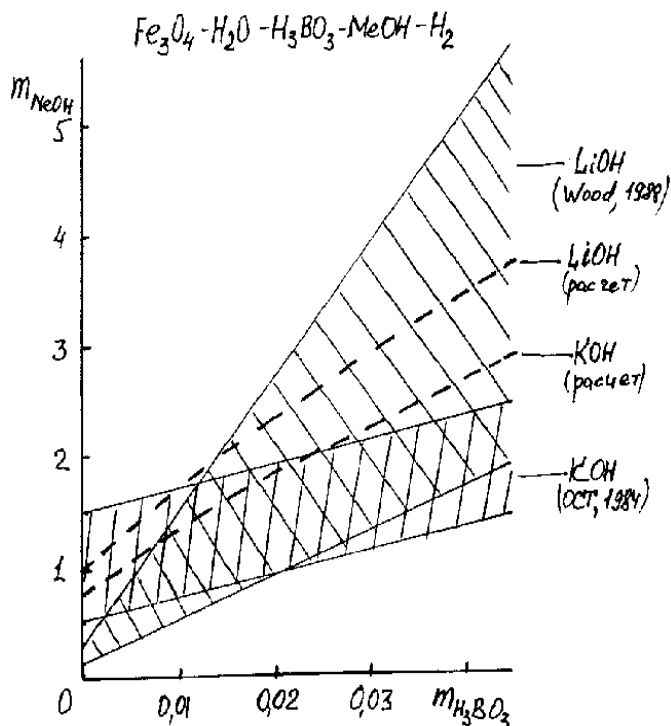
результатов не только выявил качественные закономерности (согласованные с экспериментальными) поведения низко- и высокотемпературных растворов, но и, на базе обоснованных количественных результатов, существенно их расширил.

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

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

В качестве иллюстрации разработанного подхода на рис. представлены сравнение рассчитанных соотношений кислотно-щелочных добавок с принятыми нормативами для ВХР реакторов PWR (США, Япония и др.) и ВВЭР (Россия, СНГ). Полученные данные (рис.) не только обосновывают известные факты о необходимости сверхнормативного добавления щелочи в начале (LiOH для PWR) и в конце (KOH для ВВЭР) эксплуатационного цикла работы реактора, но и дают их строгую количественную оценку.

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



## РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ

Селиванова Н.В., Сапегина Ю.В., Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Толстиков А.Г.

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

*E-mail: [natas@catalysis.nsk.su](mailto:natas@catalysis.nsk.su)*

Природные жиры и масла являются важным возобновляемым сырьем для пищевой, а также химической промышленности, которая является крупным производителем, например, поверхностно-активных веществ, мыл, противопенных присадок в производстве стирального порошка. Продукты переработки растительных масел используются в качестве антикоррозионных добавок к бензинам и дизельному топливу, смазочных материалов, пластификаторов, низколетучих растворителей, а также для получения пленкообразующих композиций [1].

Среди наиболее тоннажных источников растительных масел выделяется целлюлозно-бумажная промышленность, в отходах которой содержится весьма большое количество олеиновой, а также линолевой и линоленовой кислот, являющихся компонентами талловых масел (Схема 1), содержание которых составляет 35÷40 % от общего количества органических кислот в талловом масле [2].

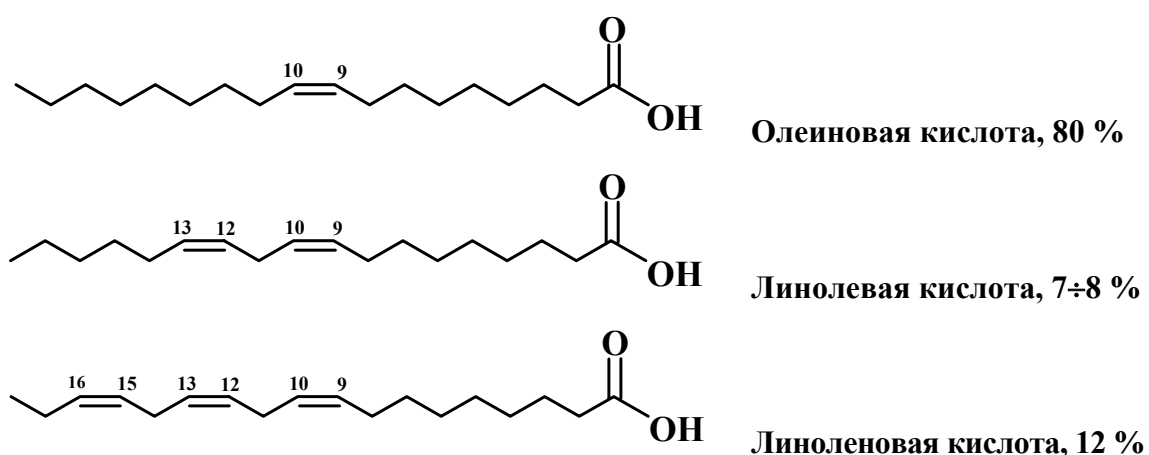


Схема 1. Основные свободные ненасыщенные жирные кислоты талловых масел

В связи с этим разработка новых процессов переработки масел растительного происхождения весьма актуальна. Настоящая работа посвящена исследованию реакций эпексидирования жирных ненасыщенных кислот и их производных пероксидом водорода в двухфазных растворах на примере окисления олеиновой, рицинолевой



## СД-III-25

кислот, а также их метиловых эфиров, в частности, с целью разработки технологии получения безрастворных олиф.

Эпоксидование жирных ненасыщенных кислот 35 %-м  $\text{H}_2\text{O}_2$  протекает в присутствии каталитической системы на основе пероксополиоксовольфраматов в сочетании с катализаторами межфазного переноса, четвертичными аммониевыми катионами, содержащими алкильные цепочки или гексадецилпиридиний, при температуре 50-60 °С, атмосферном давлении, в отсутствие растворителя. В результате реакций образуются эпоксисоединения, *цис*-9,10-эпоксиоктадекановая и *цис*-9,10-эпокси-12-гидроксиоктадекановая кислоты, с выходом до 86% через 5 часов, которые при экспозиции на воздухе склонны к образованию олигомеров, таким образом, являются основой для высококачественных олиф.

Метилолеат и метилрицинолеат подвергаются окислению до метиловых эфиров *цис*-9,10-эпоксиоктадекановой и *цис*-9,10-эпокси-12-гидроксиоктадекановой кислот в аналогичных условиях с выходом до 76 %.

В работе предложена принципиальная технологическая схема процесса получения олиф нового поколения, также представлены основные преимущества предполагаемой технологии по сравнению с традиционными. Кроме этого, следует отметить, что основным является снижение капитальных затрат на строительство установок производства пленкообразующих за счет ликвидации цеха приготовления сиккатива.

Традиционные технологии являются очень грязными, высокотемпературными, многочасовыми, а для приготовления сиккативов используются тяжелые металлы, такие как свинец, кобальт, хром. Кроме того, получаемые олифы имеют высокую динамическую вязкость, поэтому необходимо разбавление растворителем, только после этого их можно использовать в приготовлении красок. Напротив, олифы, получаемые по предлагаемой технологии, готовы для дальнейшего потребления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 04-03-32425 и ОХНМ РАН, проект № 4.6.2.

### Литература

1. J. Legrand. *Results European Conference on Renewable Raw Materials "Crops for a green Industry"*. BMFL, Gmunden, 1998, p. 111-113.
2. Ю.В. Сапегина, Н.В. Селиванова, О.Н. Роор, Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай, А.Г. Толстикова. *II Научно-практический семинар «Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности»*. Тезисы докладов. Новосибирск, 2004, с. 167-169.

**СИНТЕЗ ВИТАМИНА К<sub>3</sub> ИЗ 2-МЕТИЛАНИЛИНА ИЛИ 2-МЕТИЛФЕНОЛА  
ПО РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА В ПРИСУТСТВИИ  
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ**

Симонова М.В., Жижина Е.Г., Русских В.В.<sup>1</sup>, Матвеев К.И.

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

<sup>1</sup>*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,*

*Новосибирск*

*E-mail: [smv@catalysis.nsk.su](mailto:smv@catalysis.nsk.su)*

Витамин К<sub>3</sub> (2-метил-1,4-нафтохинон, менадион, МД) широко используется в медицинской практике для лечения и профилактики многих заболеваний, а также в животноводстве для повышения продуктивности сельскохозяйственных животных. Основным способом промышленного производства МД является некаталитическое окисление 2-метилнафталина хромовой смесью. Токсичность соединений хрома, большое количество отходов производства и невысокий выход продукта (менее 50 %) объясняют *актуальность* поиска новых технологий производства менадиона.

В качестве катализаторов для получения витамина К<sub>3</sub> из 2-метилнафтола-1 были предложены растворы Мо-V-P гетерополикислот ( $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ , ГПК-х, х=4-6). В их присутствии каталитический процесс осуществляется в две стадии: на первой стадии субстрат окисляется ГП-кислотой в двухфазной системе с образованием МД и восстановленной формы ГПК-х, а на второй стадии происходит регенерация ГПК-х кислородом. На основе этого метода была создана технология «Викасиб», в которой избирательность реакции окисления 2-метилнафтола-1 ГП-кислотой достигает 90 % [1]. К сожалению, применение этой технологии в России ограничено дефицитом и дороговизной сырья: у нас в стране не производится нафтол-1, из которого метилированием получают 2-метилнафтол-1. Поэтому мы начали поиск альтернативных экологических и экономичных методов получения МД в растворах ГПК-х из более доступных субстратов.

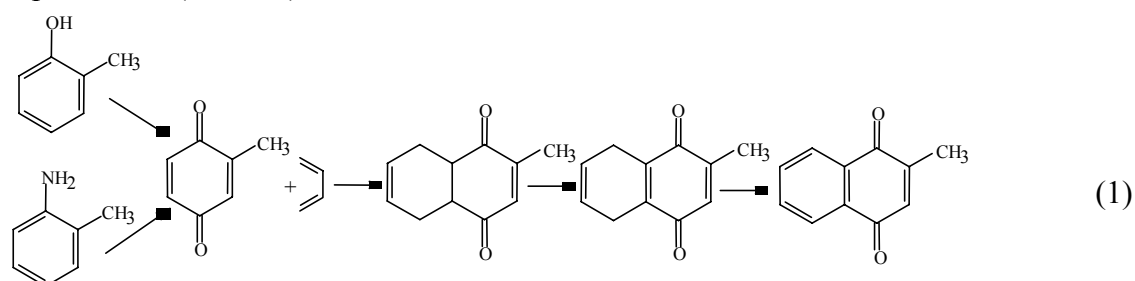
Известно, что ГПК, являющиеся сильными брэнстедовскими кислотами, используются в кислотном катализе. Так, в работе [2] по реакции Дильса-Альдера в присутствии W-P ГПК ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $Se_{0,87}H_{0,4}PW_{12}O_{40}$ ) в качестве кислотных катализаторов при конденсации 1,4-нафтохинона с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном был

## СД-III-26

синтезирован 2,3-диметил-1,4,4а,9а-тетрагидроантрахинон-9,10 (выход 70-80 %). Его дальнейшего окисления не происходило, поскольку W-P ГПК не обладают окислительными свойствами.

В нашей недавней работе [3] показано, что растворы ГПК-х возможно использовать в качестве бифункциональных катализаторов: катализаторов кислотно-каталитических реакций и катализаторов окисления. Например, в растворах ГПК-х в атмосфере 1,3-бутадиена удастся получить 9,10-антрахинон с выходом до 54 %, если исходить из 1,4-нафтохинона, а если исходить из гидрохинона, то выход 9,10-антрахинона составляет ~20 %. В обоих случаях процессы окисления и реакцию Дильса-Альдера удастся осуществить в одной технологической стадии.

В настоящей работе мы предприняли попытку получить МД из таких доступных субстратов, как 2-метилфенол или 2-метиланилин, используя в качестве катализаторов растворы ГПК-х (схема 1).



Согласно этой схеме, при введении указанных субстратов в раствор ГПК-х в атмосфере 1,3-бутадиена сначала происходит их окисление в 2-метил-1,4-бензохинон, который далее конденсируется с 1,3-бутадиеном по реакции Дильса-Альдера. На заключительном этапе ГПК-х окисляет полученные аддукты диенового синтеза. Отличительной особенностью новых процессов является то, что они проходят в *одну технологическую стадию*, а экологичность процесса обеспечивается способностью катализатора (ГПК-х) к многократной регенерации кислородом с полным восстановлением его свойств. К настоящему моменту принципиально показано, что процесс (1) идет в растворах ГПК-х. Максимальный выход менадиона, который нам пока удалось получить из 2-метиланилина и из 2-метилфенола, составляет 30 %. Планируется оптимизация процесса с целью повышения его селективности.

### Литература

1. Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. Способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона и катализатор для его осуществления. Патент РФ № 2162837 // БИМП - 2001. № 4. - С. 257.
2. Meuzelaar G.J., Maat L., Sheldon R.A., Kozhevnikov I.V. Heteropoly acid-catalyzed Diels - Alder reactions // Catalysis Letters. - 1997. V. 45. N 3-4. - P. 249-251.
3. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Русских В.В., Матвеев К.И. Каталитический синтез 9,10-антрахинона в присутствии растворов Мо-V-фосфорных гетерополиокислот // Катализ в промышленности. - 2005. № 1. - С. 12-17.

**ИЗУЧЕНИЕ И УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ОБУСЛОВЛЕННЫМИ  
ФАЗОВО-ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ НА ОСНОВЕ  
ПРОГРАММНО-ИНФОРМАЦИОННОГО КОМПЛЕКСА ASTICS**

Слободов А.А., Кремнев Д.В., Мищенко А.В., Евстропьева Г.И.,  
Зубкова М.Ю., Радин М.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург*

*E-mail: [aslob@ton.net.ru](mailto:aslob@ton.net.ru)*

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

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

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

Для элементов "газовой базы" структура данных упрощается (за счет отсутствия фазовых переходов).

## СД-III-27

В основе "водной базы" – стандартные константы и энтальпии устойчивости комплексных соединений всех основных типов. В неё также входят термические константы ключевых веществ – ядер и лигандов, образующих комплексы.

Привлечение при экспертизе термодинамической информации математического аппарата ортогональных функций позволило резко повысить достоверность и полноту описания термодинамических функций.

Показана высокая (по сравнению с известными разработками) полнота, достоверность и согласованность информации банка ASTIB. Его программное «сопровождение» обеспечивает эффективный поиск и анализ требуемых термодинамических данных.

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

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

0.8Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 0.05H<sub>2</sub>O - xBaF<sub>2</sub> (V=10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>, 1200 K, condens)

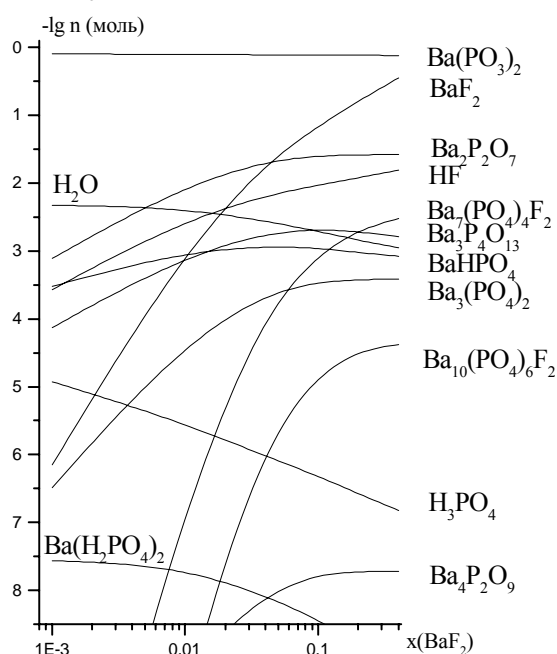


Рис. 1

0.8Ba(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> - 0.05H<sub>2</sub>O - xBaF<sub>2</sub> (V=10<sup>-3</sup> м<sup>3</sup>, 1200 K, gases)

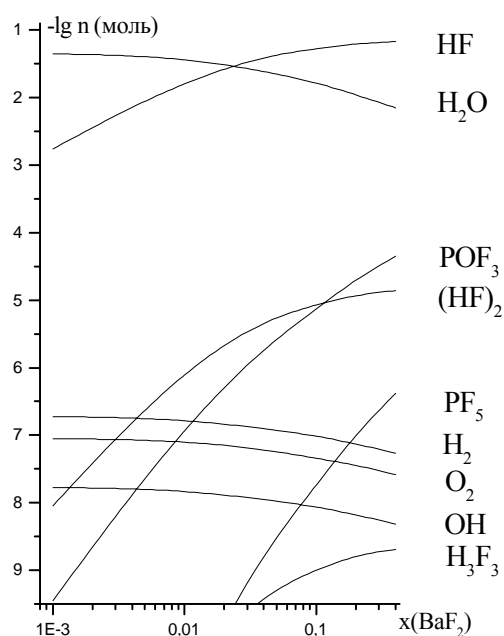


Рис. 2

**ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО  
МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И ЭКСПЛУАТАЦИИ  
ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Суворов С.А., Сакулин А.В., Можжерин А.В., Бабкин В.С., Кремнев Д.В.,  
Стрельников К.Б., Матузенко М.Ю., Слободов А.А.

*Санкт-Петербургский государственный технологический институт, Санкт-Петербург*

*E-mail: [aslob@ton.net.ru](mailto:aslob@ton.net.ru)*

Предлагаемая методология позволяет обоснованно моделировать все стадии изготовления и эксплуатации огнеупоров, учитывать при этом как химические, так и фазовые переходы – с количественным учетом побочных продуктов синтеза, покидающих реакционное пространство (по которым система становится открытой).

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

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

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

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

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

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

Реализация метода позволила корректно и эффективно решить поставленные задачи для различных классов огнеупорных материалов. На этой основе осуществлен расчет химических и фазовых превращений, происходящих в системах: MgO – C – (Al,

### СД-III-28

Mg, B) – H<sub>2</sub>O – воздух, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – C – (Al, Mg, B) – H<sub>2</sub>O – воздух и др. при 298 - 2600 К. Они описывают и моделируют процессы, происходящие в толще и порах соответствующих огнеупоров с различными антиоксидантами и без них. Получена многоплановая картина влияния температуры и состава на фазовые и химические превращения в системах. Эти зависимости позволили выявить поля устойчивости основных компонентов, слагающих композит. Изучен также процесс эволюции состава газовой фазы в зависимости от температуры и количественно исследована эффективность антиокислительной добавки (подавляющей способность газовой фазы окислять углерод).

Так, полученные результаты по влиянию температуры на характер фазовых (рис. 1) и химических (рис. 2) превращений в системе MgO–C–Al–H<sub>2</sub>O–воздух позволяют изучать, предсказывать, влиять на характер и условия фазовых трансформаций в толще огнеупора, процессы газификации, израсходование карбонированной связки, эффективность антиоксиданта, интенсивность улетучивания различных компонентов и др.

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

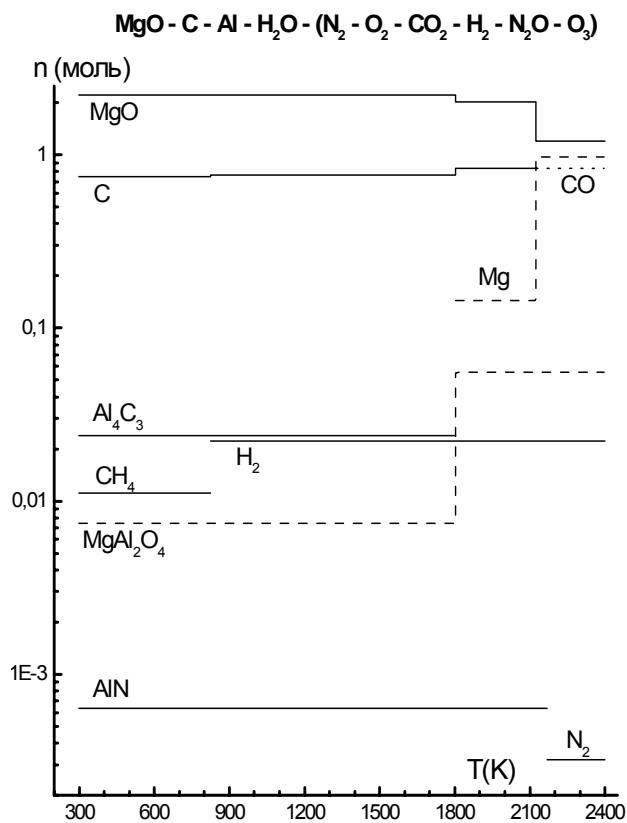


Рис. 1

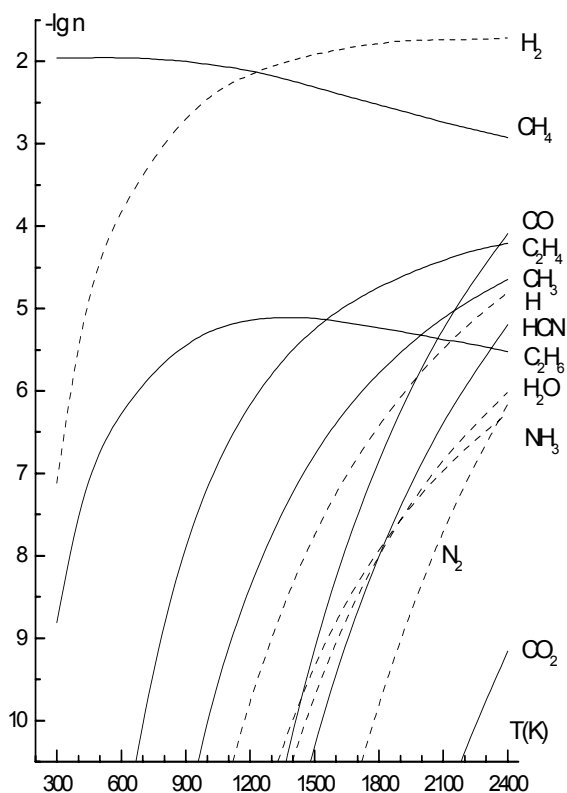


Рис. 2

## НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИНАФТОЙНЫХ КИСЛОТ

Суербаев Х.А., Чепайкин Е.Г.<sup>1</sup>, Шалмагамбетов К.М., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,

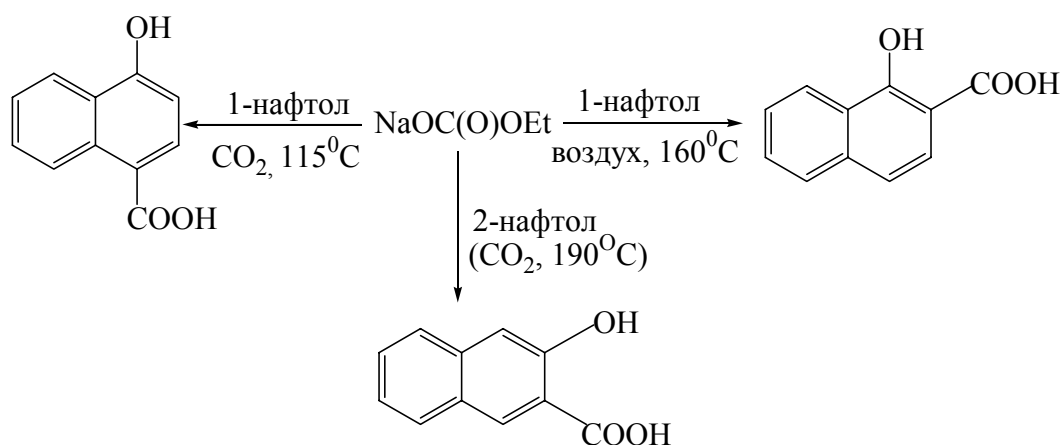
Черноголовка, Московская обл.

E-mail: [hsuerbaev@yahoo.com](mailto:hsuerbaev@yahoo.com)

Оксинафтойные кислоты и их производные находят разнообразное практическое применение. 1-Окси-2-нафтойная кислота применяется в производстве цветных фотоматериалов и ингибиторов коррозии. Ариламида 2-окси-3-нафтойной кислоты широко используются для получения азоидных красителей для холодного крашения волокон.

Наиболее распространенным промышленным способом получения оксинафтойных кислот является метод карбоксилирования нафтолов по Кольбе-Шмидту, обладающий рядом серьезных недостатков [1, 2]. Нами впервые разработан новый, альтернативный метод синтеза оксинафтойных кислот карбоксилированием нафтолов натриевой солью этилугольной кислоты

Установлено, что натриевая соль этилугольной кислоты (натрийэтилкарбонат) может быть успешно применена в качестве карбоксилирующего агента в реакции карбоксилирования нафтолов. Изучено влияние на ход реакции карбоксилирования нафтолов натрийэтилкарбонатом природы газовой среды (воздух, диоксид углерода, аргон), давления, температуры и продолжительности процесса.



Найдено, что карбоксилирование  $\alpha$ -нафтола натрийэтилкарбонатом, в зависимости от условий проведения процесса (природа газовой среды, температура), протекает



## СД-III-29

региоселективно в положение 2 или 4. В воздушной среде ( $P_{\text{воздух}}=1,2-1,4$  атм) карбоксилирование  $\alpha$ -нафтола протекает региоселективно в положение 2 с образованием 1-окси-2-нафтойной кислоты. При оптимальных условиях проведения процесса ( $P_{\text{воздух}}=1,2-1,4$  атм,  $T=160$  °С,  $\tau=5$  ч) выход 1-окси-2-нафтойной кислоты составляет 74,5 % (93,1 % в расчете на вступивший в реакцию  $\alpha$ -нафтол).

В среде диоксида углерода направление карбоксилирования  $\alpha$ -нафтола натрийэтилкарбонатом зависит от температуры. При температурах 80-130 °С наблюдается образование только 1-окси-4-нафтойной кислоты, т.е. карбоксилирование протекает в положение 4. Максимальный выход продукта 48,0 % (94,3 % в расчете на вступивший в реакцию  $\alpha$ -нафтол) имеет место при 115 °С ( $P_{\text{CO}_2}=10$  атм,  $\tau=5$  ч). При более высоких температурах – от 140 до 190 °С- карбоксилирование протекает в положение 2 с образованием 1-окси-2-нафтойной кислоты. Обнаруженное нами региоселективное карбоксилирование  $\alpha$ -нафтола натрийэтилкарбонатом является первым примером прямого карбоксилирования  $\alpha$ -нафтола в положение 4.

В отличие от  $\alpha$ -нафтола карбоксилирование  $\beta$ -нафтола натрийэтилкарбонатом в среде диоксида углерода, аргона и в воздушной среде в температурном интервале от 110 до 230 °С протекает в положение 3 с образованием 2-окси-3-нафтойной кислоты. В найденных оптимальных условиях проведения процесса ( $P_{\text{CO}_2}=10$  атм,  $T=190$  °С,  $\tau=5$ ч) выход 2-окси-3-нафтойной кислоты составляет 38,3 % (91,4 % в расчете на вступивший в реакцию  $\beta$ -нафтол).

Таким образом, установлена возможность применения натрийэтилкарбоната для карбоксилирования нафтолов. Разработанные простые и удобные способы получения 1-окси-2-нафтойной, 1-окси-4-нафтойной и 2-окси-3-нафтойной кислот могут быть использованы для их промышленного производства.

### Литература

1. A.S.Lindsey, H.Jeskey // Chem.Rev. 1957. 57. 583
2. Н.Доналдсон. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: Госхимиздат, 1963.

## УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ И ВОПРОСЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Чурилов Г.Н., Лопатин В.А., Внукова Н.Г., Булина Н.В.

*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск*

*E-mail: [churilov@iph.krasn.ru](mailto:churilov@iph.krasn.ru)*

С 1990 г. у исследователей появился метод получения новой аллотропной модификации углерода – фуллеренов [1]. Исследования возможностей применения этой молекулярной растворимой формы углерода идут по многим направлениям. Однако доступность, как исследователей, так и технологов к фуллеренам сильно ограничена его высокой стоимостью, составляющей десятки и сотни долларов за грамм. Широко известные методы: лазерное испарение, электронно-лучевое испарение, плазменный метод и другие, не достаточно эффективны и нуждаются в доработке [2-3]. Основной недостаток большинства методов это малая производительность фуллереносодержащей сажи, которая связана со срывом генерации фуллеренов при увеличении мощности установки, и необходимость использования вакуумного оборудования.

Нами были разработаны основные концепции образования фуллеренов в углеродно-гелиевой плазме [4]. Исключительная роль гелия в ряду благородных газов, проявляющаяся в его незаменимости в процессе плазменного получения фуллеренов, объясняется быстротой охлаждения углеродных кластеров, перегретых от слияния предшественников. Учет влияния электронной концентрации на скорость образования фуллереновой молекулы в плазме позволил нам объяснить возможность эффективного синтеза при питании дуги переменным током. Экспериментально мы также показали, что при нормальном давлении гелия и питании дуги переменным током возможен синтез фуллеренов (содержание фуллеренов в саже до 10 %) [2]. Это могло бы значительно снизить затраты на их получение, однако мощные генераторы переменного тока имеют высокую стоимость.

В работе приведены результаты исследования синтеза фуллеренов при атмосферном давлении в потоке гелия при комбинации дуги переменного и постоянного токов.

Схема подключения источников питания приведена на рис. 1. Испаренный углерод конденсируется на стенки водоохлаждаемой камеры в виде фуллерен содержащей сажи. На рис. 2 приведены зависимости основных параметров установки от величины тока постоянной составляющей. Величина переменного тока в экспериментах составляла 190 А, что соответствует максимальному выходу фуллеренов при питании

## СД-Ш-30

только переменным током [5]. Видно, что при питании дуги постоянным током 250-300 А наблюдается максимальная скорость получения фуллеренов – 104 мг/мин. за счет того, что практически весь графит (~90 %) переходит в фуллеренсодержащую сажу. Максимальное содержание фуллеренов в саже – 10 %.

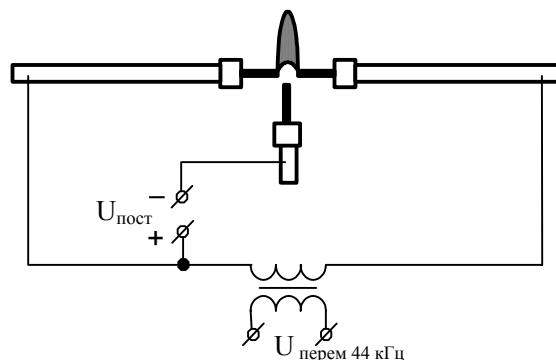


Рис. 1. Схема подключения источников питания

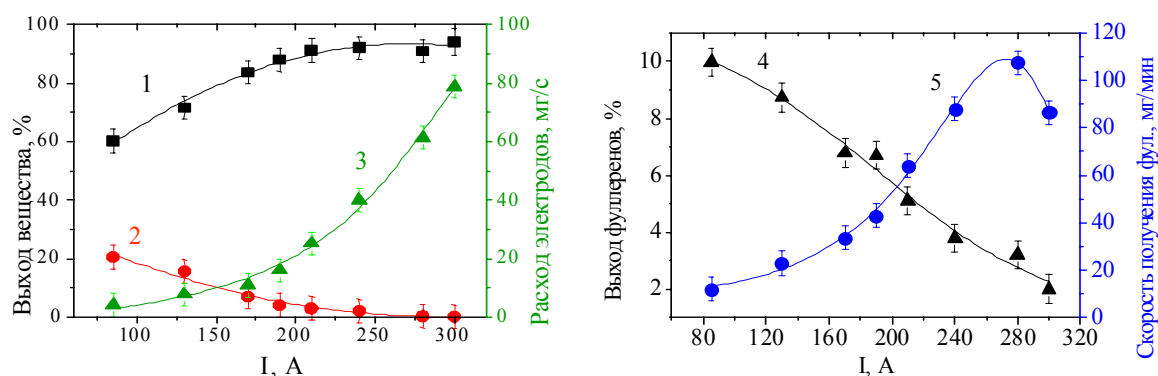


Рис. 2. Зависимости основных параметров установки от величины тока дуги: 1 – выход сажи; 2 – выход графитоподобного конденсата; 3 – расход электродов; 4 – содержание фуллеренов в саже; 5 – скорость получения фуллеренов

Температура плазмы и концентрация электронов при условиях, когда выход фуллеренов максимален, составляет 7250 К и  $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , соответственно.

Работа выполнена при поддержке фонда РФФИ (проект 03-03-32326) и Министерства образования и науки (программа «Развитие научного потенциала высшей школы»).

### Литература

1. Kratschmer W., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // Chem. Phys. Let. 1990. 170. P. 167.
2. Чурилов Г.Н. // ПТЭ 2000. 1. С. 1-10.
3. Елецкий А.В. // УФН 2000. 17 (2). С. 113-142.
4. Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V. // Carbon 2003. 41 (1). P. 173-178.
5. Bulina N.V., Lopatin V.A., Vnukova N.G., Zharkov S.M., Gedanken A., Churilov G.N. // Украинский физический журнал 2005. 50 (2). С. 122-125.

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НИТЕЙ

Юркштович Н.К., Голуб Н.В., Капуцкий Н.Ф., Костерова Р.И., Юркштович Т.Л.

*Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем», Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: [yurkshtovich@tut.by](mailto:yurkshtovich@tut.by)*

Возможность применения хлопчатобумажных и вискозных нитей на основе фосфата целлюлозы (ФЦ) в медицине в качестве хирургического рассасывающегося шовного материала ставит проблему увеличения их механической прочности путем модификации катионами многовалентных металлов. Перспективность применения катионов  $Al^{+3}$  и  $Cr^{+3}$  для повышения механической прочности и устойчивости *in vivo* показана на примере карбоксилсодержащих полимеров, в частности, коллагена и кетгута.

В работе приведены результаты влияния концентрации растворов сульфатов алюминия и хрома, времени сорбционного процесса, pH равновесных растворов на количество поглощенных катионов  $Al^{III}$  и  $Cr^{III}$  фосфат-целлюлозными нитями, полученными этерификацией хлопчатобумажных и вискозных нитей в системе  $H_3PO_4 - NH_2(CO)_2 - H_2O$ . Определены оптимальные условия сорбционного процесса.

Методом потенциметрического титрования установлено, что в кислой среде ( $pH < 2,0$ ) формируются комплексы состава  $Me^{III} : PO(OH)_2 = 2:1$ , а в комплексообразовании участвуют не только фосфорнокислые, но и карбаматные группы, что обуславливает сшивку макромолекул целлюлозы. Показано, что после обработки ФЦ растворами сульфатов алюминия и хрома уменьшается степень набухания в воде, повышается разрывная нагрузка в мокром виде, более выраженная для алюминий содержащих нитей ФЦ. Установлено значительное увеличение прочностных свойств алюминий содержащих нитей ФЦ при дополнительной обработке их раствором танина. Показана устойчивость алюминий и хромсодержащих нитей на основе фосфата целлюлозы при радиационном способе стерилизации.

Биологическая совместимость и сроки рассасывания алюминий содержащих хлопчатобумажных нитей с содержанием фосфорнокислых групп 0,25 – 0,5 ммоль/г проверялись на органах брюшной полости и желчном пузыре белых крыс и кроликов.

### **СД-III-31**

На основании проведённых исследований сделан вывод о том, что на 7-е и 30-е сутки после имплантации практически отсутствуют спаечные процессы, признаки воспаления, нити инкапсулированы и в достаточной степени сохраняют свои прочностные свойства. На 60 сутки после имплантации наблюдается полная потеря прочности нитей, и начинаются их резорбтивные изменения. Полная резорбция металлсодержащих фосфорилированных нитей наблюдается на 180 сутки.

**ПРИМЕНЕНИЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ РАЗРАБОТКЕ СОСТАВА  
ОФТАЛЬМОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА С ЭМОКСИПИНОМ**

Юркштович Н.К., Голуб Н.В., Юркштович Т.Л., Федулов А.С., Марченко Л.Н.,  
Голуб О.М., Костерова Р.И., Беляев С.А.

*Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский  
институт физико-химических проблем», Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: [yurkshtovich@tut.by](mailto:yurkshtovich@tut.by)*

Модификация лекарственных средств при помощи биополимеров с целью оптимизации их действия является важной задачей современной химиотерапии.

Цель работы заключалась в определении влияния различных водорастворимых эфиров целлюлозы на прозрачность и реологические показатели глазных капель с эмоксипином, рационализация состава офтальмологического препарата «Лакэмокс».

Выбор эмоксипина обусловлен целевым медицинским назначением. Известно [1], что механизм действия эмоксипина определяют, прежде всего, его антиоксидантные свойства, способность стабилизировать мембраны клеток, активировать энергосинтезирующие функции митохондрий, модулировать работу рецепторных комплексов и прохождение ионных токов, усиливать связывание эндогенных веществ. Благодаря этому механизму действия эмоксипин оказывает влияние на ключевые базисные звенья патогенеза различных заболеваний, имеет большой спектр эффектов, чрезвычайно малые побочные проявления и низкую токсичность, обладает способностью потенцировать действие других соединений, в особенности тех, которые реализуют свое действие как прямые агонисты рецепторов. Однако 1% -ные растворы эмоксипина обладают кратковременным фармакологическим действием. Перспективность использования для пролонгирования действия эмоксипина таких биополимеров, как метилцеллюлоза, гидроксипропилметилцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза и гидроксипропилэтилцеллюлоза обусловлена применением их в офтальмологии в качестве заменителей слезистой жидкости и вязко-эластичных протекторов эндотелия роговицы.

В данной работе изучена возможность применения указанных производных целлюлозы для получения глазных капель с эмоксипином и показана целесообразность использования в качестве биополимера гидроксипропилметилцеллюлозы (ГПМЦ),

## СД-III-32

которая может давать на фоне эмоксипина и минеральных солей 2 %-ный прозрачный раствор с небольшим количеством нерастворимых частиц. Проведена сравнительная оценка удаления нерастворимой фракции методами фильтрации и центрифугирования.

Проведены реологические исследования 2 %-ных растворов ГПМЦ на фоне разного количества эмоксипина (0.8 – 2 мас. % ) и минеральных солей (растворов хлорида калия, натрия, магния, кальция, цитрата, ацетата натрия).

Разработан способ получения офтальмологического препарата «Лакэмокс» в виде 2 %-ного водного раствора ГПМЦ и 1 %-ного раствора эмоксипина на фоне минеральных солей, представляющий собой прозрачный бесцветный раствор с динамической вязкостью  $4,5 \pm 1,0$  Па·с и рН 7,2-7,4.

Установлена апиrogenность препарата «Лакэмокс» после паровой стерилизации.

### Литература

1. Егоров Е.А., Шведова А.А., Образцова И.С. Возможности применения нового антиоксиданта эмоксипина в офтальмологии // Физиология и патология внутриглазного давления. – М. 1987 – С. 78 – 86.

**ПЕРЕНОСНОЙ АНАЛИЗАТОР КАЧЕСТВА БЕНЗИНОВ**

Алаторцев Е.И., Алексеев С.И., Анискин Д.Ю., Вагин В.А., Зубов А.И., Краснов А.Е.,  
Красников С.А., Мошкин Б.Е.

*Автономная некоммерческая организация «Секция «Инженерные проблемы  
стабильности и конверсии» Российской инженерной академии», Москва  
E-mail: [tolstov@sipria.msk.ru](mailto:tolstov@sipria.msk.ru)*

Современный уровень развития производства как в нашей стране, так и за рубежом характеризуется высокими темпами роста потребления нефтепродуктов на фоне существенного повышения их цен. В этих условиях одной из актуальнейших проблем является идентификация марки и контроль качества нефтепродуктов.

Собственно под идентификацией понимается распознавание марки нефтепродукта. Под контролем качества понимается определение основных характеристик исследуемого нефтепродукта, как то: октановое число, фракционный состав, степень загрязнения механическими частицами, компонентный состав, наличие воды и т.п. (для топлива); определение марки основы, определение срока давности масла, состояние присадок, степень пригодности использованного масла, наличие и размер механических примесей, наличие воды и т.п. (для масел).

На сегодняшний день контролем качества, помимо заводских лабораторий, занимаются, в основном, испытательные лаборатории нефтепродуктов, а также портативные (передвижные) лаборатории, узко ориентированные на анализ конкретных нефтепродуктов. Перечень химических анализов, выполняемых лабораториями, весьма ограничен, и часто вместо количественной оценки приходится довольствоваться только качественным анализом. Если учесть их общие габариты, используемые химические реактивы и то, что лаборатория укомплектована не одним прибором, становится ясным, почему контроль, особенно экспресс-контроль не получил широкого распространения.

Таким образом, назрела острая необходимость создания новых, более прогрессивных методов контроля и приборов на их базе. Перспективными в указанном смысле могут быть портативные спектрометрические приборы. В первую очередь их отличает простота, надежность, отсутствие трудоемких операций подготовки анализируемых образцов и универсальность методов идентификации. Дополнительно ставились задачи достижения относительной дешевизны оборудования, малого веса и небольших габаритов.

В основе разрабатываемых методов контроля качества бензина лежит связь инфракрасного спектра поглощения (рассеяния) и состава образца. Интенсивность



## СД-IV-1

спектральных полос соответствует концентрации определенной группы (компонента) в составе вещества, а спектральный диапазон, в котором наблюдаются эти полосы, качественно их характеризует. Для количественного же анализа необходимо обладать зависимостью между интенсивностью поглощения (рассеяния) и концентрацией компонента во всем диапазоне встречающихся реализаций анализируемого вещества, т.е. соответствующей базой данных.

Автономная некоммерческая организация «Секция «Инженерные проблемы стабильности и конверсии» Российской инженерной академии» (АНО «СИП РИА») организовала программу работ по созданию портативного переносного анализатора качества бензинов (ПАК-Б), включающую разработку портативного ИК-спектрометра с характеристиками, достаточными для решения рассматриваемой задачи, разработку программно-математического обеспечения и создание базы данных по бензинам.

Кооперация разработчиков включила ведущих специалистов России в рассматриваемой области (НТЦ УП РАН, 25 ГосНИИ, МГУ ТУ и др.). Разработку ИК-спектрометра проводит коллектив исполнителей на базе научно-технологического центра уникального приборостроения РАН, база данных по параметрам бензинов формируется в 25 ГосНИИ, алгоритмы идентификации создаются специалистами Московского государственного университета технологии управления.

ПАК-Б состоит из ИК-спектрометра и соединенного с ним компьютера (ноутбука).

### **Технические характеристики ИК-спектрометра**

Рабочий диапазон волновых чисел	450...4000 см <sup>-1</sup>
Разрешение	не хуже 4 см <sup>-1</sup>
Точность определения волновых чисел	±0.1 см <sup>-1</sup>
Диапазон измерения оптической плотности	0.05...3.0
Точность определения параметров	3 %
Вес прибора	не более 8 кг

В настоящий момент работа находится на заключительной стадии: испытания анализатора в 25 ГосНИИ, проведения метрологической экспертизы и получения сертификата качества.

### **Ближайшая перспектива развития**

Планируется выпуск первой партии анализатора качества бензина в конце 2005 г.

В 2006 г. планируется доработка для работы с керосином, моторными маслами и дизельным топливом.

В 2007 г. планируется создание варианта анализатора для работы с пищевыми продуктами.

## ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКООРГАНИЗОВАННЫХ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ

Алешин В.В., Михайлов Ю.М.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.*

*E-mail: vva@icp.ac.ru*

Известно, что в результате восстановительного горения некоторых сложных комплексных соединений переходных элементов образуется свободный металл в виде порошка или пористой губки [1]. Получаемые в этих условиях материалы с развитой поверхностью могут обладать высокой химической и каталитической эффективностью. В настоящем докладе изложены результаты поиска условий направленного формирования высокопористых металлосодержащих материалов в волне горения смесей 5-аминотетразола (АТ) с перхлоратом калия.

Экспериментально установлено, что прессованные смеси АТ с перхлоратом калия способны гореть самоподдерживаясь только при содержании перхлората в исходной смеси не менее 20 %. При горении таких составов имеют место значительные колебания скорости и температуры горения. Конденсированные продукты горения содержат большое количество вязкой смолы.

Введение непосредственно в исходную смесь порошка металлического никеля в качестве катализатора дожигания приводит к резкому увеличению полноты реакции. Конденсированные продукты горения формируются в виде высокопористого (86-92 %) твердого остатка, полностью сохраняющего форму и размеры исходного блока. Образование смолообразных продуктов неполного окисления АТ полностью подавляется. По результатам оптической и сканирующей электронной микроскопии оказалось, что твердые продукты реакции представляют собой объемистый губчатый материал из металлического никеля (Рис. 1).

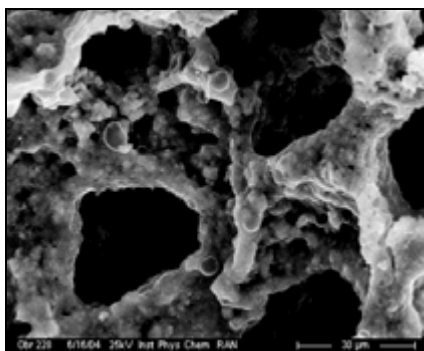


Рис. 1.

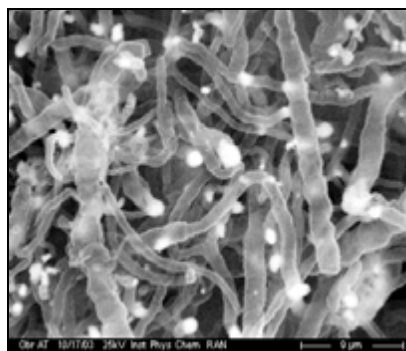


Рис. 2.

## СД-IV-2

Многогранные ячейки губки размером около 100 мкм обозначены только никелевыми ребрами толщиной около 10 мкм. Рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы показали наличие в твердых продуктах горения только металлического никеля и незначительного количества сажи и хлорида калия.

Неожиданными оказались результаты замены металлического никеля в исходной смеси на порошок железа. В результате горения таких составов конденсированные продукты горения формируются в виде темного волокнистого материала, полностью сохраняющего форму исходного блока. Исследование внутренней структуры этого материала показало, что он состоит из тонких переплетенных волокон железа длиной 10 – 100 мкм и диаметром 0,5 – 1,5 мкм (Рис. 2). Рентгенофазовый и рентгенофлуоресцентный анализы показали наличие в твердых продуктах горения только металлического железа, его карбида, сажи и хлорида калия. Известно, что похожее нитевидное железо образуется при восстановлении оксихлорида железа водородом [2].

В результате горения из округлых частиц (40-60 мкм) металлического никеля формируется связанная многогранная сетка, а из железа – длинные волокна. Очевидно, что в данном случае имеет место химический транспорт металла. За относительно короткое время в реакционной зоне горения такое перемещение может происходить только через газовую фазу. Возможным транспортным агентом может служить окись углерода, образующаяся при неполном окислении АТ. По-видимому, в зоне прогрева волны горения при температуре 150-200 °С газообразная окись углерода, взаимодействуя с частицами металла, образует парообразный тетракарбонил никеля или пентакарбонил железа, соответственно. Далее, с ростом температуры в зоне горения начинается обратная реакция распада образовавшегося карбонила на исходные реагенты. В оптимальных условиях химическая атмосфера реакционной зоны и динамика изменения ее температуры таковы, что происходит внутренняя самоорганизация процесса осаждения металла из газовой фазы. В результате происходит направленное формирование высокоорганизованного материала в виде губки в случае никеля, или войлока в случае железа. В неоптимальных условиях образуется обычная малосвязанная структура из хаотичных кластеров металла.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ Проект № 04-03-08144-офи\_a*

### Литература

1. Болдырев В.В., Тухтаев Р.К., Гаврилов А.И. и др. Ж. неорг. хим. 1998, Т. 43, № 3, С. 362-366.
2. Бердоносков С.С., Кабанов И.А., Мелихов И.В. и др. Вестн. МГУ сер 2, хим., 2000, Т. 41, № 3, С. 202-204.

## ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИЙ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ АЭРОЗОЛЕЙ

Анисимов М.П., Лисовская Н.С., Пармон В.Н.<sup>1</sup>

*Институт химической кинетики и горения СО РАН, Новосибирск*

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

*E-mail: [anisimovmp@mail.ru](mailto:anisimovmp@mail.ru)*

В данной работе рассмотрены научные основы фракционирования компонентов жидких растворов перегонкой с образованием аэрозолей. Результаты работы позволяют обоснованно рекомендовать такую перегонку для интенсификации разделения компонентов в широком спектре технологий, применяемых для решения прикладных проблем. Впервые научный базис фракционирования жидких растворов с образованием аэрозолей обсужден в работе [1]. В данном докладе кратко иллюстрируются основные научные идеи и экспериментальные результаты, дающие научное обоснование повышения эффективности разделения компонентов при перегонке, сопровождающейся возникновением аэрозолей.

В данной работе изоскорости нуклеации ( $J=\text{const}$ ) в соответствующих координатах рассматриваются как динамические фазовые диаграммы. Сравнение сечений экспериментальных данных по скорости нуклеации с эмпирическими фазовыми диаграммами проведено для бинарных систем на примере системы вода-метанол с сигароподобной фазовой диаграммой и вода-пропанол-1, имеющей фазовую диаграмму с азеотропной точкой.

Экспериментальные данные для малых скоростей нуклеации ( $J=1\text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ), полученные в статической диффузионной камере, взяты из работы [2]. Диаграммы фазовых равновесий построены на основе справочных данных [3]. На рис.1 представлены статическая ( $J=0$ ) и динамическая ( $J=1\text{ см}^3\text{с}^{-1}$ ) фазовые диаграммы для системы вода - метанол в координатах мольная доля метанола - приведенное давление (общее давление, отнесенное к давлению насыщенных паров). Как видно из рис. 1 кривая изоскорости нуклеации пара повторяет поведение линии пара фазовой диаграммы, что подтверждает разумность связи диаграмм фазовых равновесий и топологии поверхностей скорости нуклеации. Этот же вывод следует из рассмотрения других систем.

На рис. 1 представлены также статическая ( $J=0$  при  $T=298\text{ К}$ ) и динамические ( $J=1\text{ см}^3\text{с}^{-1}$  при  $T=298\text{ К}$  и  $J=10^7\text{ см}^3\text{с}^{-1}$  при  $T=260\text{ К}$ ) фазовые диаграммы для системы вода – пропанол-1 (общее давление, отнесено к давлению насыщенных паров пропанола-1  $P_{298} = 2700\text{ Па}$  при  $T=298\text{ К}$  и  $P_{260} = 125\text{ Па}$  при  $T=260\text{ К}$ , соответственно).

### СД-IV-3

Линия жидкости динамической фазовой диаграммы для  $10^7 \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$  построена на основании расчетных данных мольного состава критических зародышей [4]. Приведенные таким образом данные при различных температурах нуклеации можно качественно соотносить со статической фазовой диаграммой при одной температуре (260 К). Для скоростей нуклеации  $J=10^0 \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$  линии жидкости для обеих систем не построены, поскольку данные о составе зародышей конденсата не могут быть определены из доступных результатов по определению критических пересыщений паров.

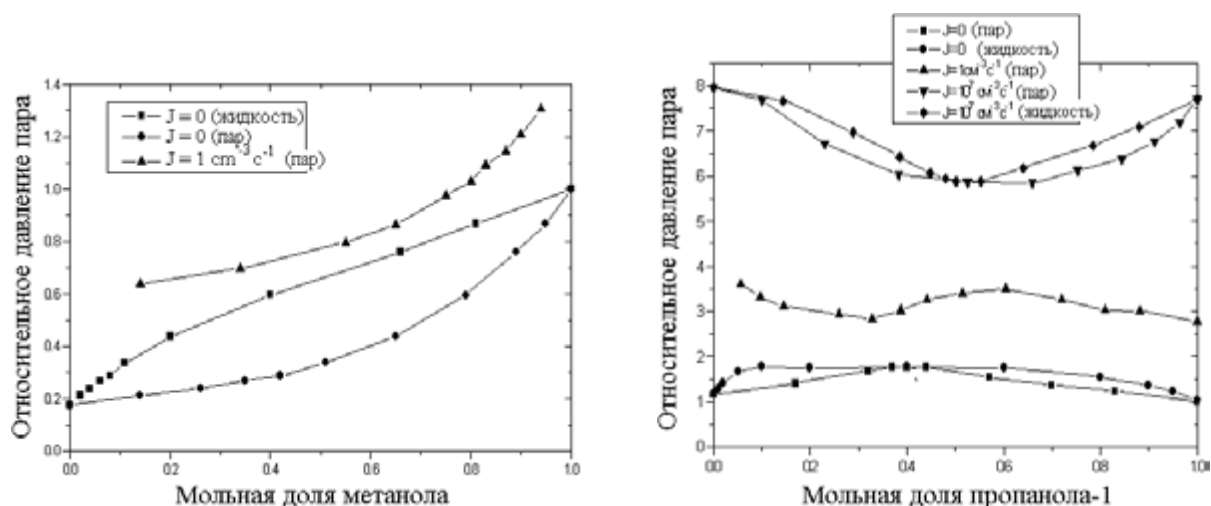


Рис. 1. Фазовые диаграммы для бинарных систем: вода-метанол ( $T=298 \text{ К}$ ) и вода - пропанол-1 ( $T=260 \text{ К}$ ) при различных значениях скорости нуклеации ( $J$ ).

Результаты для системы вода - пропанол-1 ясно иллюстрируют сдвиг азеотропной точки к значению мольной доли 0.5. Этот сдвиг можно предполагать уже при скорости  $10^0 \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$ . В докладе будут приведены более подробные данные для системы вода-этанол, где сдвиг азеотропной точки к значению мольной доли 0.5 виден уже при скорости нуклеации  $10^0 \text{ см}^{-3}\text{с}^{-1}$ . Результаты данной работы однозначно свидетельствуют о том, что использование фракционной перегонки с образованием аэрозолей существенно ускоряет процессы деления, что существенно для практических приложений.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 05-03-32208

#### Литература

1. М.П. Анисимов, В.Н. Пармон. ДАН, 2003, Т. 393, № 1, С. 57-60.
2. Flageollet-Daniel C., Garnier J.P., and Mirabel P. J. Chem. Phys. -1983.- V. 78, №5.- P. 2600-2606.
3. Коган В.Б., Фридман В.М., Кафаров В.В. Равновесие между жидкостью и паром.- М.-Л.: Наука, 1966, т. 1.- 642 С.
4. Strey R., Viisanen Y., and Wagner P.E. J. Chem. Phys. -1995.- V.103, №10.- P.4333-4345

## МОДЕЛЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЯМОТОЧНОГО ЦИКЛОНА

Асламов А.А., Асламова В.С., Ляпустин П.К.

*Ангарская государственная техническая академия, Ангарск*

*E-mail: [maxp@irmail.ru](mailto:maxp@irmail.ru)*

Рассмотрено движение частицы в кольцевом канале прямоточного циклона. Газ движется поступательно вдоль оси и вращается. Действующие силы: центробежная сила, сила тяжести, силы сопротивления при движении в газовой среде в тангенциальном, осевом и радиальном направлении, эффект Магнуса (подъемная сила Жуковского при движении вращающейся частицы). Уравнения движения частицы в цилиндрической системе координат ( $V$ ,  $U$  и  $W$  – соответственно радиальная, тангенциальная и осевая скорость частицы,  $S$  – осевой путь сепарации) [1]:

$$\begin{cases} dV/dt = U^2/R - a \cdot V; \\ dU/dt = b \cdot (U - \xi/R^{1/2}); \\ dW/dt = g - b \cdot (W - Q/A); \\ dS/dt = W. \end{cases} \quad (1)$$

Уравнения (1) определяют траекторию движения частицы в проекции на диаметральное сечение циклона и осевой пробег  $S$  при сепарации частицы до стенки циклона. Было проведено численное исследование методом Рунге-Кутты четвертого порядка. Диаметр частиц варьировался от 1 до 100 мкм для циклонов диаметром 100 ÷ 600 мм; плотность пыли 500 ÷ 10000 кг/м<sup>3</sup>; осевая скорость потока 6 ÷ 16 м/с. Угол закрутки потока 45°, запыленность потока 0,025 кг/м<sup>3</sup>. Количество решений 308000. Результаты обобщены регрессионным уравнением:

$$S = 0,0562 \cdot d^{1,288} \cdot W^{-0,331} \cdot \rho^{-0,939} \cdot k^{0,326} \cdot (0,5 - k)^{0,688} \cdot D^{1,313} \quad (2)$$

где  $k = R/D$  - относительный радиус входа частицы в сепарационную зону;  $R$  - радиус входа частицы пыли в сепарационную зону. Коэффициент детерминации составил 98,98 %, скорректированный коэффициент детерминации 98,98 %.

Уравнение (2) можно использовать при расчете диаметра  $d_{50}$  частиц, улавливаемых в прямоточном циклоне на 50 %  $d_{50} = d : \left\{ (S = L) \cdot II'' \left( r_0 = \sqrt{(R_2^2 - R_1^2)/2} \right) \right\}$ ; логарифма среднеквадратического отклонения  $lg \sigma_d$  для диаметров улавливаемых в циклоне частиц ( $d_{50}$  и  $lg \sigma_d$  нужны для расчета по методике НИИОГАЗ); построении вероятностной модели расчета эффективности и фракционной эффективности прямоточного циклона.

В уравнении (2) диаметр частиц  $d$  и радиус входа  $r_0$  являются случайными величинами. Следовательно, путь сепарации  $S$  тоже является случайным. Диаметр

#### СД-IV-4

частиц распределен согласно распределению фракционного состава пыли (массовое  $\varphi_M(d)$  или счетное  $\varphi_N(d)$ ). Для перевода счетного распределения в массовое можно воспользоваться соотношением:  $\varphi_M(d) = d^3 \cdot \varphi_N(d) / \int_{d_{\min}}^{d_{\max}} d^3 \cdot \varphi_N(d) \cdot dd$ . Радиус входа

определяется равномерной вероятностью распределения частиц по площади входного кольцевого пространства с радиусами  $R_1$  и  $R_2$  и является трапециевидным:

$$\varphi(r_0) = \frac{P(dr_0)}{dr_0} = \frac{2r_0}{R_2^2 - R_1^2}.$$

Распределения  $\varphi_M(d)$  и  $\varphi(r_0)$  взаимно независимы. Распределение пути сепарации  $\varphi(S)$  является распределением функции от случайных аргументов:

$$\varphi(S) = \varphi_M[f^{-1}(S)] \cdot \varphi(r_0) \cdot \left| \frac{df^{-1}(S)}{dS} \right|, \quad (3)$$

где  $d = f^{-1}(S) = 0.107 \cdot S^{-0,776} \cdot W_0^{-0,257} \cdot \rho^{-0,729} \cdot k^{0,253} \cdot (0,5 - k)^{0,534} \cdot D_c^{1,019}$  - обратная

функция от (2);  $\left| \frac{df^{-1}(S)}{dS} \right| = 0.0831 \cdot S^{-1,776} \cdot W_0^{-0,257} \cdot \rho^{-0,729} \cdot k^{0,253} \cdot (0,5 - k)^{0,534} \cdot D_c^{1,019}$  - ее

производная.

При известном распределении пути сепарации (2) можно найти вероятность улавливания произвольной частицы при ее прохождении через циклон длиной  $L$ . Эта вероятность эквивалентна эффективности сепарации частиц:

$$\eta = P(S < L) = \int_0^L \int_{R_1}^{R_2} \varphi(S) dr_0 dS. \quad (4)$$

Если в распределении (4) использовать распределение диаметров частиц в пределах одной фракции  $\varphi\{d \in [d - \Delta d; d + \Delta d]\}$ , то уравнение (4) дает характеристику фракционной эффективности прямоточного циклона  $\eta\left(d_{-\Delta d}^{+\Delta d}\right)$ .

#### Литература

1. Асламов А.А., Асламова В.С., Ляпустин П.К. Модель сепарации частиц с учетом влияния броуновского движения и эффекта Магнуса. // Математические методы в технике и технологии ММГТ-14: Сб.тр.международ.науч.конф. В 6-ти т. Т. 3. Смоленск, 2001. - 24-26 с

## ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ПРЯМОТОЧНЫЙ ЦИКЛОН

Асламова В.С., Асламов А.А., Лярустин П.К.

*Ангарская государственная техническая академия, Ангарск*

*E-mail: [maxp@irmail.ru](mailto:maxp@irmail.ru)*

Разработан эффективный прямоточный циклон с промежуточным отбором пыли ПЦПО (рис. 1), в котором использовано отсасывающее устройство в виде эжектирующей насадки в оголовке выхлопного патрубка. Конструкция обеспечила снижение скорости газа в бункере по сравнению со скоростью газа в сепарационной зоне и уменьшила вторичный унос пыли из бункера. Были разработаны две конструкции эжектирующих головок: с эжектирующим соплом и эжектирующей перфорацией. По технологическим показателям предпочтение было отдано эжектирующей перфорации.

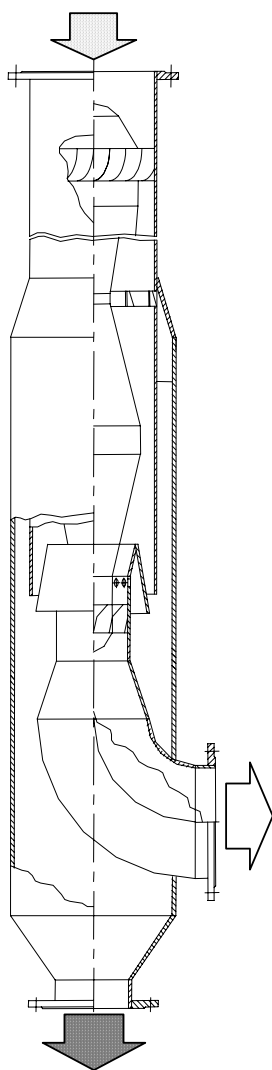


Рис. 1. Циклон ПЦПО

На Новомальтинском заводе строительных материалов в минераловатном производстве колошниковые газы очищались в рукавном фильтре, установленном на открытой площадке. Из-за оледенения и последующих порывов рукавов при регенерациях рукавов в холодный период года фильтр имел малую эффективность очистки и низкую эксплуатационную надежность. Вместо фильтра было предложено использовать прямоточный циклон с промежуточным отбором пыли ПЦПО. На рис. 2 и 3 представлены результаты испытаний циклона диаметром 258 мм при очистке колошниковых газов из ваграночных печей. При

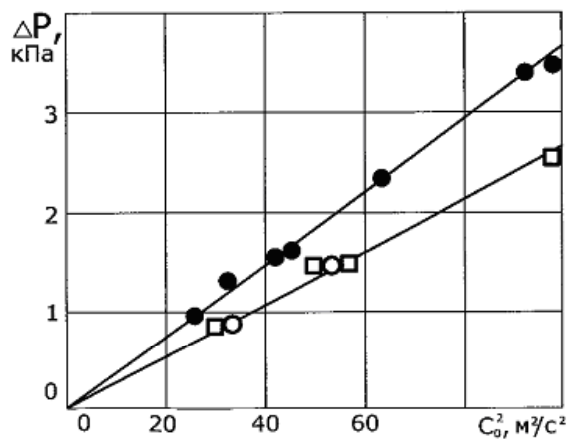


Рис. 2. Гидравлическое сопротивление



## СД-IV-5

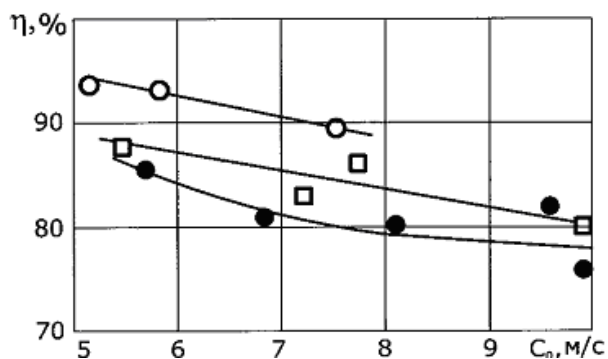


Рис. 3. Эффективность очистки

Условные обозначения к рис. 2 и 3

Обозначение	Сварные швы	Отсос из бункера
●	Необработанны	Есть
○	Зачищены	Есть
□	Зачищены	Нет

снижении скорости в плане циклона  $C_0$  наблюдалось повышение эффективности очистки. Это можно объяснить снижением высоты отскока крупных (более 60 мкм) частиц пыли от стенок циклона, а для мелких частиц - уменьшением турбулентной диффузии. Зачистка сварных швов обеспечила снижение гидравлического сопротивления  $\Delta P$  на 34,5 %, а с учетом еще и отсоса из бункера эффективность очистки  $\eta$  повысилась на 8-9 %. Это объясняется выравниванием профиля скоростей при входе очищенного газа в выхлопной патрубок и, вследствие этого, уменьшением турбулентного возмущения пристенного газопылевого слоя при входе в бункер. Получены следующие рекомендации для проектирования прямооточных циклонов. Оптимальная скорость  $C_0$  для фракций крупнее 60 мкм составляет 5-6 м/с, а для фракций до 30 мкм – 8-10 м/с. Необходимо обеспечить отсос из бункера в количестве 4-5 % от общего расхода газа. Сварные швы и внутренние поверхности циклона следует тщательно зачищать.

На основе исследований на Новомальтинском заводе стройматериалов разработан и внедрен групповой циклон из трех элементов с эжектированием газа общей производительностью 9000÷11500 м<sup>3</sup>/ч. Наибольшая эффективность очистки в групповом циклоне при входной концентрации пыли 2,45 ÷ 15 г/м<sup>3</sup> составляет 94÷95,2 %, а гидравлическое сопротивление не превышало 1,3÷1,78 кПа. Температура газа на входе в циклон составила 90 ÷ 97 °С, на выходе – 70 °С. Составы исходной пыли и пыли на выходе из циклона, а также фракционная эффективность аппарата приведены на рис. 4. Как видно из рисунка 4, медианный диаметр (по массе) исходной пыли ваграночных газов на входе в циклон составил  $\delta_{и} = 85$  мкм, медианным диаметром (по массе) уносимой пыли  $\delta_{у} = 2$  мкм. Диаметр частиц, улавливаемых с эффективностью 50 %, равен  $d_{50} = 14$  мкм. Насыпная плотность пыли – 1008 кг/м<sup>3</sup>.

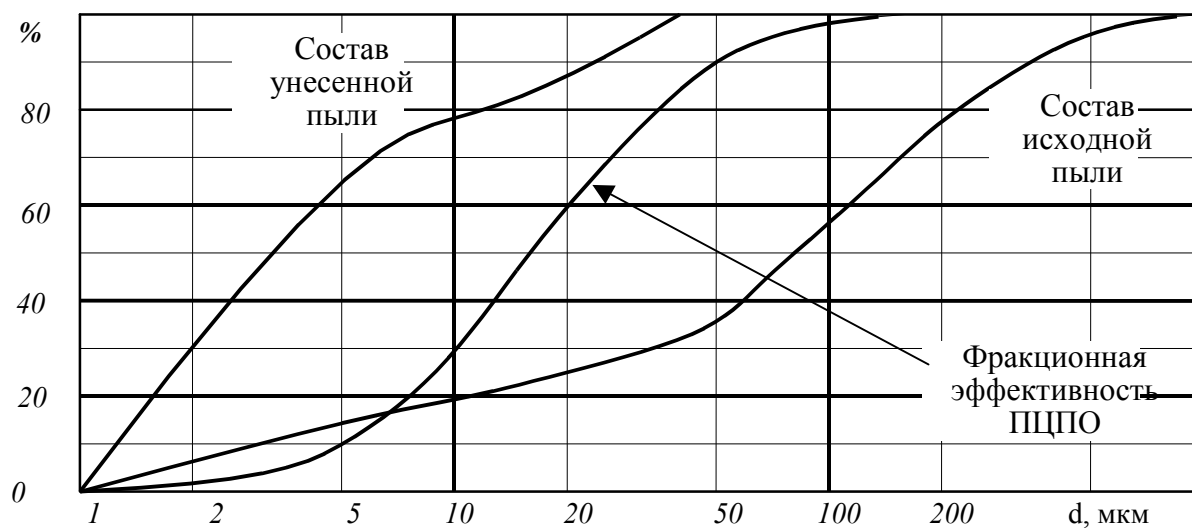


Рис. 4. Фракционные показатели группового циклона

СД-IV-6

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ДЫМОВЫХ  
ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ  
УГЛЕВОДОРОДОВ**

Афанасьев А.Д., Пермяков В.Н.<sup>1</sup>, Аввакумов Е.Г.

*Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

<sup>1</sup>*ЗАО «Новосибирский электродный завод», Новосибирск*

*E-mail: [Afanasev@solid.nsc.ru](mailto:Afanasev@solid.nsc.ru)*

Предложен новый подход к очистке отходящих газов от вредных веществ. Новизна подхода состоит в том, что очистку газов предпочтительно проводить не на выходе отходящих газов из устройств термообработки материалов или заготовок изделий из них, а в самих устройствах - в местах генерирования и выделения в газовую фазу вредных веществ.

На основе предложенного подхода разработан [1] оригинальный каталитический метод очистки дымовых отходящих газов печей обжига заготовок в производстве угольной и графитовой электродной продукции от полициклических ароматических углеводородов (ПАУ, смолистые вещества), обладающих канцерогенными и мутагенными свойствами. Выделение ПАУ в газовую фазу печей происходит в кассетах камер печей обжига, где размещены подвергаемые термообработке заготовки изделий из углеродных материалов.

На основании исследований, проведенных в лабораторной и промышленных печах, показано, что низкотемпературные модификации ( $\gamma$  и  $\chi$ ) оксида алюминия в высокодисперсном состоянии (удельная поверхность более 120 м<sup>2</sup>/г) эффективны как катализаторы очистки отходящих газов от ПАУ. Оксид алюминия в виде гранул размещают в местах генерирования вредных веществ. Для этого катализатор смешивают с засыпкой, применяемой для упаковки заготовок в камерах печи. Вредные вещества, выделяющиеся в газовую фазу камер печи в процессе обжига заготовок электродной продукции, адсорбируются на катализаторе и претерпевают превращения с выделением углеродных образований на поверхности катализатора.

Показано, что оксид алюминия является как катализатором процессов образования углеродных отложений, так и катализатором выгорания образующихся углеродных отложений. Присутствие кислорода и водяного пара в газовой фазе печей обжига

способствует выгоранию адсорбирующихся ПАУ и образующихся углеродных отложений. Каталитическая конверсия ПАУ в кассетах камер печи обжига приводит к предотвращению выноса ПАУ в отходящие газы. Это позволит не создавать очистных сооружений на выходе газов из печи. При этом очистка газов становится рентабельной. Определено оптимальное содержание оксида алюминия в засыпке.

Проведены опытно-промышленные испытания выполненной разработки в 32-х камерной печи обжига в течение 3 циклов работы печи (2,5 мес.) при продолжительности цикла обжига заготовок в камере печи 360 час. Содержание оксида алюминия в засыпке составляло 0,6 % масс. В течение испытаний эффективность оксида алюминия в процессе очистки дымовых газов от ПАУ оставалась на одном уровне. В первом цикле работы эффективность составляла 83-89 %, во втором и третьем циклах – 83,3-87,7 %. После проведения испытаний засыпка, содержащая оксид алюминия и использовавшаяся на одной печи, распределена на все эксплуатируемые кольцевые многокамерные печи типа “Riedhammer” цеха обжига Новосибирского электродного завода и работает в печах по настоящее время. Ориентировочный срок службы гранулированного оксида алюминия при обжиге заготовок электродной продукции - 10 лет и более. Расчётным путём определено, что концентрация оксида алюминия в засыпке, достаточная для практически полной (~ 100 %) очистки дымовых отходящих газов от ПАУ, составляет около 1 %.

#### Литература

1. Патент 2099132 Россия, МКИ<sup>6</sup> В 01 D 53/86, 53/44. Способ очистки высокотемпературных отходящих газов от смолистых веществ.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОКОВ**

Бадикова А.Д., Мурзакова А.Р., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., Гимаев Р.Н.

*Башкирский государственный университет, Уфа*

*E-mail: [Badikova\\_albina@mail.ru](mailto:Badikova_albina@mail.ru)*

Одной из трудноразрешимых задач является переработка сернисто-щелочных стоков (СЩС) объектов нефтехимических и химических предприятий.

Высокое содержание сульфидной и меркаптанной серы не позволяет сбрасывать эти стоки в водоемы или на грунт даже после значительного разбавления, т.к. они являются химически загрязненными и содержат высокие концентрации биотоксикантов. Содержание сульфидной серы, намного превосходящее ПДК по БОС не позволяет направлять их на биохимическую очистку. Специфический состав СЩС препятствует их сбору и очистке вместе с остальными промышленными стоками. Предприятия вынуждены создавать отдельные системы сбора СЩС и узлы их локальной очистки. Кроме того, используемые на многих предприятиях методы очистки СЩС не являются экологичными и часто имеют невысокую эффективность.

Сернисто-щелочные стоки на нефтеперерабатывающих заводах топливного профиля образуются, в основном, в процессе первичной переработки нефти.

Для очистки таких сточных вод известны методы дегазации, карбонизации, отпарки, окисление СЩС. Наиболее перспективной считается обработка сернисто-щелочных стоков окислением кислородом воздуха до тиосульфатов и сульфатов в присутствии катализаторов, которые в качестве активного компонента содержат оксиды и/или гидроксиды металлов переменной валентности и дополнительно модифицирующую добавку, в качестве которой используются органические основания и/или гетерополикислоты на полимерном носителе. Недостатком этих способов является увеличение энергетических затрат с повышением концентрации сульфидов в СЩС.

В этой связи исследовалась возможность предварительной обработки СЩС серной и соляной кислотами до полного или частичного удаления сульфидной серы в виде сероводорода и его дальнейшее использование в химической промышленности. Дальнейшую переработку СЩС осуществляют окислением кислородом воздуха на

гетерогенных катализаторах. Результаты предварительной обработки представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Характеристика сернисто-щелочного стока НПЗ

Наименование загрязнителей	Характеристика сернисто-щелочного стока		
	исходный	обработка H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	обработка HCl
Нефтепродукты, мг/л	800	400	354
Содержание серы (HS <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , H <sub>2</sub> S), мг/л	5000	500	300
Фенолы, мг/л	500	200	180
Щелочность, мг/л	300	-	-

Таким образом, предварительная обработка СЩС кислотой (серной или соляной) позволит решить проблему обезвреживания сернисто-щелочных стоков, сократить время их очистки в два раза и уменьшить энергозатраты и количество кислорода воздуха, израсходованное на окисление, в 3 раза.

**МЕХАНИЗМ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
ОКСИДОВ АЗОТА ПРОПАНОМ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОКСИДНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Бурдейная Т.Н., Матышак В.А.<sup>1</sup>, Закирова А.Г., Третьяков В.Ф., Закорчевная Ю.П.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

<sup>1</sup>*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва*

*E-mail: [tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)*

Современная энергетика и автомобильный транспорт – основные источники загрязнения окружающей среды, в первую очередь, атмосферы. Оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ) являются побочными продуктами сжигания на воздухе любого топлива. С их наличием в атмосфере связаны кислотные дожди, фотохимический промышленный смог, снижение концентрации озона. Поэтому задача нейтрализации оксидов азота имеет особое значение. Селективное каталитическое восстановление оксидов азота углеводородами в избытке кислорода (НС-СКВ  $\text{NO}_x$ ) до нетоксичного азота - наиболее эффективный метод удаления их из отходящих газов промышленности и выхлопов автомобильного транспорта. Изучение механизма реакции НС-СКВ  $\text{NO}_x$  важно для разработки научных основ создания эффективных катализаторов процесса и понимания природы их действия.

В рамках комбинаторного катализа была показана принципиальная возможность использования в реакции НС-СКВ  $\text{NO}_x$  промышленных оксидных катализаторов, не содержащих в своем составе благородных металлов, которые применяются в процессах нефтехимии и нефтепереработки.

Перспективным способом создания эффективных каталитических систем является использование эффекта синергизма. Одной из разновидностей систем, проявляющих синергетические свойства, являются механические смеси катализаторов. Было обнаружено, что бинарные механические смеси промышленных катализаторов Ni-Cr-оксидного, Fe-Cr-оксидного (СТК), вторым компонентом которых является Cu-Zn-Al-содержащий катализатор НТК-10-1, проявляют эффект сверхаддитивного увеличения активности в реакции НС-СКВ  $\text{NO}_x$ .

Для установления природы наблюдаемого явления синергизма проведено детальное исследование механизма селективного восстановления  $\text{NO}_x$  пропаном на индивидуальных компонентах механических смесей с применением метода ИК спектроскопии *in situ* в сочетании с кинетическими методами и ТПД. Этот подход, основанный на исследовании свойств промежуточных поверхностных соединений, их

структуры и маршрутов превращений, является одним из наиболее надежных для установления механизма гетерогенной каталитической реакции.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что роль Cu-содержащего катализатора НТК-10-1 в составе механических смесей при осуществлении реакции селективного восстановления  $\text{NO}_x$  пропаном в избытке  $\text{O}_2$  заключается в активации молекул  $\text{NO}$ . Промышленные катализаторы СТК (Fe-Cr-оксидный) и Ni-Cr-оксидный в условиях реакции селективного восстановления оксидов азота проявляют близкие адсорбционные свойства, активируют пропан в составе реакционной смеси с получением более эффективных восстанавливающих агентов. На поверхности Ni-Cr-оксидного катализатора в результате окисления  $\text{C}_3\text{H}_8$  образуется  $\text{H}_2$ , а на катализаторе СТК – продукт парциального окисления и/или окислительного дегидрирования пропана.

Причиной эффекта синергизма, наблюдаемого на бинарных механических смесях промышленных катализаторов, является протекание окислительной активации пропана на поверхности индивидуальных Ni-Cr- и Fe-Cr-оксидных катализаторов с образованием более эффективных восстанавливающих агентов – водорода, пропилена и/или акролеина. Получающиеся из пропана соединения являются стабильными и могут за счет диффузии через газовую фазу переноситься на другую составляющую механической смеси Cu-Zn-Al-оксидный катализатор НТК-10-1, который отвечает за активацию молекул оксидов азота. На поверхности указанного катализатора образуются продукты реакции.

Реакция СКВ  $\text{NO}_x$  пропаном при температурах ниже  $150\text{ }^\circ\text{C}$  протекает через образование и расходование нитритного комплекса. При  $T > 150\text{ }^\circ\text{C}$  на первой стадии процесса НС-СКВ  $\text{NO}_x$  образуется нитратный комплекс, который взаимодействует с активированным фрагментом пропана с последующим образованием нитроорганического соединения, способного в окислительной среде давать не только продукты реакции, но и доокисляться до оксидов азота и углерода.

На Ni-Cr- и Fe-Cr-оксидных катализаторах при  $T < 200\text{ }^\circ\text{C}$  взаимодействие нитратных комплексов и углеводорода приводит к появлению ацетатных структур, при этом не наблюдается образования продуктов реакции, которые при более высоких температурах получают по двум маршрутам: 1) из ацетатных и нитратных комплексов; 2) при взаимодействии  $\text{NO}$  с восстановленной поверхностью.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ. Проект № 02-03-33161.



**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА ПРОЦЕССА НА АКТИВНОСТЬ И  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРА  
ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА**

Виноградова Е.Н., Пронина Е.А., Моисеев М.М.<sup>1</sup>, Ефремов В.Н., Голосман Е.З.

*ОАО Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск, Тульская обл.*

<sup>1</sup>*Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковск, Тульская обл.*

*E-mail: [gez@novomoskovsk.ru](mailto:gez@novomoskovsk.ru)*

Процесс глубокого окисления метана и других углеводородов применяется для очистки выхлопных газов промышленности и автотранспорта, а также для получения каталитических источников тепла (каталитическое горение). В последнее время обращено внимание на экологическую чистоту каталитического горения топлив. Присутствие катализаторов позволило снизить температуру горения до 700-900 °С по сравнению с некаталитическим сжиганием и соответственно уменьшить концентрации NO<sub>x</sub> и СО в отходящих газах. Катализаторы горения должны обеспечивать полное окисление углеводородов, должны обладать высокой термостойкостью и устойчивостью к каталитическим ядам, содержащимся в топливе.

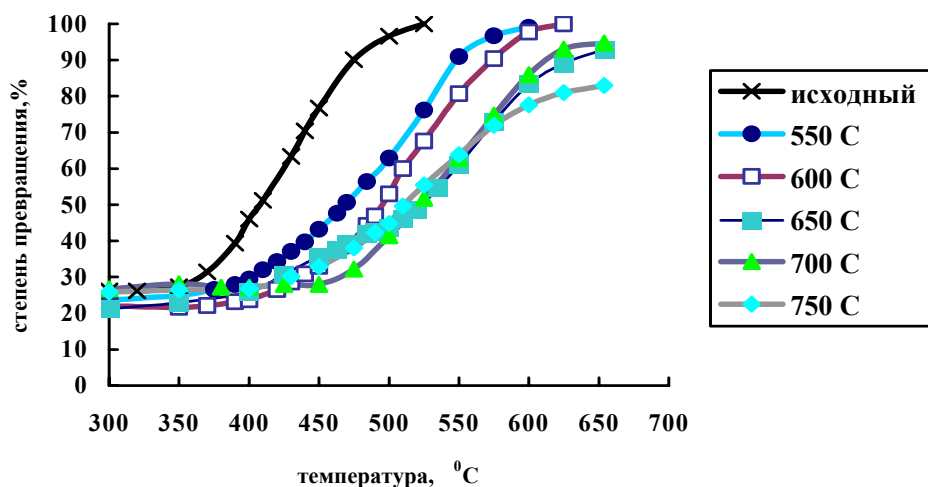
Универсальными катализаторами горения являются металлы платиновой группы, нанесенные в высокодисперсной форме на термостойкие носители. Широкое распространение получили также оксиды переходных металлов и их различные комбинации. Наиболее эффективным катализатором горения является оксид кобальта. Однако большинство оксидов может подвергаться спеканию при высоких температурах, с чем связаны серьезные проблемы дезактивации катализатора при высокотемпературном горении.

Авторами данной работы был разработан и исследован никельмедькобальтовый катализатор на основе ранее созданного в НИАП никельмедного катализатора нанесенного типа НИАП–15-12, который успешно эксплуатируется на многих предприятиях России. Приготовление катализатора проводили методом пропитки керамического носителя растворами азотнокислых солей никеля, кобальта, меди и алюминия с последующим прокаливанием. Носитель данного катализатора изготавливается методом шликерного литья с последующим высокотемпературным обжигом. Суммарное содержание активных компонентов (Ni, Co и Cu) в готовом образце составляло 14 % в пересчете на оксиды.

Каталитическая активность в процессе глубокого окисления метана исследовалась на лабораторной установке проточного типа с хроматографическим анализом газовой

смеси. Исследование проводилось при соотношении  $\text{CH}_4/\text{O}_2=0,25$ , объемной скорости  $10000 \text{ ч}^{-1}$ , в интервале температур  $300\text{-}650 \text{ }^\circ\text{C}$ . Каталитическая активность оценивалась по температурам достижения 50 %-ой и 100 %-ой степени превращения метана. Никельмедькобальтовый катализатор показал более высокую активность, чем никельмедный. Зажигание никельмедькобальтового образца происходит уже при  $360 \text{ }^\circ\text{C}$ , при  $405 \text{ }^\circ\text{C}$  степень превращения метана достигает 50 %, а почти полная очистка осуществляется уже при  $525 \text{ }^\circ\text{C}$ . Однако после перегрева при  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  в условиях реакции происходит снижение активности на  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ . При этом повторные перегревы (3 раза) в тех же условиях не приводят к дальнейшему ухудшению активности.

Для изучения влияния температуры на активность катализатора были проведены эксперименты с перегревом образцов в токе воздуха в течение 4ч в интервале температур  $550\text{-}750 \text{ }^\circ\text{C}$ . Из графиков, приведенных на рисунке, видно, что наиболее заметное снижение активности по сравнению с исходной (на  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ) происходит после перегрева при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ . При более высоких температурах ухудшение активности идет уже не так значительно. Проведенные рентгенографические исследования показали, что при  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  происходит резкое уменьшение дисперсности (на  $40 \text{ \AA}$ ), которое свидетельствует о начале процесса спекания катализатора.



Зависимость степени превращения от температуры для образца НКО-2-6 ( $\text{NiO-CuO-Co}_3\text{O}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) исходного и после перегрева в токе воздуха в течение 4 часов при температурах:  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $650 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $750 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Никельмедькобальтовый катализатор показал достаточно высокую активность в процессе глубокого окисления метана. В настоящее время ведется работа по подбору добавок, повышающих его термостабильность.

## ДЕХЛОРИРОВАНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С АЛКАНАМИ

Голубева Е.Н.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

*E-mail: [eng@excite.chem.msu.su](mailto:eng@excite.chem.msu.su)*

Четыреххлористый углерод является одним из наиболее токсичных отходов в производстве хлоруглеводородов и запрещен для использования и транспортировки Монреальской конвенцией. Тем не менее его ежегодная продукция достигает десятков тысяч тонн. В настоящее время для дезактивации используется процесс гидрогенолиза молекулярным водородом, однако при этом происходит образование другого отхода – абгазного хлороводорода. Альтернативным путем деструкции  $CCl_4$  является реакция с другими восстанавливающими агентами, прежде всего алканами, которые образуют полезные продукты:



Этот процесс, так называемый метатезис С-Сl связи, протекает в присутствии медных комплексов. Это высокоселективная реакция, и побочные продукты ( $CH_2Cl_2$ ,  $C_2Cl_6$ ) образуются лишь в пренебрежимо малых количествах. Метатезис С-Сl связи характеризуется необычными кинетическими зависимостями, прежде всего индукционными периодами и максимумом зависимости скорости реакции от концентрации меди.

Было установлено, что метатезис С-Сl связи осуществляется по свободно-радикальному механизму, ключевыми стадиями которого являются реакции одноэлектронного переноса:



Таким образом, предложен новый механизм каталитического дехлорирования  $CCl_4$ , основанного на одноэлектронных реакциях с участием хлорокомплексов - доступных и дешевых компонентов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 03-03-33070).

**ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА  
И ДИМЕТИЛФОРМАМИДА НА КАТАЛИЗАТОРЕ ФИРМЫ «КАТЕС»**

Дряхлов А.С., Лиманский Г.М., Зеленецкий Ю.А., Бесков В.С.

ОАО «ДзержинскНИИОГАЗ», Дзержинск, Нижегородская обл.

E-mail: [www@niiogaz.nnov.ru](mailto:www@niiogaz.nnov.ru)

Соединения N-метилпирролидона (N-МП) и диметилформаида (ДМФА) являются одними из основных компонентов газовых выбросов ряда производств.

В настоящей работе изучено глубокое окисление N-МП и ДМФА на цельнометаллическом низкопроцентном платино-палладиевом катализаторе немецкой фирмы КАТЕС в широком интервале изменения параметров процесса: температуры (250÷400 °С), начальной концентрации исходных веществ и продуктов реакции, объемных скоростей и степени превращения.

Основными продуктами глубокого окисления N-МП и ДМФА являются диоксид углерода, водяные пары и молекулярный азот. Ни один из названных продуктов реакции (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, NO<sub>x</sub>) не оказывает влияния на превращение N-МП и ДМФА во всем изученном интервале изменения условий процесса.

Селективность превращения N-МП и ДМФА в CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O практически равна 1, в молекулярный азот изменяется от 97 до 99,7 %, а в оксиды азота (NO<sub>x</sub>) от 0 до 3 %, в зависимости от условий проведения процесса.

Глубокое окисление N-МП и ДМФА (с<sub>i</sub>, ммоль/м<sup>3</sup>) в направлении образования N<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> в избытке кислорода описывается уравнением одного и того же вида:

$$r_i = \frac{k_i \cdot c_i}{1 + k'_i \cdot c_i} \quad (1)$$

В таблице приводятся значения констант этого уравнения.

Вещество	$k_i, \text{ м}^3/\text{Г}_{\text{кат}} \cdot \text{с}$	$k'_i, \text{ м}^3/\text{ММОЛЬ}$
N-метилпирролидон	$4,04 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-4000/T}$	$2,41 \cdot 10^{-5} \cdot e^{-4500/T}$
Диметилформаид	$1,16 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-4600/T}$	$4,53 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-5000/T}$

Анализ кинетических данных позволяет предположить, что превращение обоих веществ в направлении образования N<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> протекает по параллельной схеме на разных местах поверхности катализатора, что и учтено введением различных значений констант знаменателя ( $k'_i$ ) уравнения 1.

Нами изучен механизм окисления N-МП и ДМФА нестационарным методом отклика и установлено следующее:

## СД-IV-11

1. При низких температурах (до 270 °С) наблюдается ударный механизм превращения адсорбированного на катализаторе исходного вещества с кислородом газовой фазы;
2. При более высоких температурах превращение этих веществ осуществляется по адсорбционному механизму;
3. N-МП и ДМФА адсорбируются значительно как на окисленной, так и на восстановленной поверхности катализатора;
4. Реакционноспособные N-МП и ДМФА находятся на поверхности катализатора в основном в слабовыраженной форме;
5. Совпадение результатов превращения этих веществ на восстановленной и окисленной поверхности платино-палладиевого катализатора свидетельствует о существенно более быстрой хемосорбции кислорода по сравнению с N-МП и ДМФА;
6. Отсутствие образования продуктов реакции при взаимодействии исходных веществ с преадсорбционным кислородом;
7. Отсутствие превращения исходных веществ в кислороде воздуха в условиях стационарного состояния катализатора при температуре менее 250 °С, по всей видимости, можно объяснить отсутствием подвижного равновесного кислорода;

Имеющиеся кинетические данные свидетельствуют о том, что молекулярный азот и оксиды азота образуются на разных местах поверхности катализатора. Учитывая малую величину селективности превращения азоторганических соединений в NO<sub>x</sub>, не превышающую 3%, отметим, что доля мест поверхности, на которой образуются NO<sub>x</sub>, также невелика.

Проведено исследование кинетики и механизма глубокого окисления N-МП и ДМФА на платино-палладиевом катализаторе фирмы КАТЕС в широком интервале изменения параметров процесса. Показано, что кинетические уравнения реакций глубокого окисления этих соединений в направлении образования N<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub> имеют одинаковый вид и отличаются значениями констант. Во всем исследованном интервале температур реализуется параллельная схема образования оксидов азота и молекулярного азота. Показано, что при низких температурах осуществляется ударный механизм с участием кислорода газовой фазы, а при высоких – адсорбционное взаимодействие реагентов.

Полученное кинетическое описание глубокого окисления N-метилпирролидона и диметилформамида используется при моделировании процесса дожигания выбросов на одном из заводов нашей страны.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОЙ ФАЗЫ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА

Дульнев А.В., Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Обысов М.А.

*ОАО Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск, Тульская обл.*

*E-mail: [gez@novomoskovsk.ru](mailto:gez@novomoskovsk.ru)*

Одними из наиболее опасных газообразных загрязнителей атмосферы являются оксиды азота ( $\text{NO}_x$ ). Наибольшая концентрация  $\text{NO}_x$  в газовых выбросах наблюдается в отходящих газах производств неконцентрированной азотной кислоты. В агрегатах производств азотной кислоты УКЛ-7 и АК-72 реализована высокотемпературная очистка с использованием природного газа в качестве восстановителя. В качестве катализатора этого процесса используется палладийсодержащий катализатор АПК-2. При всех преимуществах, катализаторы на основе металлов платиновой группы имеют чрезвычайно высокую стоимость, а при их эксплуатации происходит безвозвратная потеря благородных металлов. В связи с этим актуальной задачей является разработка катализаторов на основе переходных металлов, способных заменить традиционно используемые платиновые и палладиевые контакты.

Для процесса очистки газовых выбросов от оксидов азота в НИАП были приготовлены и исследованы Ni, Cu, Co, Mn, Ni-Cu, Ni-Cu-Co и Ni-Cu-Mn каталитические системы на различных носителях. Катализаторы получали пропиткой носителей в растворах нитратных солей с последующей термообработкой с получением оксидных систем. Суммарное содержание активных компонентов в катализаторах поддерживали на уровне 14-16 % в пересчете на оксиды. Соотношение NiO/CuO в многокомпонентных системах 2,8-3,0. Содержание оксидов Co и Mn в многокомпонентных системах находилось на уровне 1,5-1,8%. Двухкомпонентные Ni-Cu катализаторы были приготовлены как пропиткой в смеси растворов нитратов Ni и Cu, так и последовательной пропиткой в растворе нитрата Ni, а затем нитрата Cu с промежуточным прокаливанием.

Полученные системы исследовались с использованием метода рентгенофазового анализа. В однокомпонентных Ni и Cu образцах зафиксированы фазы NiO и CuO, как и в образцах, полученных последовательной пропиткой. Фазовый состав Co и Mn систем представлен оксидами  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , соответственно. На дифрактограммах

## СД-IV-12

двухкомпонентных образцов, полученных пропиткой в смеси растворов нитратов Ni и Cu, дифракционные линии CuO отсутствуют. При этом если для однокомпонентных образцов и образцов, полученных последовательной пропиткой, значения параметров кристаллической решетки ( $a_0$ ) активных компонентов близки к табличным, то для двухкомпонентных Ni-Cu и трехкомпонентных образцов параметр кристаллической решетки NiO весьма сильно искажен. Искажение  $a_0$  может свидетельствовать о внедрении атомов CuO в кристаллическую решетку NiO, в результате чего образуется оксидный Ni-Cu твердый раствор.

Исследование образцов методом термопрограммируемого восстановления (ТПВ) также подтвердило это предположение. Восстановление Ni-Cu систем, полученных последовательной пропиткой, сопровождается наличием двух эффектов на кривых ТПВ с максимумами при температурах 170-210 °С и 310-340 °С, относящимися к восстановлению CuO и NiO, соответственно. В то же время на кривых ТПВ Ni-Cu систем, полученных совместной пропиткой, отмечен только один эффект с максимумом при 180-210 °С, относящийся к восстановлению Ni-Cu твердого раствора. Максимумы на кривых ТПВ для Ni-Cu-Mn систем лежат в интервале температур 190-240 °С. Несколько более сложный характер восстановления Ni-Cu-Co систем обусловлен, по-видимому, тем, что Co частично вытесняет Cu из Ni-Cu твердого раствора, и восстановление свободного оксида меди до Cu и оксидного Ni-Cu-Co твердого раствора протекает раздельно. Данные предположения подтверждаются рентгенофазовым анализом восстановленных катализаторов.

Активность катализаторов исследовали на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 400-800 °С при объемной скорости 15000 ч<sup>-1</sup>. Состав рабочего газа (об. %): 3 O<sub>2</sub>, 0,10-0,15 NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=0,6, остальное N<sub>2</sub>. Каталитическая активность исследуемых образцов оценивалась по степени превращения NO<sub>x</sub>. Проведенные исследования однокомпонентных Ni систем показали, что они проявляют невысокую активность. Даже при температуре 800 °С степень превращения не превышает 50-60 %. Примерно такие же показатели каталитической активности характерны и для однокомпонентных Co и Mn катализаторов. Температура достижения 50 %-ной степени превращения NO<sub>x</sub> ( $t_{50}$ ) на Cu образцах очень высока и составляет 710-730 °С. Это не позволяет рекомендовать их для использования в процессе очистки выбросных газов от NO<sub>x</sub>. Введение Ni в Cu систему привело к тому, что  $t_{50}$  снизилась до 595-605 °С. В интервале температур 650-750 °С активность всех Ni-Cu, Ni-Cu-Co и Ni-Cu-Mn образцов практически одинакова. Остаточное содержание NO<sub>x</sub> в очищенном

газе составляет 0,004-0,005 об. %. Данные показатели находятся примерно на одном уровне с показателями, достигаемыми на катализаторе АПК-2. Наибольшее различие каталитической активности проявляется в области 550-650 °С. Наименьшую  $t_{50}$  имеют Ni-Cu-Co образцы (570-580 °С). Активность Ni-Cu и Ni-Cu-Mn систем практически одинакова. Таким образом, добавка Co позволяет несколько увеличить активность исследуемых Ni-Cu катализаторов, в то же время Mn в данных условиях не является эффективной промотирующей добавкой.

Ni-Cu катализаторы прошли успешные промышленные испытания в процессе высокотемпературной очистки газовых выбросов от  $\text{NO}_x$  на агрегатах производства азотной кислоты ООО “Менделеевсказот”.



**НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ГОРЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ  
ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ**

Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Лунин В.В., Шитова Н.Б.<sup>1</sup>, Цырульников П.Г.<sup>1</sup>

*Институт нефтехмического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*

<sup>1</sup>*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск*

*E-mail: [zavjalova@ips.ac.ru](mailto:zavjalova@ips.ac.ru)*

В последнее время проводится интенсивный поиск новых методов приготовления катализаторов, от которых в значительной степени зависит эффективность промышленных каталитических процессов.

Ранее нами было показано [1-3], что экспрессным и экологически чистым методом синтеза оксидных катализаторов на носителях различной геометрической формы (блоках, гранулах, лентах) является поверхностный самораспространяющийся термосинтез (ПСТ). Суть данного метода заключается в пропитке носителя исходными реагентами, взаимодействующими между собой и с атмосферным кислородом с выделением энергии, достаточной для поддержания реакции горения и компенсации потерь тепла в окружающую среду. После кратковременного инициирования экзотермической реакции фронт беспламенного горения проходит по всему образцу с образованием равномерно распределённого и прочно связанного с носителем активного компонента. Данный метод характеризуется низкими энергетическими затратами, высокой скоростью синтеза, возможностью одностадийного превращения неорганических материалов в конечные продукты с использованием химической энергии реакции. Проведение синтеза горением на поверхности носителей приводит к существенной экономии активного компонента, увеличению его дисперсности и активности. Варьирование условий синтеза (температуры инициирования и окружающей среды, природы и содержания предшественников активных компонентов и специально вводимых тепловых добавок) позволяет контролируемо влиять на скорость распространения и температуру фронта горения для получения требуемых физико-химических и каталитических свойств катализаторов.

Две серии катализаторов на основе простых и смешанных оксидов кобальта, меди и марганца и оксида церия, модифицированного палладием, синтезированных методом ПСТ на поверхности блоков из  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , были протестированы в реакциях окисления

СО, глубокого окисления углеводородов (метана и пропана) и селективного каталитического восстановления (СКВ)  $\text{NO}_x$  пропаном.

По данным РФА и РЭМ, наиболее дисперсные катализаторы состава  $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Mn}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , с размером частиц 5-7 нм, были синтезированы в результате горения эквимольных смесей нитрата и ацетата соответствующего металла. Установлено, что для приготовления  $\text{Pd-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов оптимальными условиями синтеза являются последовательный синтез на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -блока оксида церия методом ПСТ из церийаммонийнитрата  $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$  и палладия из нитрата палладия  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  в результате прокаливания при 400 °С в течение 6 ч.

Результаты испытаний катализаторов, полученных описанными способами и стандартным методом, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Температуры 50 %-й конверсии СО,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{NO}$  в реакциях окисления СО (1 % СО, 0,5 %  $\text{O}_2$  в  $\text{N}_2$ , объемная скорость  $3 \times 10^4 \text{ ч}^{-1}$ ), глубокого окисления  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$  (1 об. % в воздухе, объемная скорость  $1000 \text{ ч}^{-1}$ ) и СКВ  $\text{NO}$  пропаном (смесь в об. %:  $\text{NO} - 0.2$ ;  $\text{C}_3\text{H}_8 - 0.1$ ;  $\text{O}_2 - 5.0$  в  $\text{N}_2$ ; объемная скорость  $11250 \text{ ч}^{-1}$ ) на катализаторах, приготовленных методом ПСТ и стандартным методом.

Катализатор	Способ приготовления	$T_{50\%}, \text{ }^\circ\text{C}$			
		СО	$\text{CH}_4$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{NO}$
10 % $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ПСТ из $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	123	310	240	265
10 % $\text{Co}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Прокаливание $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ при 400 °С 6 ч.	148	362	295	305
10 % $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ПСТ из $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	157	385	317	370
10 % $\text{CuO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Прокаливание $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ при 400 °С 6 ч.	170	357	294	392
10 % $\text{Mn}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ПСТ из $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	175	408	335	385
ИК-12-40: 12 % $\text{Mn}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - промышленный катализатор		нет	465	390	нет
10 % $\text{CuCo}_2\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ПСТ из $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	85	284	215	242
1 % Pd-10 % $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	ПСТ из $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ , прокаливание $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ при 400 °С 6 ч.	73	271	212	233
1 % Pd-10 % $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Прокаливание при 400 °С 6 ч.	88	290	221	250

Из данных таблицы видно, что по активности в реакциях окисления СО, глубокого окисления метана, пропана и СКВ  $\text{NO}_x$  пропаном катализаторы, приготовленные методом ПСТ, превосходят аналогичные образцы, полученные по традиционным методикам, вследствие более высокой дисперсности активных компонентов. Температура 50 %-й конверсии метана и пропана на синтезированном оксидномарганцевом катализаторе существенно ниже, чем на промышленном катализаторе глубокого окисления ИК-12-40.

На медно-кобальтовом катализаторе наблюдали неаддитивное увеличение активности по сравнению с активностями индивидуальных оксидов кобальта и меди,

## СД-IV-13

что связано, по-видимому, с образованием нестехиометрической по кислороду шпинели  $\text{CuCo}_2\text{O}_{4+\delta}$ , обладающей наибольшей активностью вследствие особенностей электронных свойств и структуры. В результате данного синергетического эффекта активность кобальт-медных оксидных каталитических систем в указанных реакциях сравнима с активностью палладийсодержащих катализаторов.

### Литература

1. Патент РФ № 2234979, 2004.
2. Завьялова У.Ф., Рыжова Н.В., Третьяков В.Ф., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Всероссийская конференция "Химия для автомобильного транспорта", 27-30 октября, 2004, Новосибирск, С. 65
3. U.F. Zavyalova, V.F. Tretyakov, P.G. Tsyruльников et al., 4<sup>th</sup> *Int. Conference on Environmental Catalysis (ICEC-4)*, Heidelberg, 2005.

## ХРОМАТОГРАФ “ГАЗТЕСТ” ДЛЯ ПОИСКА УТЕЧЕК ИЗ ГАЗОВЫХ МАГИСТРАЛЕЙ БЕЗ РАЗРЫТИЯ ГРУНТА

Каскевич О.К., Максимович Н.П., Никитина Н.В., Максимович А.И., Рипко О.П.,  
Ручко В.П., Яцимирский В.К.

*Национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина*

*E-mail: [peter@webber.net.ua](mailto:peter@webber.net.ua)*

Известно, что в процессе транспортирования газа по трубопроводам возможны его утечки, связанные с нарушением герметичности газовых магистралей. Такие утечки приводят к потере энергоносителя, нарушению экологии и даже ко взрывам.

В настоящее время выявление негерметичности газопроводов проводят с помощью аналитических приборов, способных определить суммарное содержание органических веществ в воздухе в местах утечки газа. Однако, такие приборы не являются селективными и потому не могут отличить утечку газа там, где возможны транспортные выбросы, газы промышленного или антропогенного происхождения.

Определение места утечки газа и дифференцирование ее природы можно осуществить с помощью лабораторных газовых хроматографов. Однако газовые хроматографы требуют для своей работы специальные сжатые газы, они питаются от сети с напряжением 220 В - все это в значительной степени мешает их использованию в мобильных условиях.

Для быстрого и селективного поиска утечки газа из газовой магистрали непосредственно на месте ее повреждения и без разрытия грунта нами разработан прибор с оригинальным адсорбционно-полупроводниковым сенсором. Газочувствительный слой сенсора синтезирован на основе  $\text{SnO}_2$ , легированного Sb. Для увеличения чувствительности сенсора к углеводородам в состав слоя введен Pd-известный катализатор окисления углеводородов.

Прибор построен сочетанием хроматографического разделения анализируемой пробы с измерением  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  и  $\text{C}_3\text{H}_8$ , с помощью предложенного сенсора. В электрической схеме прибора используется аналого-цифровое преобразование сигнала сенсора. Разработанное программное обеспечение позволяет определить концентрации вышеназванных газов в анализируемой пробе и рассчитывать величины соотношений

## СД-IV-14

этих концентраций, которые зависят только от природы транспортируемого газа и определение которых достаточно для однозначной идентификации природы утечки.

С учетом того, что быстродействие созданного сенсора составляет доли секунды, достигнута экспрессность анализа, что является чрезвычайно важным для быстрого обнаружения утечки.

Прибор, в отличие от хроматографа, не требует для своей работы использования специальных газов (газ-носитель – воздух), имеет малое энергопотребление, малые массу и габариты. Электрическое питание прибора осуществляется от бортовой сети автомобиля, что делает его удобным для эксплуатации в мобильных условиях.

Прибор прошел аттестацию в Украинском государственном научно-производственном центре стандартизации, метрологии и аттестации.

Применение прибора на практике будет способствовать значительному снижению затрат на ремонтные работы, предупреждению взрывоопасных ситуаций, энергосбережению и повышению надежности газопроводного транспорта.



Хроматограф «ГАЗТЕСТ»



Использование хроматографа в реальных условиях эксплуатации

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РАЗДЕЛЕНИЮ  
СМЕСЕЙ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) С N<sub>2</sub> НА  
МОДЕЛЬНОМ АППАРАТЕ РУЛОННОГО ТИПА**

Кисаров В.М., Лиманский Г.М., Никитина А.К., Семенова С.И.<sup>1</sup>

*ОАО «ДзержинскНИИОГАЗ», Дзержинск, Нижегородская обл.*

<sup>1</sup>*ЗАО НТЦ «Владипор», Владимир*

*E-mail: [www@niiogaz.nnov.ru](http://www@niiogaz.nnov.ru)*

Рекуперация летучей части углеводородов, выделяющихся в атмосферу при хранении и транспортировке жидких топлив (бензинов), с использованием мембранной технологии за рубежом стала применяться, наряду с другими способами, как альтернативный вариант. В нашей стране такая технология пока не заслужила должного внимания. Причина этого, на наш взгляд, заключается в недостаточности отечественных научных и проектных проработок, дающих возможность сделать объективную оценку перспектив мембранного способа рекуперации в упомянутых выше процессах.

В связи с этим нами проведена серия опытов по разделению смеси углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> с воздухом (или N<sub>2</sub>) на модельном аппарате рулонного типа, предоставленном ЗАО НТЦ «Владипор». Эффективная поверхность мембраны МДК в аппарате составляла 0,45м<sup>2</sup>. Общее давление в напорном канале (P<sub>1</sub>) задавалось в пределах 0,1÷0,16 МПа, в дренажном (P<sub>2</sub>) – изменялось от 0,013 МПа до 0,1 МПа, температура опыта составляла (16±3) °С. Концентрации углеводородов определялись хроматографическим способом с использованием ионизационно-пламенного детектора.

С целью оценки эффективности разделяющей способности мембраны предварительно были определены проницаемости воздуха, N<sub>2</sub>, паров воды и н-гексана. С использованием паров воды изучался аэродинамический цикл, имитирующий процесс налива бензина в транспортные средства на заправочных станциях.

Модельные газовые смеси готовились путем смешения в определенных пропорциях потоков паров сжиженного газа (фракция C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), н-гексана и N<sub>2</sub> (об. доли): C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> - 0,16÷0,35; C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> – 0,08÷0,37; C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> – 0,03÷0,06; N<sub>2</sub> – 0,17÷0,49.

## СД-IV-15

В работе получены экспериментальные значения удельной производительности мембранного аппарата при различных величинах  $P_1/P_2$  и составов исходного газа. В качестве примера в таблице приводятся условные коэффициенты разделения парогазовой смеси ( $S_c$ ) для одного из исследованных составов.

Состав исходящего потока, об. доля	$P_1/P_2$	$q_p/q_f$	$S_c$			
			$\Sigma(C_3-C_6)-N_2$	$C_3-N_2$	$C_4-N_2$	$C_6-N_2$
$C_3H_8-0,3952$ $C_4H_{10}-0,4157$ $C_6H_{14}-0,0091$ $N_2-0,1800$	1,7124	0,6386	3,52	3,36	3,65	3,77

В таблице  $q_p$  и  $q_f$  – объемные расходы потоков пермеата и исходного газа.

На основании полученных и литературных данных нами проведены расчеты нескольких технологических схем рекуперации паров бензина, которые свидетельствуют о высокой эффективности мембранного способа.

## ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ СУЛЬФАТА МЕДИ

Кобжанов А.С., Курбатов А.П., Романов Г.А.

*РГП «Национальный центр по комплексной переработке минерального сырья*

*Республики Казахстан», Алматы, Казахстан*

*E-mail: [alindex@nursat.kz](mailto:alindex@nursat.kz)*

Тонкодисперсные медные порошки, столь широко применимые в производстве масел, смазок, токопроводящих композиций и т.д., получают, как правило, электролизом сернокислых растворов сульфата меди. В основном, применяются электролиты с низкой концентрацией ионов меди – 10-50 г/л  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  [1]. Мы предлагаем способ получения порошков электролизом сильноконцентрированных по сульфату меди электролитов.

Мы изучили электроосаждение порошкообразной меди в области концентраций  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  70-150 г/л, серной кислоты 80-200 г/л при температурах от 25 до 65 °С. Период между съемами порошка с катода составлял 2-20 мин. Электролиз вели в гальваностатических условиях, при этом катодную плотность тока задавали по величине коэффициента истощения, определяемого как отношение катодного тока к предельному ( $K_{\text{ист}} = i_{\text{кат}} / i_{\text{пред}}$ ). Величина  $K_{\text{ист}}$  варьировалась от 1,0 до 1,4. В этой области с помощью метода планирования эксперимента Малышева-Протодяконова были оптимизированы условия электролиза. Оптимизация велась по нескольким критериям: производительность процесса, выход металла по току, расход электроэнергии при электролизе, дисперсность получаемого порошка. Выход по току измеряли по количеству выделяемого водорода, т.к. единственной побочной реакцией является разряд протона, расход электроэнергии рассчитывался из напряжения на ванне, дисперсность определяли методом седиментационного анализа. Порошок перед седиментацией подвергали слабому размолу.

Метод Малышева-Протодяконова предполагает построение частных зависимостей оптимизируемого критерия от влияющего фактора [2], например, от концентрации сульфата меди. Рассмотрение частных зависимостей не дало четкого определения оптимальных условий электролиза, поскольку условия, оптимальные по одному критерию, не подходят по другим. В частности, повышение температуры приводит к



## СД-IV-16

снижению энергозатрат и повышению выхода по току, но при этом падает дисперсность порошка. Поэтому для нахождения оптимальных по всем критериям условий мы воспользовались функцией желательности [3].

В результате расчетов с применением этой функции были выявлены оптимальные условия получения медного порошка:  $c(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) - 110$  г/л;  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) - 170$  г/л;  $K_{\text{ист}} - 1,3$ ; температура  $55$  °С; период между съемами  $15$  мин. Эти условия обеспечивают высокую дисперсность получаемого порошка при малом расходе энергии и высоком выходе по току. Контрольный опыт показал следующие результаты: содержание фракции с размером зерен менее  $74$  мкм  $91,35$  %; менее  $20$  мкм –  $43,39$  %; т.е. осадок получается высокодисперсным. Расход энергии при электролизе составил  $0,5$  кВт\*ч на  $1$  кг получаемого порошка, а выход по току –  $99,6$  %.

Дальнейшая работа велась при этих условиях в направлении увеличения катодной плотности тока. Мы исследовали электроосаждение порошков меди при коэффициентах истощения от  $1,3$  до  $7,0$ . Увеличение катодной плотности тока приводит к возрастанию расхода энергии, в основном, за счет пассивации анода. На аноде наблюдается образование черного осадка оксида меди. При  $K_{\text{ист}} 4,0-7,0$  на аноде идет выделение кислорода. Энергозатраты можно сильно снизить, увеличивая площадь анода (мы увеличили в  $4$  раза по сравнению с площадью катода). Выход меди по току падает при увеличении  $K_{\text{ист}}$ . Однако дисперсность повышается, причем особенно резко при  $K_{\text{ист}} > 3,0$ . Наивысшая дисперсность порошка наблюдается при  $K_{\text{ист}} 4,0$ . В этих условиях получены следующие результаты: содержание фракции менее  $74$  мкм  $95,5$  %; менее  $20$  мкм –  $93,61$  %; менее  $10$  мкм  $78,52$  %; расход энергии  $0,58$  кВт\*ч/кг (при  $S_{\text{анод}} = 4S_{\text{кат}}$ ); выход по току  $97,2$  %.

Полученные данные будут использованы при внедрении в производство технологии получения медных порошков электролизом сильноконцентрированных по сульфату меди электролитов. Работа ведется в соответствии с заказом Министерства образования и науки Республики Казахстан от  $18$  февраля  $2004$  г. (№  $119$ ).

### Литература

1. Пат.  $9744$  РК. Способ получения высокодисперсного порошка меди / Доспаев М.М., Малышев В.П., Ибишев К.С.; опубл.  $15.12.2000$ , Бюл.  $12$ . –  $3$  с., табл.
2. Малышев В.П. Математическое планирование металлургического и химического эксперимента. – Алма-ата,  $1977$ . –  $29$  с.
3. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. – М.: Высшая школа,  $1978$ . –  $318$  с.

## НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ОТХОДОВ И ДРЕВЕСНОЙ КОРЫ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Александрова Н.Б., Шамбазов В.К.

*Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск*

*E-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru)*

Значительные ресурсы возобновляемого органического сырья представлены древесными отходами и малоценными породами деревьев. Актуальной задачей является разработка эффективных методов и технологий переработки древесного сырья в востребованные продукты для фармацевтической, пищевой, химической и других отраслей.

В данном сообщении представлены результаты исследований по разработке новых процессов получения микрокристаллической целлюлозы и гелеобразующих веществ из древесных опилок, бетулина, пленкообразующих веществ и энтеросорбентов из березовой коры.

### Получение микрокристаллической целлюлозы и гелеобразующих композиций

Выполнено систематическое физико-химическое исследование и установлены основные закономерности процессов каталитической делигнификации опилок хвойных и лиственных пород деревьев в среде «уксусная кислота – вода» в присутствии добавок пероксида водорода и различных катализаторов.

Предложены способы регулирования состава и выхода целлюлозных продуктов, основанные на вариации природы и концентрации катализатора ( $H_2SO_4$ ,  $TiO_2$ ,  $H_2MoO_4$ ), вида лигноцеллюлозного сырья (пихта, лиственница, осина, берёза) и условий проведения процесса делигнификации (температура, состав реакционной среды, гидромодуль, продолжительность).

Предложено использовать целлюлозные продукты, полученные каталитической делигнификацией лигноцеллюлозных отходов, для получения микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) и термообратимых гелеобразующих композиций. Получены сведения о выходе и структурных характеристиках микрокристаллической целлюлозы, образующейся при сольволизе целлюлозных продуктов каталитической делигнификации опилок пихты, осины, лиственницы и березы. В зависимости от условий получения целлюлозного продукта и его сольволиза выход МКЦ составляет от 60 до 73 % от массы а.с. целлюлозного продукта. Полученная из древесных опилок микрокристаллическая целлюлоза по своим характеристикам (содержание остаточного

## УД-IV-17

лигнина, степень кристалличности, степень полимеризации) соответствует промышленным образцам МКЦ.

Разработаны технологические основы нового процесса получения микрокристаллической целлюлозы из древесных опилок, преимуществами которого по сравнению с традиционными технологиями являются сокращение числа технологических стадий, отсутствие вредных серо- и хлорсодержащих делигнифицирующих реагентов и снижение требований к качеству древесного сырья. Согласно предварительным оценкам, срок окупаемости производства мощностью 1 тонна МКЦ в сутки, составит 1 год.

С целью получения термообратимых гелеобразующих композиций оптимизированы условия щелочной обработки целлюлозного продукта из опилок осины и последующего метилирования мерсеризованного образца хлористым метилом, обеспечивающие получение с выходом до 98 % мас. растворимых в холодной воде продуктов метилирования. Установлено, что по своим термообратимым гелеобразующим свойствам они близки к промышленной низковязкой целлюлозе МЦ-8.

### Получение бетулина, пленкообразующих веществ и энтеросорбентов

Разработаны методы комплексной переработки бересты и луба березовой коры в биологически активный бетулин, пленкообразующие вещества на основе суберина и энтеросорбенты.

Осуществлен подбор оптимальных условий процесса термической поликонденсации суберина, обеспечивающих получение при его растворении в стироле и скипидаре пленкообразующих материалов с характеристиками, близкими к товарному лаку ПФ-060.

Установлено, что составы на основе суберина, выделенного уксуснокислым раствором низкомолекулярного лигнина и содержащие добавки соединений бора, могут применяться для эффективной биозащиты древесных строительных материалов.

Защитные составы, содержащие суберин, выделенный минеральными кислотами или уксуснокислым раствором низкомолекулярного лигнина, обладают эффективными огнезащитными свойствами. Применение неорганических добавок повышает эффективность огнезащитных свойств суберин-содержащих составов и переводят древесину в группу трудносгораемых материалов. Показано, что борсодержащие защитные композиты на основе суберина, бересты березы и лигнина могут быть применены для комбинированной био- и огнезащиты древесины и древесных строительных материалов.

**НОВАЯ СИСТЕМА ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ**

Кулюхин С.А., Михеев Н.Б., Каменская А.Н., Крапухин В.Б., Коновалова Н.А.,  
Румер И.А., Богачев Е.Н., Сергеев В.В.

*Институт физической химии РАН, Москва*

*E-mail: [kulyukhin@ipc.rssi.ru](mailto:kulyukhin@ipc.rssi.ru)*

В настоящее время все перспективы развития атомной энергетики тесно связаны с усовершенствованием технологий по переработке облученного ядерного топлива. В процессе переработки облученного ядерного топлива могут образовываться как "кислые" газообразные продукты (окислы серы и азота, соединения хлора), так и летучие соединения продуктов деления, включая радиоаэрозоли и соединения радиоактивного иода.

В ИФХ РАН разработана схема новой установки по очистке газовых выбросов от "кислых" газов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ), радиоактивных аэрозолей и всех форм летучих соединений радиоактивного иода. Установка включает две ступени: (1) для очистки паровоздушных потоков от "кислых" газов ( $\text{HCl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ) с одновременной локализацией радиоаэрозолей, включая аэрозоли с размерами частиц менее 0,1 мкм, (2) для локализации летучих соединений радиоактивного иода.

Первая ступень установки состоит из 3-х одинаковых секций, состоящих из зон смешения и осаждения. В зоне смешения происходит образование смешанных агломератов, которые затем извлекаются из газовой фазы в зоне осаждения любыми из известных методов. Принцип действия установки основан на методе агломерационной сокристаллизации тонкодисперсных и других радиоаэрозолей в газовой фазе путем их включения во внутреннюю структуру образующихся в парогазовом потоке нерадиоактивных крупнодисперсных аэрозолей, например  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ . Фундаментальные исследования, направленные на изучение механизма образования таких смешанных аэрозолей, показали, что они представляют собой агломерат, состоящий из макрокомпонента с включенными в нее радиоаэрозольными частицами. Локализацию агломератов смешанных аэрозолей планируется проводить фильтрацией газовых потоков либо путем барботаж в специально сконструированных скрубберах, либо фиксацией на поверхности фильтрующих спиральных элементов. Данные элементы, входящие в конструкцию вышеуказанных скрубберов, обладают, в отличие от обычных волокнистых, мембранных и насыпных фильтров высокой регенерационной способностью. Данное свойство фильтрующих спиральных элементов позволяет не только многократно повторять цикл "сорбция-десорбция", но и исключить трудоемкие и экологически опасные операции по замене фильтрующих элементов в

## СД-IV-18

процессе их эксплуатации. Предварительные эксперименты по изучению пылеемкости фильтров показали, что при нагрузке порядка  $2,2 \text{ кг/м}^2$  не наблюдается снижения производительности фильтрования.

Свойство солей аммония возгоняться при повышенных температурах позволяет решить проблему очистки газовой фазы от радиоактивных аэрозолей и других экологически опасных веществ (кислые газы) через реализацию замкнутого цикла. Фактор извлечения из газового потока наиболее проблемного элемента  $^{137}\text{Cs}$  составляет величину порядка  $10^2$ - $10^3$  на одной стадии очистки. Поскольку установка состоит из трех последовательных секций, то общий фактор очистки может достигать величины  $10^6$ - $10^7$ .

Кроме этого использование фильтрующих спиральных элементов позволит после осуществления цикла "сухой" фильтрации, т.е. без использования скрубберов, не только сократить количество твердых отходов (поскольку будут отсутствовать материалы фильтра), но и позволит иметь практически неограниченный ресурс работы фильтровального оборудования.

Для локализации радиоиода в виде  $\text{I}_2$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HOI}$ ,  $\text{HIO}_3$  и  $\text{CH}_3\text{I}$  из парогазовой фазы в данной схеме очистки предлагается использовать модуль, содержащий разработанные в ИФХ РАН, новые гранулированные сорбенты на неорганической основе.

Гранулированный сорбент представляет собой силикагель, импрегнированный серебром и модифицированный по методике ИФХ РАН. Сорбент выпускается в виде нескольких марок и представляет собой гранулы темного цвета с размерами частиц  $0,5$ - $6,0$  мм. Исследование свойств сорбента показали, что он радиационно стоек при дозе  $1 \text{ МРад}$  и не инициирует возгорания водорода. Данный сорбент позволяет проводить извлечение различных форм радиоиода (неорганические формы и иодистый метил) из парогазовой фазы с коэффициентами очистки не менее  $10^4$ . При этом сорбция из парогазовой фазы протекает необратимо. Гранулированный сорбент может работать в интервале температур  $35$ - $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , относительной влажности до  $95 \%$  и удерживать иод при нагревании сорбента до  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Таким образом, использование предложенной схемы фильтрации позволит осуществлять очистку газовых выбросов как от "кислых" газов, так и от радиоаэрозолей и всех форм летучих соединений радиоактивного иода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 03-03-32145).

## ВОЗМОЖНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕННОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ

Лемперт Д.Б., Розенберг А.С., Манелис Г.Б.

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл.*

*E-mail: [lempert@icp.ac.ru](mailto:lempert@icp.ac.ru)*

В течение последних двадцати лет в ИПХФ РАН разрабатывались научные основы и новые технологии проведения процессов фильтрационного горения в сверхадиабатическом режиме. При противотоке твердой фазы, содержащей горючее, и газа-окислителя (в основном, воздух) при правильном подборе скорости газового потока и доли горючего в шихте оказалось возможным в узкой движущейся реакционной зоне достигнуть температур, намного превышающих температуры, достигаемые в обычных процессах горения, в которых выделяющееся тепло распределено по большой массе реагента. Преимуществом процесса фильтрационного горения в сверхадиабатическом режиме является то, что это энергосберегающий процесс, и на его основе можно эффективно сжигать очень низкокалорийные смеси, которые в иных условиях сжечь практически невозможно. Кроме того, для этого процесса можно использовать низкокалорийное горючее, например, высокосольные угли. Уже разработаны технологические процессы сжигания бытовых и промышленных отходов, лигнина и многих других объектов на базе CHNO-атомов. [1].

Настоящее исследование рассматривает возможность выделения металлов из отходов производства, бедных руд, отвалов и т.п., используя тот же процесс фильтрационного горения в сверхадиабатическом режиме. Если в основной шихте содержатся соединения металлов, которые, в принципе, могут образовывать летучие соединения (как продукты окисления, так и восстановления), то, поскольку в процессе фильтрационного горения в каждой из точек координаты реакции в течение определенного времени достигаются весьма высокие температуры и при этом существуют разделенные в пространстве окислительная (там, где есть избыток кислорода) и восстановительная (там, где в газовой фазе много CO) зоны, процесс горения можно провести так, чтобы эти летучие продукты продвигались вместе с волной горения и выделялись из массы шихты, или, по крайней мере,

## СД-IV-19

концентрировались в свежих порциях поступающей шихты, образуя концентрат, который можно переработать традиционными методами. Ранее не было работ, изучающих горение таких систем в сверхадиабатическом режиме. С научной точки зрения эта система существенно сложнее, чем не содержащая металлов, т.к. здесь имеют место дополнительно процессы испарения и конденсации, диффузии оксидов углерода и металлосодержащих продуктов сквозь частицы твердой фазы.

В работе исследованы возможности выделения вольфрама и молибдена. В случае молибдена объектами исследования были промышленный концентрат молибденита и отработанные молибденсодержащие катализаторы. Показано, что в случае молибденита его сжигание протекает полностью со степенью превращения практически до 100 % с образованием игл триоксида очень высокой чистоты; в случае молибденсодержащих катализаторов также образуется триоксид со степенью извлечения в возгон до 70 %. На примере отвалных кеков от автоклавно-содовой переработки вольфрамитовых концентратов, содержащих 4,0-4,5 %  $WO_3$ , показано, что при проведении процесса горения с газом-окислителем, представляющем воздушно-паровую смесь, за счет образования летучих соединений  $(HWO)_x$  можно выделить по крайней мере до 30 % вольфрама.

Работа находится в стадии лабораторных исследований. Решение поставленной задачи позволит создать новые энергосберегающие технологии экономически оправданного извлечения металлосодержащих соединений из различных нетрадиционных ресурсов, таких как отходы производства, бедные руды, отвалы и т.п.

Работа финансируется по программе фундаментальных исследований ОХНМ РАН - тема «Научные основы ресурсо- и энергосбережения в процессах переработки минерального, техногенного и возобновляемого сырья» (программа № 6).

### Литература

1. Манелис Г.Б., Полианчик Е.В., Фурсов В.П. Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. С. 537-545.

## АДСОРБЦИОННО-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ПОВРЕЖДЕНИЙ В ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ТРАНСФОРМАТОРАХ

Максимович Н.П., Каскевич О.К., Максимович А.И., Никитина Н.В., Деркаченко Н.М.,  
Рипко А.П., Ручко В.П., Яцимирский В.К.

*Национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина*

*E-mail: [peter@webber.net.ua](mailto:peter@webber.net.ua)*

Известно, что в процессе эксплуатации высоковольтных трансформаторов в них возникают дефекты, которые уменьшают безопасность энергосистемы и приводят к значительным экономическим потерям. Для предотвращения этого существенное значение имеет периодическая диагностика состояния трансформатора. Основу этой диагностики составляет корреляция между типом повреждения трансформатора и концентрацией некоторых газов ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ), растворенных в трансформаторном масле.

В настоящее время анализ этих газов осуществляют с помощью пламенно-ионизационного (ПИД) и термокондуктометрического (ТКД) хроматографических детекторов. Схема анализа с этими детекторами громоздка, неудобна и достаточно дорога, т.к. требует использования инертных газов ( $Ar$  и  $He$ ).

В работе для селективного измерения всех названных газов используется ТКД и разработанный нами высокочувствительный адсорбционно-полупроводниковый детектор (АПД). Основу АПД составляет полупроводниковый химический сенсор. Сенсор синтезирован на основе  $SnO_2$ , легированного  $Sb$ . Для повышения чувствительности в его состав вводили катализаторы. В работе изучено влияние природы и концентрации введенных катализаторов на свойства сенсоров.

Измерительную камеру АПД сконструировали таким образом, чтобы обеспечить оптимальное сочетание хроматографического разделения анализируемой пробы и условий, необходимых для эффективной работы сенсора. В качестве газа-носителя для АПД использовали воздух. В схеме анализа применен 10-портовый хроматографический кран для уменьшения времени анализа.

На рисунке 1 представлена хроматограмма смеси газов, полученная с помощью АПД.



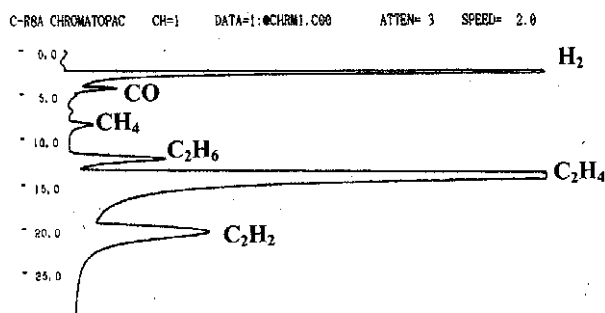


Рис. 1. Хроматограмма смеси газов (по 100 ppm каждого), полученная с помощью АПД на сорбенте CARBOXEN-1000, 60/80 mech.

Показано, что в хроматографическом режиме работы без предварительного концентрирования пробы АПД способен измерить: 5 ppm – для всех углеводородных газов за исключением C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 50 ppm – для CO, 0,5 ppm - для C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 0,5ppm - для H<sub>2</sub>.

Была исследована стабильность характеристик 32 АПД в течение 6 месяцев их непрерывной работы. Полученные результаты показали высокую стабильность разработанного детектора.

Детектор имеет автономное питание и электронный блок, управляющий его работой. В сочетании с хроматографом, имеющим ТКД, он позволяет проще и дешевле диагностировать повреждения трансформаторов.

Схема полного анализа всех газов, растворенных в трансформаторном масле, показана на рис. 2.

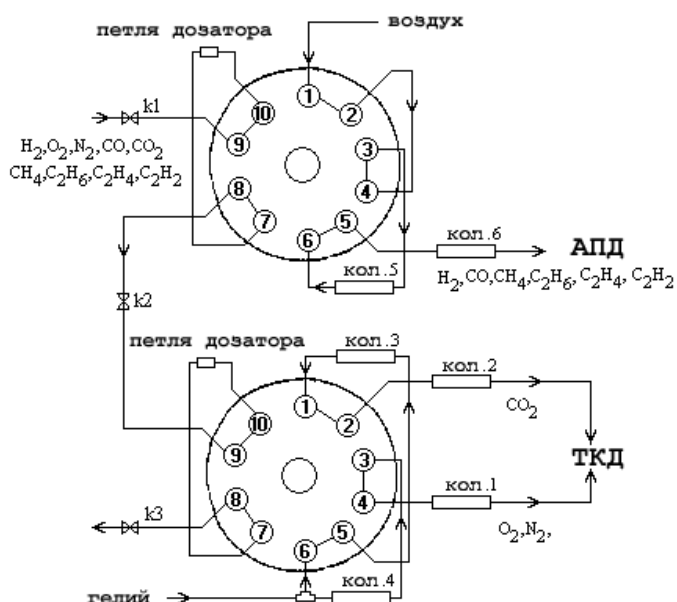


Рис. 2. Схема полного анализа газов, растворенных в трансформаторном масле:  
k<sub>i</sub> – запорные краны; коп.<sub>i</sub> – хроматографические колонки

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК Co и Ni НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ АДСОРБЦИОННО-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ К H<sub>2</sub>

Никитина Н.В., Максимович Н.П., Матушко И.П., Исаенко А.Ю., Каскевич О.К.,  
Деркаченко Н.М., Яцимирский В.К.

*Национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, Украина*

*E-mail: [natan@univ.kiev.ua](mailto:natan@univ.kiev.ua)*

Внедрение водородного топлива в практику требует развития инфраструктуры, предназначенной для его хранения, транспортирования и использования. Частью этой инфраструктуры являются газоаналитические приборы, предназначенные для определения концентрации H<sub>2</sub> в воздухе. Создание таких приборов с использованием малогабаритных неэнергоёмких химических сенсоров является перспективным. Основные требования к сенсорам - высокая чувствительность, большой срок службы и низкая стоимость.

Цель работы – создание и исследование высокочувствительного адсорбционно-полупроводникового сенсора H<sub>2</sub> с использованием бездрагметальных катализаторов, что должно уменьшить стоимость соответствующих приборов при их дальнейшем массовом применении.

Конструкция сенсора представлена на рис. 1. Принцип действия сенсора основан на изменении его электрического сопротивления под влиянием анализируемого газа. Сенсоры на базе SnO<sub>2</sub>, легированного Sb, без добавок катализаторов имеют относительно низкую чувствительность к H<sub>2</sub> (рис. 2). Для повышения чувствительности в состав сенсоров вводили добавки катализаторов, для которых известна их высокая каталитическая активность в реакции окисления H<sub>2</sub> [1]. В частности, газочувствительный слой сенсоров пропитывали кислыми растворами CoCl<sub>2</sub> с концентрациями 0,8 - 10,0×10<sup>-2</sup>М и NiCl<sub>2</sub> с концентрациями 0,08 - 1,6×10<sup>-2</sup>М.

Было установлено, что чувствительность сенсоров (Ro/Rg, где Ro – сопротивление сенсора на воздухе, Rg – сопротивление сенсора в анализируемом газе), которые имели в составе Co или Ni, увеличивается и, в зависимости от концентрации добавки, проходит через максимум. При этом зависимость чувствительности сенсоров от потребляемой мощности (рабочей температуры сенсоров) также проходит через максимум. Сравнение наиболее активных сенсоров, содержащих 4,0×10<sup>-2</sup>М CoCl<sub>2</sub> и

## СД-IV-21

$0,4 \times 10^{-2} \text{M NiCl}_2$  (рис.2) показало, что сенсоры с Со являются более активными во всем диапазоне рабочих температур.

Таким образом, введение добавок Со и Ni позволило получить достаточно активные сенсоры без применения драгметаллов. Наиболее активный сенсор с Со при потребляемой мощности 0,40 Вт в присутствии 40 ppm  $\text{H}_2$  изменяет свое электрическое сопротивление  $\sim$  на 700 %.

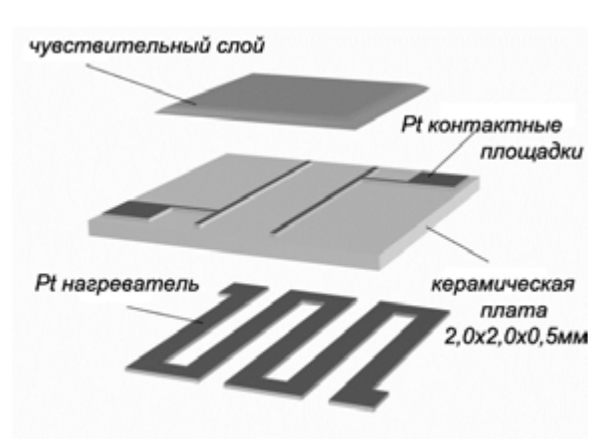


Рис. 1. Конструкция адсорбционно-полупроводникового сенсора

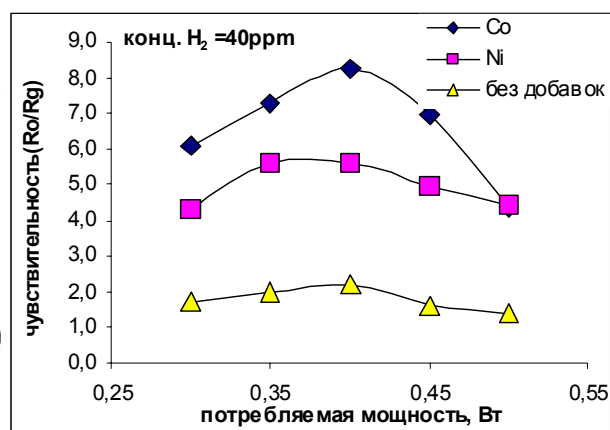


Рис. 2. Зависимость чувствительности сенсоров без добавок и оптимальных сенсоров с добавками Со и Ni и от мощности, потребляемой нагревателем сенсоров.

Полученные в работе результаты объяснены с точки зрения протекания гетерогенно-каталитической реакции окисления  $\text{H}_2$  на поверхности сенсора и изменения величины энергии связи кислорода с этой поверхностью [2].

### Литература

1. Г.И. Голодец, Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода, „Наукова думка», 1977, 360 с.
2. Vorotyntsev V., Maksimovich N., Yeremina L., Kaskevich O., Nikitina N., Sensors and Actuators.- В 35-36.- 1996.- Р. 333-337.

**ОПЫТ РАБОТЫ БИОФИЛЬТРОВ ПО ОЧИСТКЕ ЗАГРЯЗНЕННОГО ВОЗДУХА**

Перчугов Г.Я.

*ОАО «ДзержинскНИИОГАЗ», Дзержинск, Нижегородская обл.*

*E-mail: [www@niiogaz.nnov.ru](mailto:www@niiogaz.nnov.ru)*

В биохимических методах газоочистки используется способность микроорганизмов разрушать самые разнообразные вещества. В пределах своей применимости подобные способы являются наиболее экономичными и экологически чистыми технологиями.

Систематическое изучение биохимических методов газоочистки в нашей стране было начато в 1983 г. в Дзержинском филиале Государственного научно-исследовательского института по промышленной и санитарной очистке газов, в настоящее время ОАО „ДзержинскНИИОГАЗ“. Основным направлением исследований послужили биофильтры с природными биологически активными материалами (БАМ). По результатам исследований сформулирован принцип создания БАМ и управления развитием в них микробоценозов. Все разработанные способы прошли проверку в производственных условиях в опытных или промышленных установках. Созданы биохимические методы газоочистки от фенола и формальдегида производств, применяющих карбамидоформальдегидные или фенолформальдегидные смолы, от этил- и бутилацетатов в обувной промышленности, от неприятного запаха процессов по переработке животных отходов и растительного сырья (мясокомбинаты, масложирокомбинаты, предприятия микробиологической промышленности), сельскохозяйственных комплексов по выращиванию свиней и коров. В общей сложности к 1993 г. выполнено свыше 100 рабочих проектов биофильтров производительностью от 500 до 365000 м<sup>3</sup>/ч. Построены и сданы в эксплуатацию более 10-ти биофильтров.

В марте 1995г. в цехе автотракторных деталей НИИАТИ фирмы ТИИР г. Ярославль пущен в работу биофильтр по очистке отходящего воздуха от печи термической обработки фрикционных изделий. Газовые выбросы содержали главным образом фенол и обладали сильным неприятным запахом, который вызывал постоянные жалобы жителей близлежащих домов. Схема установки включала устройство охлаждения загрязненного воздуха и биофильтр, в котором происходил собственно процесс газоочистки. Биофильтр загружался растительным БАМ. Температура очищаемого воздуха составляла 140 °С, объем воздуха изменялся в пределах 400÷700 м<sup>3</sup>/ч.

## СД-IV-22

Работа биофильтра характеризовалась следующими показателями:

Загрязняющее вещество	Концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Степень очистки, %
Фенол	10-400	95-99,9
Формальдегид	0,1-1,4	95-99,1
Нитрилакриловая кислота	1,6-22,0	} 30-90
Углеводороды: алифатические	4,3-13,8	
ароматические (бензол, толуол, стирол)	18,5	

Интенсивность неприятного запаха на выходе из биофильтра оценивалась на уровне «едва уловимого».

Работа биофильтра оказалась настолько эффективной, что в сентябре 1995 г. была пущена в эксплуатацию вторая установка, а затем еще две. Срок службы БАМ составил более двух лет. После оснащения печей термической обработки биофильтрами жалобы населения на загрязнение атмосферного воздуха прекратились. Предприятие продолжает работать, несмотря на плотное окружение жилых домов.

На фабрике по производству продуктов питания для домашних животных ООО «Марс» (США) в г. Ступино Московской обл. в связи с увеличением выпуска продукции потребовалась реконструкция действующего биофильтра по дезодорации воздуха от сушильных камер. Биофильтр производительностью 90000 м<sup>3</sup>/ч построен одновременно с фабрикой, и для его загрузки использовалась широко распространенная в Европе смесь торфа с вереском. Расширение производства сопровождалось увеличением объема загрязненного воздуха до 160000 м<sup>3</sup>/ч, на который биофильтр не был рассчитан. Для очистки возросшего объема воздуха потребовалось бы строительство еще одного биофильтра.

ОАО «ДзержинскНИИОГАЗ» совместно с ООО «Марс» осуществил реконструкцию существующего биофильтра. Установка дезодорации состояла из двух ступеней: охлаждения и биофильтра. На первой ступени воздух с температурой 80÷90 °С охлаждают в насадочном скруббере, орошаемом водой. Нагретую в насадочном скруббере воду охлаждают в градирне закрытого типа и снова подают для охлаждения загрязненного воздуха. В градирне вода охлаждается комбинированным способом с помощью атмосферного воздуха и циркулирующей воды. Расчеты и проекты насадочного скруббера и градирни выполнены ОАО «ДзержинскНИИОГАЗ». В биофильтре проведена замена БАМ на разработанный в ОАО «ДзержинскНИИОГАЗе», который позволил с помощью существующего биофильтра очистить весь объем воздуха. В мае 2004 г. установка пущена в работу. Неприятный запах на выходе из биофильтра отсутствовал.

**ПЕРЕРАБОТКА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА И КУБОВЫХ  
ОСТАТКОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРМЕТАНОВ В ХЛОРИСТЫЙ МЕТИЛ.  
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА**

Першикова Е.В., Конорев О.А., Занавескин Л.Н.

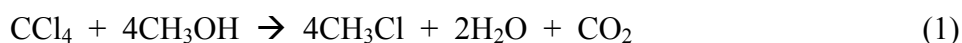
*ФГУП «НИИ «Синтез» с КБ», Москва*

*E - mail: [epershikova@mail.ru](mailto:epershikova@mail.ru)*

Четыреххлористый углерод (ЧХУ), до недавнего времени один из важнейших продуктов промышленного хлорорганического синтеза [1,2], вместе с рядом других хлорорганических соединений в соответствии с Программой Организации Объединенных Наций по окружающей среде отнесен к озоноразрушающим веществам, и его выпуск как товарного продукта с 1996 года должен быть прекращен.

Реализация этих мер в отношении ЧХУ существенно осложнена, так как последний образуется в значительных количествах в качестве побочного продукта в некоторых крупнотоннажных процессах хлорорганического синтеза. Это, в свою очередь, требует создания экономичных и экологически чистых технологий его переработки.

Одним из наиболее перспективных способов переработки ЧХУ является процесс его взаимодействия с метанолом, в результате которого образуется хлористый метил:



Процесс осуществляется в газовой фазе в присутствии катализатора. Каталитически активными ингредиентами катализаторов являются оксиды и хлориды меди, магния, кальция и бария, а также кадмия, цинка, ртути, марганца, железа, кобальта и никеля. [3]. Среди них наилучшие показатели по активности и стабильности проявил хлорид цинка. [3]. Твердым носителем катализатора, используемого в процессе, могут быть оксид алюминия, силикагели, цеолиты, активированный уголь.

Использование метода переработки ЧХУ путем взаимодействия его с метанолом наиболее рационально при переработке кубовых отходов производства хлорметанов, поскольку образующийся хлористый метил можно направлять на стадию хлорирования метана для получения дополнительного количества товарных продуктов.

С целью определения оптимальных условий проведения процесса взаимодействия ЧХУ и метанола и получения экспериментальных данных для разработки промышленной технологии, на лабораторной установке изучалось влияние

## СД-IV-23

температуры и времени контакта на основные показатели процесса – глубину превращения исходных реагентов и селективность образования конечных продуктов. Критериями оптимальности являлись условия, сочетающие максимальную конверсию исходных реагентов.

Экспериментальные исследования проводили в реакторе со стационарным слоем катализатора в интервале температур 150 – 260 °С. Время контакта варьировалось от 3 до 30 секунд. Катализатор представлял собой 25 %  $ZnCl_2$ , нанесенного на  $\gamma$ -оксид алюминия.

Влияние температуры изучалось при 20 % мольном избытке ЧХУ и времени контакта 9 секунд. Проведенные экспериментальные исследования показали, что с увеличением температуры от 150 до 235 °С конверсия реагентов возрастает в 1,6 раза и составляет при температуре 235 °С 92,40% для ЧХУ и 79,20 % для метанола. Дальнейшее увеличение температуры не приводит к существенному увеличению конверсии реагентов. При температуре 260 °С конверсия ЧХУ и метанола составляет 94,60 % и 79,80 %, соответственно. Учитывая тот факт, что повышение температуры увеличивает интенсивность осмоления катализатора и, как следствие, снижает его активность и срок службы, наиболее оптимальным температурным интервалом проведения процесса является температура 210-240 °С.

Влияние времени контакта изучалось при температуре 210 °С и 20 % мольном избытке ЧХУ по отношению к метанолу. При этих условиях практически 100 % конверсия ЧХУ наблюдалась при времени контакта 15 секунд. Увеличение времени контакта в два раза не влияет на глубину превращения исходных реагентов – конверсия ЧХУ составляет 99,82 %, метанола – 94,69 %. На основании полученных данных можно рекомендовать проведение процесса при времени контакта 15 – 20 секунд.

Таким образом, на основании проведенных экспериментальных исследований определены условия проведения процесса (температура и время контакта) взаимодействия ЧХУ и метанола на катализаторе 25 % масс.  $ZnCl_2/Al_2O_3$ , при которых достигается практически 100 % превращение исходных реагентов.

### Литература

1. Ф.Ф. Мунганлинский, Ю.А. Трегер, М.М. Люшин. Химия и технология галогенорганических соединений. М.: Химия, 1991.
  2. S.A. Hashsham, R. Scholze, D.L. Freedman. Environ. Sci. Technol. 1995, 29, N 11, 2856-2863.
- Заявка 90125164.5 Европа. МКИ С07С19/02 (1991)

**КОМПЛЕКСНЫЕ МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СТОЧНЫХ ВОД И  
РЕГЕНЕРАЦИИ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ ЛИНИИ НИКЕЛИРОВАНИЯ  
ОАО «ЗАЭС»**

Поворов А.А., Ерохина Л.В., Павлова В.Ф.

*ЗАО «Мембраны» - дочернее предприятие ОАО «Полимерсинтез», Владимир*

*E-mail: [vladimir@memb.elcom.ru](mailto:vladimir@memb.elcom.ru)*

Создана эффективная технология и оборудование очистных сооружений для комплексной очистки сильнозагрязненных и агрессивных производственных стоков, включая технологические среды и рабочие растворы гальванического производства предприятия ОАО «ЗАЭС», г. Энгельс. Комплексная установка функционирует в едином цикле «линия никелирования основного производства – очистные сооружения» и включает следующие локальные системы:

- очистки промывных вод с применением высокоселективных мембран, обеспечивающая получение очищенной воды для повторного использования? согласно ГОСТ 9.314-90 кат. 2 «Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования». Для уменьшения объема утилизируемого концентрата используется 3-х ступенчатая схема обратноосмотического обессоливания;
- регенерация растворов химического обезжиривания методом ультрафильтрации и использованием рулонных элементов с предочисткой на тонкослойном отстойнике;
- электромембранной регенерации кислот (серной и соляной) из отработанных травильных растворов с использованием ионоселективных мембран;
- регенерации сернокислого раствора ванны улавливания непрерывно по контуру: ванна улавливания – электродиализатор – ионообменная колонка – ванна улавливания;
- выделение никеля из никельсодержащих стоков с получением ценного вторичного сырья.

Выбор схемы очистки, сочетающей традиционные методы очистки с мембранными технологиями, определен исходя из реальных составов отработанных растворов и



## **СД-IV-24**

гальваностоков, а также требований, предъявляемых к качеству очищенной воды для организации замкнутых циклов по целевым продуктам.

При проектировании и изготовлении новых очистных сооружений ОАО «ЗАЭС» принята концепция отдельной переработки разбавленных сточных вод и концентрированных растворов. Это позволило обеспечить высокую эффективность работы очистных сооружений с организацией замкнутого водооборота при степени использования воды не менее 95 % и вернуть в производственный цикл 70-90 % ценных продуктов в виде регенерированных технологических сред, снизив техногенную нагрузку на окружающую среду.

**ВОЛОКНИСТЫЕ АНИОНИТЫ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ  
ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ –  
ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ДО  
ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ**

Потапова Л.Л., Егиазаров Ю.Г.

*Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь*

*E-mail: [yegiazarov@ifoch.bas-net.by](mailto:yegiazarov@ifoch.bas-net.by)*

Нами получены и исследованы каталитические системы с комплексами Fe-ЭДТА, иммобилизованными на волокнистых анионитах ФИБАН [1,2]. Эти каталитические системы активны в окислении сероводорода кислородом воздуха до элементной серы и могут быть использованы для изготовления рабочих элементов очистных установок и индивидуальных средств защиты от H<sub>2</sub>S.

Установлено, что активность катализаторов в окислении сероводорода зависит от состава и структуры функциональных групп ионита, природы противоиона, степени набухания ионита [1].

Проанализированы физико-химические и каталитические свойства Fe-ЭДТА в сравнении с подобными комплексами, содержащими другие металлы переменной валентности [3]. Сделано заключение, что высокая каталитическая активность Fe-ЭДТА в исследуемой реакции определяется как термодинамическим, так и кинетическим фактором. Термодинамический фактор – оптимальное значение величины окислительно-восстановительного потенциала для пары Fe<sup>3+</sup>-ЭДТА/Fe<sup>2+</sup>-ЭДТА, равное 0.14 В. Кинетический фактор – возможность образования активного промежуточного комплекса HS-...Fe-ЭДТА...O<sub>2</sub>.

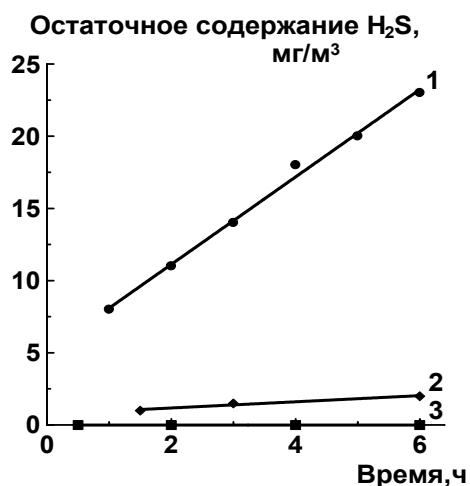
Исследовано влияние рН раствора комплексоната на природу и количество иммобилизованных комплексов, а также их каталитическую активность [2]. Установлено, что содержание Fe-этилендиаминтетраацетатных комплексов в образце катализатора зависит от заряда комплексного аниона и степени ионизации функциональных групп анионита. Максимальную каталитическую активность проявляют образцы катализатора, полученные при рН=7-8.5 и содержащие комплексные анионы [Fe-ЭДТА(OH)]<sup>2-</sup> и [Fe-ЭДТА(OH)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup>.

## СД-IV-25

Продолжительность эффективной работы каталитической системы может быть увеличена при введении в ионит анионов-восстановителей, являющихся ингибиторами свободно-радикальной окислительной деструкции активного комплекса [4]. Найдено, что оксалат-ионы, введенные в анионит, значительно повышают эффективность работы катализатора.

Синтезированные катализаторы были испытаны на лабораторной проточной установке с объемом реакционной зоны  $1 \text{ см}^3$  при малом содержании  $\text{H}_2\text{S}$  в воздухе ( $105.4 \text{ мг/м}^3$  или  $10.5 \text{ ПДК}$ ) и высокой скорости пропускания газовой смеси через слой катализатора ( $9120 \text{ ч}^{-1}$ ). Один из лучших образцов, содержащий  $16.5 \%$  Fe-ЭДТА на оксалатной форме ФИБАН А-5, работал со  $100 \%$ -ной конверсией  $\text{H}_2\text{S}$  в течение  $52.5 \text{ ч}$ .

Образцы катализатора, полученные на основе нетканого анионитного полотна, были испытаны на укрупненной установке (загрузка катализатора  $18\text{-}32 \text{ см}^3$ , площадь сечения образца  $63.6 \text{ см}^2$ ) при скорости фильтрации  $1\text{-}3 \text{ м/мин}$ , содержании  $\text{H}_2\text{S}$  в смеси с воздухом  $17\text{-}110 \text{ мг/м}^3$ , влажности  $91\text{-}95\%$ . Опыты показали, что лучшие образцы - приготовленные на основе оксалатной формы анионита ФИБАН АК-22 с использованием хлорида железа; оптимальное содержание активного комплекса в катализаторе  $8 - 11 \%$ . Полная конверсия сероводорода достигается при поверхностной плотности ионитного полотна, равной  $350 \text{ г/м}^2$  (рис.)



Зависимость остаточного содержания  $\text{H}_2\text{S}$  в воздухе от времени работы катализатора  $11 \%$  Fe-ЭДТА/ФИБАН АК-22 (обмен из  $\text{C}_2\text{O}_4$  - формы). Исходное содержание  $\text{H}_2\text{S}$  в газовой смеси  $60 \text{ мг/м}^3$ , скорость фильтрации  $2 \text{ м/мин}$ . Поверхностная плотность ионитного полотна,  $\text{г/м}^2$ :  $230$  (1),  $300$  (2),  $350$  (3).

### Литература

1. Потапова Л.Л., Шункевич А.А., Акулич З.И., Егиазаров Ю.Г. // Журнал прикладной химии. 2000. Т. 73. Вып. 5. С. 780-784.
2. Потапова Л.Л., Волковинская Т.В., Солдатов В.С., Егиазаров Ю.Г. // Журнал прикладной химии. 2002. Т. 75. Вып. 8. С. 1257-1259.
3. Potapova L.L., Volkovinskaya T.V., Yegiazarov Yu.G. // Russian Journal of Physical Chemistry. 2000. V. 74. Suppl. 3. P. S564 - S567.
4. Потапова Л.Л., Волковинская Т.В., Егиазаров Ю.Г. // Экотехнологии и ресурсосбережение. 2003. № 1. С. 33-37.

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И ОЗОНИРОВАНИЯ НА ВЫХОД И СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ОКИСЛЕННОГО В ПЛАСТЕ УГЛЯ

Семенова С.А., Федорова Н.И., Патраков Ю.Ф.

*Институт угля и углехимии СО РАН, Кемерово*

*E-mail: [chem@kemnet.ru](mailto:chem@kemnet.ru)*

Выветрившиеся угли, часто составляющие большую часть вскрышных пластов Кузнецкого бассейна, относятся к отходам угледобывающей отрасли и не находят квалифицированного применения. Между тем, они являются ценным источником получения многофункциональных высокомолекулярных гуминовых кислот (ГК). Преобладание в составе ГК тех или иных кислородсодержащих групп предопределяет направление их использования в различных отраслях промышленности и сельском хозяйстве. Установлено, что повышенное содержание в ГК карбоксильных групп оказывает положительное влияние на продолжительность функционирования электрических пластин свинцовых аккумуляторов. Преобладание в ГК фенольных групп в большей степени благоприятствует устойчивости коллоидных систем и росту растений. Для регулирования состава ГК целесообразно использовать различные физико-химические методы модификации исходного сырья.

В данной работе исследовано влияние предварительной обработки выветрившегося угля механоактивацией и озонированием на изменение выхода ГК и содержания в них кислородных групп.

Объектом исследования был окисленный уголь марки Д разреза Моховский Кузнецкого бассейна. Характеристика образца, %: влажность – 14,2; зольность – 14,0; показатель отражения витринита – 0,52. Механообработку осуществляли на установке АГО-2 (активатор гидравлический охлаждаемый) в течение 10 мин. Озонирование проводили в токе озонкислородной смеси при 25 °С в термостатированном вращающемся реакторе в течение 2 ч. ГК выделяли обработкой угля 1 % раствором NaOH с последующим осаждением HCl.

Характеристика исходного и модифицированных проб угля представлена в табл. 1. Механообработанный уголь характеризуется большим содержанием углерода и меньшим – кислорода по сравнению с исходным, атомные отношения Н/С и О/С уменьшаются. При озонировании характер изменения Н/С аналогичен, а отношение О/С возрастает. Функциональный состав отличается значительным уменьшением содержания фенольных и карбонильных групп после механоактивации и увеличением количества всех идентифицируемых О-групп после озонирования.

## СД-IV-26

Данные изменения обусловлены различными превращениями органической массы углей (ОМУ) в результате наложенных воздействий. Механообработка способствует разрыву наиболее слабых углерод-кислородных связей и образованию внутримолекулярных и межфрагментарных сшивок. При озонировании возможны реакции электрофильного присоединения по  $\pi$ -связям ароматических фрагментов и радикального окисления их алифатических заместителей с накоплением в ОМУ кислородсодержащих групп различного состава.

Таблица 1

Характеристика исходного и модифицированных проб угля

Образец	Элементный состав, % на ОМУ			Н/С	О/С	Функциональный состав, мг-экв/г		
	С	Н	(O+N+S)			-COOH	-OH	-C=O
исходный	64,9	3,4	31,7	0,63	0,37	0,43	1,81	2,25
Механоактивированный	65,8	3,3	30,9	0,60	0,35	0,69	0,55	1,06
Озонированный	63,8	3,2	33,0	0,60	0,39	0,87	2,01	2,43

Выход щелочного экстракта (табл. 2) после механообработки угля увеличивается на 23 %, а при озонировании – на 9 %. В первом случае это может быть следствием деструкции макромолекулярных фрагментов ОМУ и увеличения реакционной поверхности угольных частиц, во втором – результатом накопления активных кислородсодержащих групп.

Содержание кислых групп в составе ГК из угля, подвергнутого механоактивации, уменьшается и незначительно увеличивается в составе ГК из озонированного образца.

Таблица 2

Характеристика гуминовых кислот

Образец угля	Выход ГК, %	Элементный состав, %			Функциональный состав, мг-экв/г	
		С	Н	(O+N+S)	-COOH	-OH
исходный	74,2	62,2	3,0	34,8	4,98	1,12
механоактивированный	91,5	64,2	3,2	32,6	4,40	0,18
озонированный	80,7	61,5	2,9	35,6	5,48	1,15

Таким образом, показана принципиальная возможность увеличения выхода гуминовых веществ и регулирования их функционального состава посредством предварительной механообработки и озонирования угля.

Работа выполнена при поддержке Программы Отделения химии и наук о материалах РАН «Научные основы ресурсо- и энергосбережения в процессах переработки минерального, техногенного и возобновляемого сырья».

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИН Ж  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ FeZSM-5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>**

Сычев М.В., Ковбань И.Б., Столярова И.В., Топкин Ю.В., Гончарук В.В.

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев*

*E-mail: [m.v.sychev@icccw.kiev.ua](mailto:m.v.sychev@icccw.kiev.ua)*

Производство красителей, отделочных материалов и текстильная промышленность являются источниками сброса в окружающую среду миллионов тонн сточных вод, загрязненных красителями [1]. Это обуславливает необходимость разработки технологий их полного разрушения или превращения в продукты, детоксикация которых может быть осуществлена биологическим путем. Одной из наиболее распространенных гомогенных каталитических систем, используемых с этой целью, является реагент Фентона (Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Существенные недостатки этой системы состоят в невозможности регенерации катализатора, узких пределах рН реакции и необходимости извлечения ионов металла из очищенной воды. Использование гетерогенных катализаторов, в частности цеолитов [2], позволяет решить большинство из этих проблем.

В данной работе изложены результаты исследования возможности применения FeZSM-5 в качестве катализатора окислительной деструкции катионного основного красителя Родамина Ж в присутствии пероксида водорода, а также изучена зависимость между свойствами катализаторов и способом их приготовления.

Образцы FeZSM-5 были приготовлены ионным обменом в среде in-situ генерируемых ионов Fe<sup>2+</sup> [3] или обычным путем с использованием 1.0 М раствора Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Полученные катализаторы обозначены индексами (IE) и (CE). Окислительную деструкцию красителя (100 мг л<sup>-1</sup>) проводили при рН = 3.0- 6.0, температуре 298- 323 К, и концентрации катализатора 100 мг л<sup>-1</sup>. Степень обесцвечивания и содержание общего органического углерода (ООУ) определяли через равные интервалы времени колориметрически (Specord - M40) и с использованием анализатора Shimadzu TOC-VCSN.

Показано, что скорость обесцвечивания красителя и убыль общего органического углерода (ООУ) существенно зависят от свойств поверхности катализатора, его кислотности, дисперсности Fe-содержащих кластеров, а также степени окисления

## СД-IV-27

ионов железа. Катализаторы FeZSM-5(IE) обладают более высокой активностью, чем их аналоги, приготовленные обычным путем. В присутствии этих материалов полное обесцвечивание красителя и 80% убыль ООУ могут быть достигнуты при 323 К, pH 4.9, времени реакции 40-60 мин и скорости прибавления  $\text{H}_2\text{O}_2$  41.2 ммоль  $\text{ч}^{-1}$ . При этом выщелачивание ионов Fe - незначительно. Отмеченные различия в каталитических свойствах FeZSM-5, вероятнее всего, обусловлены различной природой Fe-содержащих активных центров. В случае FeZSM-5(IE), железо присутствует преимущественно в форме высокодисперсных ионов  $\text{Fe}^{2+}$ , тогда как FeZSM-5 (CE) содержит олигомерные агрегированные кластеры  $(\text{FeO})_n$ , образованные ионами  $\text{Fe}^{3+}$ . Не исключено также, что внекаркасные ионы  $\text{Al}^{3+}$  могут вносить вклад в формирование активных центров FeZSM-5(IE), участвующих в окислительной деструкции Родамина Ж.

Из изложенного следует, что FeZSM-5 является эффективным катализатором окислительной деструкции катионного основного красителя. Ионный обмен в среде *in-situ* генерируемых ионов  $\text{Fe}^{2+}$  дает возможность получения активных катализаторов реакции Фентона на основе цеолита ZSM-5.

### Литература

1. M. Neamtu, C. Zaharia, C. Catrinescu, A. Yediler, M. Macoveanu, A. Ketrup, Appl. Catal. B: Environ. 48 (2004) 287.
2. E.V. Kuznetsova., E.N. Savinov, L.A. Vostrikova, V.N. Parmon, Appl. Catal. B: Environ. 51 (2004) 165.
3. R.Q. Long and R.T. Yang, Catal. Lett. 74 (3-4) (2001) 201.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА

Ткаченко С.Н., Голосман Е.З.<sup>1</sup>, Козлова И.В.<sup>1</sup>, Егорова Г.В., Боевская Е.А.<sup>1</sup>,  
Ярошенко М.П.<sup>1</sup>, Мамаева И.А.<sup>1</sup>, Лунин В.В.

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*  
*ОАО Новомосковский институт азотной промышленности, Новомосковск, Тульская обл.*

*E-mail: [gez@novomoskovsk.ru](mailto:gez@novomoskovsk.ru)*

Расширение сферы применения озона в качестве окислителя для создания экологически чистых производств, очистки питьевой воды, сточных вод и вредных газовых выбросов привело к возникновению проблемы удаления избыточных количеств озона в связи с его токсичностью и жесткими требованиями к содержанию озона в воздухе (предельно допустимая концентрация озона в помещениях составляет 0,1 мг/м<sup>3</sup>). Наиболее эффективным является каталитическое разложение озона. Для этой цели в МГУ им. М.В. Ломоносова совместно с НВФ «ТИМИС» (г. Москва) и ОАО «НИАП» (г. Новомосковск) были разработаны цементсодержащие катализаторы марки ГТТ на основе оксидов марганца, меди, никеля. Данные контакты не содержат благородных металлов и характеризуются высокоразвитой поверхностью, высокой активностью, большой механической прочностью, термостабильностью, устойчивостью к закоксовыванию [1].

Цель настоящей работы изучить на основе комплекса физико-химических методов исследования влияние состава исходного марганецсодержащего компонента и условий приготовления на фазовые превращения, происходящие при формировании Mn-Cu-Ni-Al-Si системы и каталитическую активность.

При приготовлении катализатора, по данным РФА и ИК-спектроскопии было установлено, что в некоторых партиях исходного марганецсодержащего компонента обнаруживается, наряду с карбонатом марганца, присутствие оксидов марганца, в частности - Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. После терморазложения карбоната марганца связи Mn-O в образующихся оксидах марганца имеют отличия в разных образцах сырья, что может играть определенную роль в последующих фазовых превращениях при приготовлении катализатора.

Также были приготовлены лабораторные образцы с использованием карбонатов марганца, содержащих 0,7 % и 0,005 % сульфатов. Образцы показали практически одинаковую активность, при содержании серы в сырье, не отвечающее ТУ (массовая



## СД-IV-28

доля сульфатов в карбонате марганца н/б - 0,03 %), что может позволить использование более дешевого сырья.

Температура прокаливания катализатора оказывает существенное влияние на его каталитическую активность в разложении озона. Например, для образцов катализаторов, прокаленных в области температур 100÷800 °С, были определены каталитическая активность в реакции разложения озона на проточной каталитической установке и фазовый состав. Образцы, прокаленные в области температур 300÷600 °С, имеют коэффициент разложения озона  $\gamma$  (доля активных, т.е. приводящих к разложению, столкновений молекул озона с поверхностью катализатора) не менее  $(1,5 - 2) \cdot 10^4$ . Максимальную активность показали образцы, прокаленные при 400÷450 °С [ $\gamma = (2,4 - 2,45) 10^4$ ].

Формирование той или иной марганецсодержащей фазы чувствительно к изменению температуры прокаливания. Выявлено, что при повышении температуры прокаливания исходный карбонат марганца разлагается до оксидов различного состава. При температуре ~300 °С формируется фаза  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub>. В интервале температур 350-400 °С на дифрактограммах появляется фаза Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. С увеличением температуры имеет место превращение Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и рекристаллизация фаз, в том числе NiO и CuO. Следует отметить, что каталитическая активность катализатора, имеющего в своем составе фазы  $\epsilon$ -MnO<sub>2</sub> или Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ниже по сравнению с образцами катализатора, в которых основной марганецсодержащей фазой является Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

Катализаторы ГТТ для превращения остаточного озона в кислород прошли промышленные испытания и внедрены в производство на Днепровской водопроводной станции (г. Киев), озонаторной станции водоподготовки Лебедянского ГОК (г. Старый Оскол), на установках фирмы «Медозон», ГНЦ «Курчатовский институт», Ракетно-космического завода им. М.В. Хруничева и др. Крупная партия катализаторов поставлена на завод «OK Rubber Thai Co Ltd» (Таиланд) по переработке озоном отработанных автопокрышек в резиновую крошку.

Катализаторы ГТТ также могут быть использованы для очистки отходящих газов от толуола, изопропилбензола, стирола, фенола, бутанола, этилацетата и других подобных соединений.

### Литература

1. Ткаченко С.Н., Голосман Е.З., Лунин В.В.//Катализ в промышленности. 2001. № 2. С. 52.

## Список адресов участников конференции

### **АВЕРЬЯНОВ Вячеслав Александрович**

Тульский государственный университет  
кафедра химии  
просп. Ленина, 92  
300600 Тула,  
тел.: (0872) 35-18-40  
факс: (0872) 33-13-05  
E-mail: chem@tsu.tula.ru, piligrim@klax.tula.ru

### **АГАФОНОВ Юрий Анатольевич**

Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991 Москва  
тел.: (095) 135-41-47  
факс: (095)135-53-28  
E-mail: plassey@yandex.ru

### **АЛЕКСЕЕВ Алексей Иванович**

Автономная некоммерческая организация  
Секция «Инженерные проблемы  
стабильности и конверсии»  
Российской инженерной академии  
125009 Москва  
Газетный пер., 9, стр., 4  
тел.: (095) 745-96-88  
факс: (095) 745-96-88  
E-mail: tolstov@sipria.msk.ru

### **АЛЕШИН Виктор Викторович**

Институт проблем химической физики РАН  
просп. Академика Н.Н. Семенова, 1  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
тел.: (252) 2-11-87  
E-mail: vva@icp.ac.ru

### **АЛИКИН Владимир Николаевич**

Институт технической химии УрО РАН  
ул. Ленина, 13А  
614990 Пермь  
тел.: (3422) 12-50-26  
факс: (3422) 12-62-37  
E-mail: cheminst@mpm.ru

### **АЛИКИН Евгений Андреевич**

Уральский государственный  
технический университет - УПИ  
(ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ»)  
ул. Мира, 19  
620002, Екатеринбург  
тел.: (343) 374-03-62  
факс: (343) 274-38-84  
E-mail: alikin@ru.ru

### **АНИСИМОВ Михаил Прокопьевич**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 333-32-44  
E-mail: anisimovmp@mail.ru

### **АСАДЧИКОВ Виктор Евгеньевич**

Институт кристаллографии РАН  
Ленинский просп., 59  
119333 Москва  
тел.: (095) 135-22-00  
E-mail: asad@ns.crys.ras.ru

### **АСЛАМОВА Вера Сергеевна**

Ангарская государственная  
техническая академия  
ул. Чайковского, 60  
665835 Ангарск, Иркутская обл.  
тел.: (3951) 67-89-15  
факс: (3951) 67-18-32  
E-mail: maxp@irmail.ru

### **БАБКИН Василий Анатольевич**

Иркутский институт химии  
им. А.Е. Фаворского СО РАН  
ул. Фаворского, 1  
664033 Иркутск  
тел.: (3952) 51-14-27  
факс: (3952) 51-14-27  
E-mail: babkin@irioch.irk.ru

### **БАДИКОВА Альбина Дарисовна**

Башкирский государственный университет,  
химический факультет  
ул. Революционная, 99-4  
450005 Уфа, Башкортостан  
тел.: (3472) 73-67-21  
факс: (3472) 73-67-01  
E-mail: badikova\_albina@mail.ru

### **БАЛЬЖИНИМАЕВ Баир Сыдыпович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330-97-70  
факс: (383) 330-80-56  
E-mail: balzh@catalysis.nsk.su

### **БАРДЫШЕВ Иван Иванович**

Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН  
Ленинский просп., 31  
119991 Москва  
тел.: (095) 955-44-67  
факс: (095) 952-53-08  
E-mail: bardychev@phyche.ac.ru

### **БАРСУКОВ Олег Васильевич**

ООО "Компания КАТАХИМ"  
ул. Народная, 20/2  
115172 Москва  
тел.: (095) 911-92-36  
факс: (095) 911-92-37  
E-mail: catachem@mtu-net.ru

**БАСОВА Ирина Алексеевна**  
Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
тел.: (3812) 67-03-14  
факс: (3812) 64-61-56  
E-mail: bia@incat.okno.ru

**БАЧУРИХИН Александр Леонидович**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991, ГСП-1, Москва  
тел.: (095) 121-79-31  
факс: (095) 135-88-08  
E-mail: Shao-kahn@yandex.ru

**БЕЛИКОВА Елена Борисовна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330-72-93  
факс: (383) 330-62-97  
E-mail: belikova@catalysis.ru

**БЕЛОВ Геннадий Петрович**  
Институт проблем химической физики РАН  
просп. Академика Н.Н. Семенова, 1  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
тел.: (252) 2-26-42 из Москвы  
факс: (096) 515-54-20  
E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

**БЕЛЯКОВ Владимир Николаевич**  
Институт общей и неорганической химии  
НАН Украины  
просп. Палладина, 32/32  
03142 Киев Украина  
тел.: (38-044) 424-04-62  
факс: (38-044) 424-30-70  
E-mail: belyakov@ionc.kar.net

**БЕРДНИКОВА Полина Вениаминовна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330-83-56  
факс: (383) 330-80-56  
E-mail: polina@catalysis.nsk.su

**БЕСКОПЫЛЬНЫЙ Александр Моисеевич**  
Волгоградский НИЦ СО РАН  
ул. 40 лет ВЛКСМ, 63  
400059 Волгоград  
тел.: (8442) 40-69-29, 40-60-13  
факс: (8442) 40-69-29  
E-mail: wnic@avtlg.ru

**БЛИНОВА Ольга Алексеевна**  
Пермская государственная  
фармацевтическая академия  
ул. Ленина, 48  
614000 Пермь  
тел.: (3422) 48-47-17  
факс: (3422) 12-94-76  
E-mail: blinova73@mail.ru

**БОЕВА Ольга Анатольевна**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
тел.: (095) 496-69-38  
E-mail: olga\_boeva@mail.ru

**БРееВА Надежда Владимировна**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева.  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
тел.: (095) 496-69-38  
факс: (095) 490-84-84  
E-mail: n\_breeva@mail.ru

**БУЗНИК Вячеслав Михайлович**  
Инновационно-технологический центр РАН  
Черноголовка, Московская обл.;  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330-49-83  
E-mail: bouznik@ngs.ru

**БУЛИНА Наталья Васильевна**  
Красноярский государственный  
технический университет  
ул. Киренского, 26  
660074 Красноярск  
тел.: (3912) 49-44-76  
факс: (3912) 43-89-23  
E-mail: churilov@iph.krasn.ru

**БУРДЕЙНАЯ Татьяна Николаевна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
тел.: (095) 955 42 71  
факс: (095) 230 22 24  
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

**БЫСТРОВА Ольга Сергеевна**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
тел.: (095) 496-69-54  
E-mail: bystrov@mail333.com

**ВАСИЛЬЕВА Виктория Сергеевна**

Институт проблем переработки  
углеводородов СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
тел.: (3812) 67-26-16  
факс: (3812) 67-33-32  
E-mail: vvs@incat.okno.ru

**ВОЕВОДСКАЯ Елена Александровна**

Федеральное Государственное Унитарное  
предприятие НИИ "Синтез" с КБ,  
Лаборатория № 1  
ул. Угрешская, 2  
115088 Москва  
тел.: (095) 679-34-05  
факс: (095) 679-34-05  
E-mail: Elena\_Voevodskaya@mail.ru

**ГАВРИЛОВ Юрий Алексеевич**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
117997 Москва  
тел.: (095) 939-73-79  
E-mail: gavr\_ihf@list.ru

**ГАНИНА Людмила Владимировна**

Институт проблем химической физики РАН  
пр. Академика Н.Н. Семенова, 1  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
тел.: (09652) 2-56-78  
факс: (09652) 2-11-87  
E-mail: Ganina@icp.ac.ru

**ГЕЙН Владимир Леонидович**

Пермская государственная  
фармацевтическая академия  
ГСП-277, Ленина, 48  
614990 Пермь  
тел.: (3422) 48-19-66  
факс: (3422) 12-94-76  
E-mail: perm@pfa.ru

**ГЛАЗНЕВ Сергей Евгеньевич**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330 68 25  
факс: (383) 330 87 66  
E-mail: tresh@catalysis.nsk.su

**ГОЛОСМАН Евгений Зиновьевич**

Новомосковский институт азотной  
промышленности  
ул. Кирова, 11  
301650 Новомосковск, Тульская обл.  
тел.: (08762) 7-15-41  
факс: (08762) 3-43-64  
E-mail: gez@novomoskovsk.ru

**ГОЛУБЕВ Александр Борисович**

ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов»  
446207 Самарская обл., Новокуйбышевск  
тел.: (84635) 3-43-50  
факс: (84632) 33-64-26  
E-mail: info@nzk.ru

**ГОЛУБЕВА Елена Николаевна**

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, химфак  
Ленинские Горы, 1, стр., 3  
119992 Москва  
тел.: (095) 939-18-14  
факс: (095) 932-88-46  
E-mail: eng@excite.chem.msu.su

**ГОРОДЕЦКИЙ Владимир Владимирович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 339-73-15  
факс: (383) 330-80-56  
E-mail: gorodetsk@catalysis.nsk.su

**ГУЗЕЕВ Валентин Васильевич**

ФГУП «НИИ Полимеров  
им. Академика В.А. Каргина»  
606000 Дзержинск, Нижегородская обл.  
тел.: (831 3) 25-25-25  
факс: (831 3) 33-13-18  
E-mail: niip@kis.ru

**ДАДАХОДЖАЕВ Абдулла Т.**

ОАО «Электркимёсаноат»  
Чирчик, Узбекистан  
факс: (9987171) 5-32-29  
E-mail: asu\_ehp@mail.ru

**ДАМИНОВА Татьяна Владимировна**

ЗАО "Завод редких металлов"  
ул. Д. Бедного, 73  
630112 Новосибирск  
тел.: (383) 290-42-10  
факс: (383) 224-59-38  
E-mail: zidi@bk.ru

**ДЗЕРЖИНСКИЙ Рюрик Владимирович**

ЗАО "Электрокерамика"  
ул. Новая, 26  
140145 Московская обл. Раменский р-он,  
п/о Речицы, д. Трошково  
тел.: (09646) 4-71-86, (095) 787-03-05,  
(095) 362-01-76  
факс: (09646) 4-71-86, (095) 787-03-05  
E-mail: marina@elker.ru

**ДЗЯЗЬКО Юлия Сергеевна**  
Институт общей и неорганической химии  
НАН Украины  
просп. Палладина, 32/32  
03142 Киев  
Украина  
тел.: (38-044) 424-04-62  
факс: (38-044) 424-30-70  
E-mail: dzyazko@ionc.kar.net

**ДМИТРИЕВА Елена Эдуардовна**  
Институт химии ДВО РАН  
ул. 100-летия Владивостока, 159  
690022 Владивосток  
тел.: (4232) 31-44-79  
факс: (4232) 31-18-89  
E-mail: kafitul@ich.dvo.ru

**ДОЛГОВА Елена Андреевна**  
ООО «Центр исследований и разработок ЮКОС»  
Ленинский просп., 55/1, стр., 2  
119333 Москва  
тел.: (095) 730-61-01  
факс: (095) 730-61-02  
E-mail: KaraevaAR@yukos-rd.ru

**ДРЯХЛОВ Александр Степанович**  
ОАО «ДзержинскНИИОГАЗ»  
606000 Дзержинск  
ул. Науки  
тел.: (8313)330498  
факс: (8313)330498  
E-mail: www@niiogaz.nnov.ru

**ДУБЯГА Владимир Павлович**  
ЗАО НТЦ «Владипор»  
Б. Нижегородская, 77  
600016 Владимир  
тел.: (0922) 27-63-57  
факс: (0922) 21-56-74

**ДУШКИН Александр Валерьевич**  
Институт химии твердого тела  
и механохимии СО РАН  
ул. Кутателадзе, 18  
630128 Новосибирск  
тел.: (383) 330-86-93  
факс: (383) 332-28-47  
E-mail: dushkin@solid.nsc.ru

**ЕРГОЖИН Едил Ергожаевич**  
Институт химических наук  
им. А.Б. Бектурова АН К  
ул. Ш. Уалиханова, 106  
050010 Алматы, Казахстан  
тел.: (3272) 91-57-65  
факс: (3272) 91-57-65  
E-mail: nazch@mail.ru

**ЕРОХИНА Людмила Владимировна**  
НПП "Баромембранная технология"  
ул. Муромская, 6  
600000 Владимир  
тел.: (0922) 27-65-79  
факс: (0922) 23-46-65  
E-mail: vladimir@memb.elcom.ru

**ЖАВОРОНКОВА Ксения Николаевна**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
тел.: (095) 496-69-38  
факс: (095) 490-75-23  
E-mail: lija7@cityline.ru

**ЖИЖИНА Елена Георгиевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (382) 330-60-63  
факс: (382) 330-80-56  
E-mail: zhizh@catalysis.nsk.su

**ЗАХАРЧЕНКО Николай Иванович**  
Национальный аэрокосмический университет  
им. Н.Е. Жуковского  
61100 Харьков, Украина  
тел.: (380572) 51-25-72  
E-mail: zakharni@mail.ru

**ЗЕЛЕНИН Виктор Иванович**  
Уральский государственный  
технический университет - УПИ  
(ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ»)  
ул. Мира, 19  
620002 Екатеринбург  
тел.: (343) 374-03-62  
факс (343) 274-38-84  
E-mail: alikin@ru.ru

**ИКСАНОВА Ксения Валерьевна**  
ОАО "Аммофос",  
162622 Череповец  
тел.: (8202) 59-45-20  
E-mail: prl\_pia@ammophos.ru

**КАЗИМИРОВ Виктор Николаевич**  
ЗАО "ШАГ"  
Карманицкий пер., 9, оф., 501а  
119002 Москва  
тел.: (095) 956-13-09  
факс: (095) 956-13-10  
E-mail: vkazimirov@aurus.ru

**КАРАЕВА Аида Разимовна**  
ООО "Центр исследований и разработок ЮКОС"  
Ленинский просп., 55/1, стр., 2  
119333 Москва  
тел.: (095)730-61-01  
факс: (095)730-61-02  
E-mail: KaraevaAR@yukos-rd.ru

**КАСКЕВИЧ Ольга Константиновна**

Киевский национальный университет  
им. Т. Шевченко  
ул. Владимирская, 64  
01033 Киев  
Украина  
тел.: (38044) 239-33-55  
факс: (38044) 565-28-23  
E-mail: peter@webber.net.ua

**КАСПЕРЧИК Виктор Петрович**

Институт физико-органической химии  
НАН Беларуси  
ул. Сурганова, 13  
220072 Минск  
Республика Беларусь  
тел.: (375 17) 284-27-65  
факс: (375 17) 284-27-65  
E-mail: ufm@ifoch.bas-net.by

**КИТУХИНА Галина Сергеевна**

ЗАО «Мембраны»  
Б. Нижегородская, 77  
600016 Владимир  
тел.: (0922) 27-62-91  
факс: (0922) 23-46-65  
E-mail: vladimir@memb.elcom.ru

**КОБЖАНОВ А.С.**

РГП «Национальный центр по  
комплексной переработке минерального  
сырья Республики Казахстан»  
Алматы, Казахстан  
E-mail: alinex@nursat.kz

**КОБЯКОВА Надежда Ксенофоновна**

ФГУП «НИИ полимеров»  
606000 Дзержинск, Нижегородская обл.  
тел.: (8313) 25-51-43  
факс: (8313) 33-13-18  
E-mail: niip@kis.ru

**КОВАЛЕНКО Галина Артемьевна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 339-73-59  
E-mail: galina@catalysis.nsk.su

**КОЛЕСНИКОВ Валентин Павлович**

Невинномысский технологический институт  
(филиал) ГОУ ВПО "СевКавГТУ"  
ул. Гагарина, 1  
357108 Невинномысск, Украина  
тел.: (86554) 7-17-35, 7-03-84  
факс: (86554) 7-27-44  
E-mail: pelar\_nti@mail.ru

**КОНУСПАЕВ Сапаркали Ретаевич**

ДГП Институт химических наук  
им. А.Б. Бектурова  
ул. Уалиханова, 106  
480100 Алматы, Казахстан  
тел.: (3272) 91-53-05  
E-mail: srkonuspayev@mail.ru

**КОЦАРЕНКО Нина Семеновна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 339 74 46  
факс: (383) 339 74 46  
E-mail: vera@catalysis.ru

**КРАПУХИН Владимир Борисович**

Институт физической химии РАН  
Ленинский просп., 31  
119991 Москва  
тел.: (095) 333-85-01  
факс: (095) 429-92-00  
E-mail: krapukhin@ipc.rssi.ru

**КРУГЛОВА Мария Александровна**

ОАО Новомосковский институт азотной  
промышленности  
Кирова, 11  
Новомосковск, Тульская обл.  
тел.: (087 62) 2-20-83, 7-15-41, 2-21-14  
факс: (087 62) 7-16-61  
E-mail: gez@novomoskovsk.ru

**КРЫСИНСКАЯ Наталья Владимировна**

Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
тел.: (095) 496-69-38  
E-mail: ale-varezkin@yandex.ru

**КУЗНЕЦОВ Сергей Васильевич**

Автономная некоммерческая организация  
Секция «Инженерные проблемы  
стабильности и конверсии»  
Российской инженерной академии  
125009 Москва  
Газетный пер., 9, стр., 4  
тел.: (095) 745-96-88  
факс: (095) 745-96-88  
E-mail: tolstov@sipria.msk.ru

**КУЛЮХИН Сергей Алексеевич**

Институт физической химии РАН  
Ленинский проспект, 31  
119991 Москва  
тел.: (095) 333-85-01  
факс: (095) 429-92-00  
E-mail: kulyukhin@ipc.rssi.ru

**ЛАПИДУС Альберт Львович**

Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
117913 Москва  
тел.: (095) 938-36-75  
факс: (095) 135-53-03  
E-mail: albert@ioc.ac.ru

**ЛЕМПЕРТ Давид Борисович**

Институт проблем химической физики РАН  
Институтский просп., 16  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
тел.: (096) 522-25-95  
факс: (096) 515-54-20  
E-mail: lempert@icp.ac.ru

**ЛЕПИЛОВА Ольга Владимировна**

Институт химии растворов РАН  
ул. Академическая, 1  
153045 Иваново  
тел.: (0932) 33-62-61  
факс: (0932) 33-62-61  
E-mail: sva@isc-ras.ru

**ЛЕРМОНТОВ Анатолий Сергеевич**

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
тел.: (095) 955-42-71  
E-mail: anatoly@zlatko.com.ru

**МАКСИМОВИЧ Нелли Петровна**

Киевский национальный университет  
им. Т. Шевченко  
ул. Владимирская, 64  
01033 Киев  
Украина  
тел.: (38 044) 239-33-55  
факс: (38 044) 565-28-23  
E-mail: peter@webber.net.ua

**МАКСУДОВ Рашид Наилевич**

Казанский государственный технологический  
университет, каф. ТОТ  
К. Маркса, 68  
420015 Казань  
тел.: (8432) 19-42-11  
факс: (8432) 36-73-32  
E-mail: maxoudov@kstu.ru

**МАСТЮНИНА Тамара Николаевна**

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
тел.: (095) 955-42-71  
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

**МАТВЕЕВ Клавдий Иванович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330-60-63  
E-mail: matv@catalysis.nsk.su

**МАТКОВСКИЙ Петр Евгеньевич**

Институт проблем химической физики РАН  
Институтский просп., 16  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
тел.: (095) 785-70-48; (096) 52 2 18 46;  
факс: (096) 524-96-76  
E-mail: pem@icp.ac.ru

**МЕДЯК Галина Владимировна**

Институт физико-органической химии  
НАН Беларуси  
ул. Сурганова, 13  
220072 Минск  
Республика Беларусь  
тел.: (017) 284-16-00  
факс: (017) 284-09-73  
E-mail: shunkevich@ifoch.bas-net.by

**МИТБЕРГ Эдуард Борисович**

ООО "Центр исследований и разработок ЮКОС"  
Ленинский просп., 55/1, стр., 2  
119333 Москва  
E-mail: MitbergEB@yukos-rd.ru

**МИХАЙЛОВА Ирина Львовна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 339-72-93  
факс: (383) 330-62-97  
E-mail: mil@catalysis.nsk.su

**МИХАЛЕВА Наталья Михайловна**

Саратовский государственный университет  
ул. Астраханская, 83  
410012 Саратов  
E-mail: kulapinaeg@mail.ru

**МИХАЛЕНКО Ирина Ивановна**

Российский университет дружбы народов  
ул. Миклухо-Маклая, 6  
115408 Москва  
тел.: (095) 955-08-96  
факс: (095) 952-07-45  
E-mail: imikhalenko@mail.ru

**МОЗГУНОВ Владимир Александрович**

Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева,  
каф. кибернетики  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
тел.: (095) 978-65-89  
факс: (095) 200-42-04  
E-mail: wam@mail.ru

**МУХИТДИНОВА Баян Ануарбековна**

Институт химических наук  
им. А.Б. Бектурова  
МОН Республики Казахстан  
ул. Ш. Уалиханова, 106  
050010, Алматы  
Республика Казахстан  
тел.: (3272) 91-30-52  
факс: (3272) 91-30-52  
E-mail: mukhitdinovab@mail.ru

**МЫЛТЫКБАЕВА Ж.К.**

Институт новых химических технологий и  
материалов при КазНУ им. аль-Фараби  
ул. Карасай Батыра, 95а  
480012 Алматы  
Казахстан  
E-mail: rinctm@kazsu.kz

**МЯЧИНА Галина Фирсовна**

Иркутский Институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН  
ул. Фаворского, 1  
664033 Иркутск  
тел.: (3952) 42-65-11  
факс: (3952) 41-93-46  
E-Mail: myachina@irioch.irk.ru

**НАВАЛИХИНА Марина Дмитриевна**

Институт высоких температур РАН  
ул. Ижорская, 13/19  
125412 Москва  
тел.: (095) 485-91-45  
факс: (095) 485-91-45  
E-mail: d.n.kagan@mtu-net.ru

**НАСИРОВ Физули Акбер оглы**

Институт нефтехимических процессов  
НАН Азербайджана  
просп. Ходжалы, 30  
Az1025 Баку  
тел.: +99412-490-34-76  
факс: +99412-490-35-20  
E-mail: ipcp@baku-az.net

**НИКИТИНА Александра Кавеевна**

ОАО "ДзержинскНИИОГАЗ"  
ул. Науки  
606000 Дзержинск  
Тел.: (8313) 33-04-98  
Факс: (8313) 33-04-98  
E-mail: www@niiogaz.nnov.ru

**НИКОЛАЕВА Ольга Ивановна**

Ивановский государственный химико-  
технологический университет  
просп. Ф. Энгельса, 7  
153000 Иваново  
тел.: (0932) 41-66-93  
факс: (0932) 41-66-93  
E-mail: onik@isuct.ru

**НИКИТИНА Наталия Васильевна**

Национальный университет  
имени Т. Шевченко,  
химический факультет  
ул. Владимирская, 64  
01033 Киев  
Украина  
тел.: 38 044 2393355  
E-mail: natan@univ.kiev.ua

**НОСКОВ Александр Степанович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330 68 78  
факс: (383) 330 68 78  
E-mail: noskov@catalysis.nsk.su

**НОСОВА Наталия Михайловна**

Тульский государственный университет  
кафедра химии  
просп. Ленина, 92  
300600Тула  
тел.: (0872) 35-18-40  
факс: (0872) 33-13-05  
E-mail: chem@tsu.tula.ru, piligrim@klax.tula.ru

**НУТРЕЦОВ Тимофей Валерьевич**

ЗАО «Полицелл»  
ул. Б. Нижегородская, 77  
600016 Владимир  
тел.: (0922) 27-62-26  
E-mail: czlpol@vtsnet.ru

**ОВСИЕНКО Ольга Леонидовна**

ООО «НПК» Алвиго-КС»  
93403 Северодонецк, Луганская обл.  
Украина  
тел.: 38 06452 92316  
факс: 38 050 477 6738  
E-mail: ovsienko@alvigo.lg.ua

**ПАВЛОВА Валентина Федоровна**

ЗАО «Мембраны»  
Б. Нижегородская, 77  
600016 Владимир  
тел.: (0922) 27-62-81  
факс: (0922) 27-64-39  
E-mail: vladimir@memb.elcom.ru

**ПАЙ Зинаида Петровна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 339 72 64  
факс: (383) 330 80 56  
E-mail: zpai@catalysis.nsk.su

**ПАХОМОВ Николай Александрович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330-95-53  
факс: (383) 330-30-56  
E-mail: pakhomov@catalysis.nsk.su



**ПЕРМЯКОВ Владимир Николаевич**  
ЗАО "Новосибирский электродный завод"  
633216, Искитим, Новосибирская обл.  
тел.: (383 43)5-03-16  
факс: (383 43) 5-02-16  
E-mail: ot\_zelinskaya@mail.novez.ru

**ПЕРЧУГОВ Геннадий Яковлевич**  
ОАО "ДзержинскНИИОГАЗ"  
ул. Науки  
606000 Дзержинск  
тел.: (8313) 33-04-98  
факс: (8313)33-04-98  
E-mail: www@niiogaz.nnov.ru

**ПЕРШИКОВА Елена Владимировна**  
Федеральное Государственное Унитарное  
предприятие НИИ "Синтез" с КБ,  
Лаборатория №1  
ул. Угрешская, 2  
115088 Москва  
тел.: (095) 679-34-05  
факс: (095) 679-34-05  
E-mail: epershikova@mail.ru

**ПЕТРОВ Сергей Алексеевич**  
Институт химии силикатов РАН  
ул. Одоевского, 24, корп., 2  
199155 Санкт-Петербург  
Тел.: (812) 328-85-94  
Факс: (812) 328-85-89  
E-mail: s\_petrov9@mail.ru

**ПЕШКОВА Лариса Викторовна**  
Невинномысский технологический институт  
(филиал) ГОУ ВПО "СевКавГТУ"  
ул. Гагарина, 1  
357108 Невинномысск, Украина  
тел.: (86554) 7-04-00  
факс: (86554) 7-27-44  
E-mail: pelar\_nti@mail.ru

**ПИВОВАРОВА Ирина Владимировна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330-68-78  
факс: (383) 330-68-78  
E-mail: pivo@catalysis.nsk.su

**ПЛАТОНОВ Вячеслав Евдокимович**  
Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 9  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330-94-37  
факс: (383) 330-97-52  
E-mail: platonov@nioch.nsc.ru

**ПОВОРОВ Александр Александрович**  
ЗАО «Мембраны»  
ул. Б. Нижегородская, 77  
600016 Владимир  
тел.: (0922) 23-46-65  
факс: (0922) 23 46 65  
E-mail: vladimir@memb.elcom.ru

**ПРЕДТЕЧЕНСКАЯ Дарья Михайловна**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Воробьевы горы  
119992 Москва  
тел.: (095) 939-24-93  
факс: (095) 939-21-68  
E-mail: pdarya@mail.ru

**PREIS SERGEI V.**  
Technical University  
Lappeenranta,  
Skinnarilankatu, 34  
SF-53851 Lappeenranta  
Finland  
tel.: +358 5 621 2103  
fax: +358 5 621 2199  
E-mail: sergei.preis@lut.fi

**ПРИХОДЬКО Роман Викторович**  
Институт коллоидной химии и химии воды  
НАН Украины  
просп. Вернадского, 42  
03680 Киев  
Украина  
тел.: (380 44) 424 2104  
E-mail: m.v.sychev@icccw.kiev.ua

**РАДКЕВИЧ Валентина Зеноновна**  
Институт физико-органической химии  
НАН Беларуси  
ул. Сурганова, 13  
220072 Минск  
Республика Беларусь  
E-mail: radkevich\_vz@ifoch.bas-net.by

**РЕЗНИЧЕНКО Ирина Дмитриевна**  
Ангарский завод катализаторов и  
органического синтеза  
665830 Ангарск, Иркутская обл.  
тел.: (3954) 57-53-26  
факс: (3954) 52-75-45  
E-mail: REZNICHENKOID@anhk.yukos.ru

**РУДНЕВ Владимир Сергеевич**  
Институт химии ДВО РАН  
просп. 100-летия Владивостока, 159  
690022 Владивосток  
тел.: (4232) 75-91-77  
факс: (4232)311889, (4232) 31-25-90  
E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

**САЗОНОВ Алексей Борисович**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д. И. Менделеева  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
тел.: (095) 944-19-73  
E-mail: absazonov@mail.ru

**САЛЬНИКОВ Константин Анатольевич**  
ЗАО «Мембраны»  
ул. Б. Нижегородская, 77  
600016 Владимир  
тел.: (0922) 34-41-81  
факс: (0922) 23-46-65  
E-mail: vladimir@memb.elcom.ru

**СЕВОСТЬЯНОВА Надежда Тенгизовна**  
Тульский государственный университет  
кафедра химии  
просп. Ленина, 92  
300600 Тула  
тел.: (0872) 35-18-40  
факс: (0872) 33-13-05  
E-mail: chem@tsu.tula.ru, piligrim@klax.tula.ru

**СЕЛИВАНОВА Наталья Вячеславна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 339-72-64  
E-mail: natas@catalysis.nsk.su

**СЕМЕНОВА Светлана Александровна**  
Институт угля и углехимии СО РАН  
Советский просп., 18  
650610 Кемерово  
тел.: (3842) 36-55-68  
факс: (3842) 36-55-68  
E-mail: chem@kemnet.ru

**СИЛКИНА Екатерина Николаевна**  
ООО "Строй-Актив ВМ"  
Красная Пресня, 30, стр., 1  
123022 Москва  
тел.: (095) 939-73-79  
E-mail: katrin@zorg.df.ru

**СИМОНОВА Марина Владимировна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330-60-63  
факс: (383) 330-80-56  
E-mail: smv@catalysis.nsk.su

**СИНЕВ Михаил Юрьевич**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
тел.: (095) 939-75-47  
факс: (095) 939-74-17  
E-mail: sinev@center.chph.ras.ru

**СИНЕЛЬЩИКОВА Ольга Юрьевна**  
Институт химии силикатов РАН  
ул. Одоевского, 24 корп., 2  
199155 Санкт-Петербург  
тел.: (812) 328-85-94  
факс: (812) 328-85-89  
E-mail: s\_petrov9@mail.ru

**СКВОРЦОВА ИРИНА НИКОЛАЕВНА**  
ЗАО «Мембраны»  
ул. Б. Нижегородская, 77  
600016 Владимир  
тел.: (0922) 27-64-39  
факс: (0922) 23-46-65  
E-mail: vladimir@memb.elcom.ru

**СКОРНИКОВА Светлана Афанасьевна**  
Иркутский государственный университет  
просп. К. Маркса, 1  
664003 Иркутск  
тел.: (3952) 42-31-66  
факс: (3952) 42-59-35  
E-mail: zeolite@mail.ru

**СМИРНОВ Владимир Станиславович**  
Институт проблем химической физики РАН  
просп. Академика Семенова, 1  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
тел.: (09652) 2-56-78  
факс: (09652) 2-11-87  
E-mail: smvs@icp.ac.ru

**СОКОЛОВА Валентина Владимировна**  
Ивановский Государственный химико-  
технологический университет  
просп. Ф. Энгельса, 7  
153000 Иваново  
тел.: (0932) 41-66-93  
факс: (0932) 41-66-93  
E-mail: kobuko@isuct.ru

**СОКОЛОВА Н.П.**  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н.Фрумкина РАН  
Ленинский пр. 31,  
119991 Москва  
тел.: (095) 955 – 44 – 67  
факс: (095)952-53-08  
E-mail: bardychev@phyche.ac.ru

**СОЛОДОВА Галина Сергеевна**  
ЗАО «Мембраны»  
Б. Нижегородская, 77  
600016 Владимир  
тел.: (0922) 27-64-39  
факс: (0922) 23-46-65  
E-mail: vladimir@memb.elcom.ru

**СОРОЧИНСКАЯ Ольга Владимировна**

Санкт-Петербургский филиал  
Института катализа СО РАН  
пр. Добролюбова, 14  
197198 Санкт-Петербург  
тел.: (812) 238-93-09  
факс: (812) 233-00-02  
E-mail: pavlyuch@SM2270.spb.edu

**СПИРИДОНОВ Алексей Алексеевич**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 339-73-09  
факс: (383) 330-80-56  
E-mail: spiridonov@catalysis.ru

**СТАРЦЕВА Людмила Яковлевна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330 62-97  
факс: (383) 330-62-97  
E-mail: star@catalysis.ru

**СТОРОЖЕНКО Павел Аркадьевич**

ГНЦ «ГНИИХТЭОС»  
Шоссе Энтузиастов, 38  
111123 Москва  
тел.: (095) 673-49-53  
факс: (095) 913-25-38  
E-mail: eos@eos.incotrade.ru

**СТРЕЛЬНИКОВ Евгений Александрович**

Невинномысский технологический институт  
(филиал) ГОУ ВПО "СевКавГТУ"  
ул. Гагарина, 1  
357108 Невинномысск, Украина  
тел.: (86554) 7-04-00  
факс: (86554) 7-27-44  
E-mail: strelnikov1982@mail.ru

**СУЕРБАЕВ Хаким Абдрахимович**

Казахский национальный университет  
им. аль-Фараби  
ул. Карасай Батыра, 95а  
Казахстан  
480012 Алматы  
тел.: (3227) 92-69-56 (доп. 2148)  
E-mail: hsuerbaev@yahoo.com

**СЫЧЕВ Михаил Викторович**

Институт коллоидной химии и химии воды  
НАН Украины  
просп. Вернадского, 42  
03680 Киев  
Украина  
тел.: (380 44) 424-21-04  
E-mail: m.v.sychev@icccw.kiev.ua

**ТАРАСОВ Александр Валентинович**

ООО «Технофильтр»  
ул. Б. Нижегородская, 77  
600016 Владимир  
тел.: (0922) 27-63-37  
факс: (0922) 23-48-47  
E-mail: technofilter@mail.ru

**ТИХОНОВ Игорь Петрович**

Российский фонд фундаментальных  
исследований  
Ленинский просп., 32а  
119991 Москва, В-334, ГСП-1

**ТИШКОВА Любовь Александровна**

Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский пр., 47  
119991 Москва  
тел.: (095)1356393  
факс: (095)1355328  
E-mail: Tishko@yandex.ru

**ТОЛСТОВ Александр Степанович**

Автономная некоммерческая организация  
Секция «Инженерные проблемы  
стабильности и конверсии»  
Российской инженерной академии  
125009 Москва  
Газетный пер., 9, стр., 4  
тел.: (095) 745-96-88  
факс: (095) 745-96-88  
E-mail: tolstov@sipria.msk.ru

**ТРЕТЬЯКОВ Валентин Филлипович**

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
тел.: (095) 244-76-04, 247-09-11, 955-42-71  
факс: (095)246-47-79, 230-22-24  
E-mail: tretjak@mitht.ru

**ТЫРИНА Лариса Михайловна**

Институт химии ДВО РАН  
просп. 100 лет Владивостока, 159  
690022 Владивосток  
тел.: (4232) 75-91-77  
факс: (4232) 31-18-89, (4232) 31-25-90  
E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

**УРЬЯШ Владимир Файвишевич**

ООО «ЭКСТРАМЕД»  
а/я 128  
603098 Нижний Новгород  
тел.: (8312) 65-81-43  
E-mail: smirnova@ichem.unn.runnet.ru

**ФЁДОРОВ Борис Сергеевич**

Институт проблем химической физики РАН  
Институтский просп., 16  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
тел.: 251-2-18-25 (из Москвы)  
факс: 251-554-20  
E-mail: boris@icp.ac.ru

**ФЕДЯЕВА Оксана Николаевна**  
Институт угля и углехимии СО РАН  
Советский просп., 18  
650000 Кемерово  
тел.: (3842) 36-55-68  
факс: (3842) 36-55-68  
E-mail: chem@kemnet.ru

**ФИЛАТОВ Михаил Анатольевич**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова,  
химический факультет  
Ленинские горы, 1, стр. 3  
119992 Москва  
тел.: (095) 939-18-54  
E-mail: mihail\_filatov@mail.ru

**ФРИДМАН Александр Яковлевич**  
Институт физической химии и электрохимии  
им. А.М. Фрумкина РАН  
Ленинский просп., 31  
119991 Москва  
тел.: (095) 955 44 67  
E-mail: bardychev@phyche.ac.ru

**ХАРИТОНОВА Людмила Сергеевна**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
тел.: (095) 496-69-38  
факс: (095) 490-75-23  
E-mail: lija7@cityline.ru

**ХЛЕБНИКОВ Борис Матвеевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 339-73-64  
факс: 383 330-80-56

**ЧЕПАЙКИН Евгений Григорьевич**  
Институт структурной макрокинетики и  
проблем материаловедения РАН  
Институтский просп.  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
тел.: (095) 962-80-06  
факс: (095) 962-80-40  
E-mail: echer@ism.ac.ru (grig@ism.ac.ru)

**ЧЕСНОКОВ Владимир Викторович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330-99-01  
факс: (383) 330-80-56  
E-mail: chesn@catalysis.nsk.su

**ЧИСТОФОРОВА Наталья Васильевна**  
Ангарская государственная  
техническая академия  
ул. Чайковского, 60  
665835 Ангарск, Иркутская обл.  
тел.: 3951-678915  
E-mail: ryabinak@mail.ru

**ЧОПАБАЕВА Назира Набиевна**  
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова  
МОН Республики Казахстан  
ул. Ш. Уалиханова, 106  
Алматы, Казахстан  
E-mail: mukhitdinovab@mail.ru

**ЧУРИЛОВ Григорий Николаевич**  
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН  
Академгородок  
660036 Красноярск  
тел.: (3912) 49-44-76  
факс: (3912) 43-89-23  
E-mail: churilov@iph.krasn.ru

**ШМИДТ Александр Федорович**  
Иркутский государственный университет  
просп. К. Маркса, 1  
664003 Иркутск  
тел.: (3952) 42-68-56  
факс: (3952) 42-59-35  
E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

**ШОИНБЕКОВА Сабина Алимжановна**  
Институт химических наук им. А.Б. Бектурова  
МОН Республики Казахстан  
ул. Ш. Уалиханова, 106  
050010 Алматы, Казахстан  
тел.: (3272) 91-30-52  
факс: (3272) 91-30-52  
E-mail: mukhitdinovab@mail.ru

**ШУЛЬЦ Эльвира Эдуардовна**  
Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 9  
630090 Новосибирск  
факс: (383) 330 97 52  
E-mail: schultz@nioch.nsc.ru

**ШУНКЕВИЧ А.А.**  
Институт физико-органической химии  
НАН Беларуси  
ул. Сурганова, 13  
220072 Минск, Беларусь  
тел.: (017) 284-16-00  
факс: (017) 284-09-73  
E-mail: shunkevuch@ifoch.bas-net.by

**ЩЕРБАКОВА Полина Юрьевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330-62-97  
факс: (383) 330-62-97  
E-mail: sherbakova@catalysis.ru

**ЮДИНА Елена Станиславовна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
тел.: (383) 330 97 70  
факс: (383) 330 80 56  
E-mail: yudina@catalysis.nsk.su

**ЮРИНА Наталья Николаевна**  
ЗАО «Электрокерамика»  
ул. Новая, 26  
140145 Московская обл. Раменский р-он,  
п/о Речицы, д. Трошково  
тел.: (096 46) 4-71-86  
E-mail: marina@elker.ru

**ЮРЬЕВА Эльмира Ибрагимовна**  
Институт химии твердого тела УрО РАН  
ул. Первомайская, 91  
620219 Екатеринбург  
тел.: 343-349-33-87  
факс: 343-374-44-95  
E-mail: yuryeva@ihim.uran.ru

**ЮХИН Юрий Михайлович**  
Институт химии твердого тела и  
механохимии СО РАН  
ул. Кутателадзе, 18  
630128 Новосибирск  
тел.: (383) 336-38-39  
факс: (383) 332-28-47  
E-mail: Yukhin@solid.nsc.ru

**ЯКУШЕВ Ильгизар Алялtdинович**  
ОАО "Татнефтехиминвест-холдинг"  
ул. Н. Ершова, 29, а/я 113  
420045 Казань Татарстан  
тел.: (8432) 72-43-05  
факс: (8432) 72-43-05  
E-mail: akushev@tnhi.mi.ru

**ЯРУЛЛИН Рафинат Саматович**  
ОАО «Татнефтехиминвест-холдинг»  
ул. Н. Ершова, 29  
420045 Казань Татарстан  
тел.: (8432) 72-05-45, 72-41-74  
факс: 843 2 72 41 74  
E-mail: jarullin@tnhi.bancorp.ru

**ЯЦИМИРСКИЙ Виталий Константинович**  
Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко  
ул. Владимирская, 64  
01033 Киев, Украина  
тел.: 044221-32-02  
факс: 044234-61-66  
E-mail: yats@univ.kiev.ua

## СОДЕРЖАНИЕ

### ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

<b>ПЛ-1</b> <u>Бальжинимаев Б.С.</u> <b>СТЕКЛОВОЛОКНИСТЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО УРОВНЯ ДО ПРОМЫШЛЕННЫХ ИСПЫТАНИЙ</b> .....	5
<b>ПЛ-2</b> <u>Поворов А.А.</u> , Дубяга В.П. <b>НОВЫЕ МЕМБРАННЫЕ ГИБРИДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СРЕД</b> .....	7
<b>ПЛ-3</b> <u>Матковский П.Е.</u> , Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Старцева Г.П. <b>КАТАЛИЗАТОРЫ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ И ПОЛИМЕРИЗАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ</b> .....	9
<b>ПЛ-4</b> <u>Стороженко П.А.</u> , Цирлин А.М., Гусейнов Ш.Л., Флорина Е.К., Щербакова Г.И., Пронин Ю.Е., Шемаев Б.И., Измайлова Е.А. <b>НОВЫЕ БЕСКИСЛОРОДНЫЕ ПРЕДКЕРАМИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ – НАНО-МЕТАЛЛОПОЛИКАРБОСИЛАНЫ И НАНО-РАЗМЕРНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ – УНИКАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ПРОЧНОСТИ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ УГЛЕГРАФИТОВ И СТАБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОПРОЧНОЙ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КЕРАМИКИ</b> .....	10
<b>ПЛ-5</b> <u>Гузеев В.В.</u> <b>ПЕРЕРАБОТКА ГЕТЕРОФАЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА</b> .....	13
<b>ПЛ-6</b> <u>Шульц Э.Э.</u> , Осадчий С.А., Чернов С.В., Харитонов Ю.В., Толстикова Г.А. <b>ПРИРОДНЫЕ ГЕТЕРОПОЛИЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, АДРЕСОВАННЫЕ МЕДИЦИНЕ</b> .....	14
<b>ПЛ-7</b> <u>Лапидус А.Л.</u> , Елисеев О.Л. <b>НОВЫЕ РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ ИЗ НЕТРАДИЦИОННОГО СЫРЬЯ</b> .....	16
<b>ПЛ-8</b> <u>Асадчиков В.Е.</u> <b>РЕНТГЕНООПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ НЕ ПОЛНОСТЬЮ УПОРЯДОЧЕННЫХ СИСТЕМ</b> .....	17
<b>ПЛ-9</b> <u>Третьяков В.Ф.</u> <b>ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА</b> .....	18
<b>ПЛ-КС</b> <u>Бузник В.М.</u> <b>ОПЫТ ОРГАНИЗАЦИИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ПОЛИМЕРОВ В РАМКАХ МАЛОГО ИННОВАЦИОННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ</b> .....	20
<b>УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ</b> .....	23
Секция I	
<b>Катализаторы, мембраны и процессы на их основе</b>	
<b>УД-I-1</b> <u>Михаленко И.И.</u> , Доброва Е.П., Ягодковская Т.В. <b>ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ Pd<sup>2+</sup>/ZrO<sub>2</sub> В ОКИСЛЕНИИ СО ПОСЛЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ В ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА</b> .....	25
<b>УД-I-2</b> <u>Руднев В.С.</u> , Кондриков Н.Б., Тырина Л.М., Богута Д.Л. <b>КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ СТРУКТУРЫ НА МЕТАЛЛАХ</b> .....	27

УД-1-3	Чепайкин Е.Г. <b>ГОМОГЕННЫЙ КАТАЛИЗ ПРИ ОКИСЛЕНИИ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ – ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРИРОДНОГО ГАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА И ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ</b> .....	30
УД-1-4	Радкевич В.З., Шункевич А.А., Сенько Т.Л., Радкевич С.Е., Егиазаров Ю.Г. <b>ПАЛЛАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКНИСТОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА ФИБАН К-1 ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА</b> .....	31
УД-1-5	Чесноков В.В., Буянов Р.А. <b>ОСОБЕННОСТИ МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОНИТЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ СТРУКТУРОЙ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ НА КАТАЛИЗАТОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАЛЛЫ ПОДГРУППЫ ЖЕЛЕЗА</b> .....	34
УД-1-6	Лапидус А.Л., Тишкова Л.А., Некрасов Н.В., Гайдай Н.А., Мышенкова Т.Н. <b>ГИДРИРОВАНИЕ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА НА МЕДНЫХ И НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ</b> .....	36
УД-1-7	Навалихина М.Д., Каган Д.Н., Проскурнин А.М., Быховский М.Я. <b>НОВЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯМИ, ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОМЫШЛЕННО ВАЖНЫХ ПРОЦЕССАХ</b> .....	38
УД-1-8	Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Максимовская Р.И. <b>НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА ОКИСЛЕНИЕМ n-БУТИЛЕНОВ</b> .....	40
УД-1-9	Пахомов Н.А., Тихов С.Ф., Дятлова Ю.В., Бабенко В.С., Садыков В.А., Буянов Р.А. <b>КАТАЛИЗАТОР ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub> ПАРАФИНОВ В СТАЦИОНАРНОМ СЛОЕ НА НОВОМ АЛЮМООКСИДНОМ КЕРАМОМЕТАЛЛИЧЕСКОМ НОСИТЕЛЕ</b> .....	42
УД-1-10	Смирнов В.К., Ишмияров М.Х., Рахимов Х.Х., Рогов М.Н., Лукьянчиков И.И., Барсуков О.В., Бабаев М.И. <b>ШАРИКОВЫЕ БИЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА</b> .....	44
УД-1-11	Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Лапик Ф. <b>ПЕРЕНОС Cr (VI) ЧЕРЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ</b> .....	46
УД-2	Казимиров В. Н. (Презентационный доклад) <b>СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ НАУКИ И ПРОМЫШЛЕННОСТИ</b> .....	48
 Секция II <b>Производство, переработка и исследование полимеров, эластомеров и каучуков</b>		
УД-II-1	Белов Г.П., Смирнов Ю.Н., Голодков О.Н. <b>СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ЧЕРЕДУЮЩИХСЯ СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИ УГЛЕРОДА И <math>\alpha</math> - ОЛЕФИНОВ</b> .....	50
УД-II-2	Сорочинская О.В., Павлюченко В.Н., Примаченко О.Н., Иванчѐв С.С. <b>НОВЫЕ КАТИОННЫЕ ЛАТЕКСЫ С ПОЛЫМИ ЧАСТИЦАМИ</b> .....	52
УД-II-3	Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Соколова Н.П., Баулин В.Е., Чуваев В.Ф., Бардышев И.И., Горбунов А.М., Киселев М.Р., Худяков А.А. <b>ПОЛИВИНИЛХЛОРИД С ПРЕОБРАЗОВАННЫМИ ПОВЕРХНОСТНЫМИ СЛОЯМИ – НОВЫЙ ВИД ПОЛИМЕРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ</b> .....	55

УД-II-4 <u>Платонов В.Е.</u> , Максимов А.М., Никульшин П.В. <b>ХЛОР- И БРОМПОЛИФТОРАРЕНЫ. РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИФТОРАРЕНТИОЛОВ</b> .....	56
УД-II-5 <u>Касперчик В.П.</u> , Яскевич А.Л., Бильдюкевич А.В. <b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И ПОЛИСУЛЬФОНА</b> .....	58
УД-II-6 <u>Захаров В.П.</u> , Берлин А.А., Монаков Ю.Б. <b>ЭНЕРГО - И РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ НА БАЗЕ ТРУБЧАТЫХ ТУРБУЛЕНТНЫХ АППАРАТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ КАУЧУКОВ</b> .....	60
УД-II-7 <u>Азизов А.Г.</u> , <u>Насиров Ф.А.</u> , Джанибеков Н.Ф. <b>НОВЫЕ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ И ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИБУТАДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ</b> .....	62
Секция III	
<b>Химические продукты для медицины, сельского хозяйства, бытового и специального назначения</b>	
УД-III-1 <u>Федоров Б.С.</u> , Фадеев М.А., Козуб Г.И., Коновалова Н.П., Сашенкова Т.А. <b>РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ СИНТЕЗА ПРОТИВООПУХОЛЕВЫХ И АНТИМЕТАСТАТИЧЕСКИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ С ПОВЫШЕННОЙ СЕЛЕКТИВНОСТЬЮ ДЕЙСТВИЯ</b> .....	64
УД-III-2 <u>Филатов М.А.</u> , Чепраков А.В., Лукашев Н.В., Белецкая И.П., Малеванная Н.Н. <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОЭМУЛЬСИЙ В СИНТЕЗЕ ФИТОГОРМОНА ЭПИБРАССИНОЛИДА</b> .....	66
УД-III-3 <u>Гейн В.Л.</u> , Гейн Л.Ф., Касимова Н.Н., Варкентин Л.И., Цыплякова Е.П., Крылова И.В. <b>СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ 4-АЦИЛ-5-АРИЛ-3-ГИДРОКСИ-3-ПИРРОЛИН-2-ОНОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ</b> .....	67
УД-III-4 <u>Бабкин В.А.</u> , Чекуров В.М., Остроухова Л.А., Бабкин Д.В., Онучина Н.А. <b>НОВЫЙ ПРЕПАРАТ ДЛЯ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА НА ОСНОВЕ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ</b> .....	69
УД-III-5 <u>Кобякова Н.К.</u> , Гузеев В.В., Мозжухин В.Б., Воробьева О.Н., Шкарин В.В. <b>АЛКАЦЕТАМ – НОВОЕ ЧЕТВЕРТИЧНОЕ АММОНИЕВООЕ СОЕДИНЕНИЕ: ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИЕ СРЕДСТВА НА ЕГО ОСНОВЕ</b> .....	71
УД-III-6 <u>Пай З.П.</u> , Толстикова А.Г., Бердникова П.В. <b>КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РАСТВОРАХ</b> .....	73
УД-III-7 <u>Суербаев Х.А.</u> , Чепайкин Е.Г. <b>НОВЫЕ ЭФФЕКТИВНЫЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ НОВОВАЛИДОЛ, КОРВАЛОЛ-К И ЛЕКАРСТВЕННОГО ВЕЩЕСТВА ЭТИЛОВЫЙ ЭФИР <math>\alpha</math> - БРОМИЗОВАЛЕРИАНОВОЙ КИСЛОТЫ</b> .....	75
УД-III-8 <u>Юркштович Н.К.</u> , Капуцкий Ф.Н., Юркштович Т.Л., Голуб Н.В., Костерова Р.И. <b>РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ РАССАСЫВАЮЩИХСЯ ФОСФОРНОКИСЛЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НИТЕЙ ДЛЯ ХИРУРГИИ</b> .....	77



<b>УД-III-9</b> Бескопильный А.М. <b>ТЕХНИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ КОМПЛЕКСОВ МОДУЛЬНЫХ УСТАНОВОК «УФА - 1» И «УФА - 2»</b> .....	79
<b>УД-III-10</b> <u>Урьяш В.Ф.</u> , Груздева А.Е. <sup>1</sup> , Гришатов Н.В., Чеснокова Т.А., Малышева Е.В., Кокурина Н.Ю. <b>РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ ИНГРЕДИЕНТОВ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ И ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ФЛОИДНОЙ ЭКСТРАКЦИИ</b> .....	81
<b>УД-III-11</b> <u>Юхин Ю.М.</u> , Даминова Т.В., Апарнев А.И., Удалова Т.А., Афонина Л.И. <b>СИНТЕЗ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СУБСТАНЦИЙ ДЛЯ ИМПОРТАЗАМЕНЯЮЩИХ ПРОТИВОЯЗВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ</b> .....	83
<b>УД-III-12</b> <u>Булина Н.В.</u> , Литяева И.С., Внукова Н.Г., Чурилов Г.Н. <b>СОРБЕНТ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ</b> .....	85
<b>УД-III-13</b> <u>Душкин А.В.</u> , Гуськов С.А. <b>МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ БЫСТРОРАСТВОРИМЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ДОБАВОК</b> .....	87
<b>УД-III-14</b> Ахатова З.С., <u>Конуспаев С.Р.</u> , Касенова Б.А. <b>ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ШЕРСТНОГО ЖИРА В ЛАНОЛИН</b> .....	88
 Секция IV Энергосбережение и экология	
<b>УД-IV-1</b> <u>Лермонтов А.С.</u> , Мастюнина Т.Н., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф. <b>КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ЭТАНОЛА В КОМПОНЕНТЫ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ</b> .....	90
<b>УД-IV-2</b> <u>Мемяк Г.В.</u> , Шункевич А.А., Солдатов В.С. <b>СОРБЦИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ВОДЫ ИОНИТАМИ ФИБАН</b> .....	92
<b>УД-III-3</b> <u>Прейс С.</u> , Фолкнер Джон Л., Козлов Д., Колинько П. <b>ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ</b> .....	94
<b>УД-IV-4</b> <u>Аликин В.Н.</u> , Будников В.И., Макаров А.М. <sup>1</sup> , Нечаев В.А. <sup>2</sup> , Стрельников В.Н. <b>КОМПЛЕКСНОЕ РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧ НА ОСНОВЕ СОВРЕМЕННЫХ ПОДХОДОВ</b> .....	96
<b>УД-IV-5</b> <u>Крапухин В.Б.</u> , Кулюхин С.А., Лавриков В.А., Кулемин В.В. <b>НОВЫЙ СПИРАЛЬНЫЙ ФИЛЬТРУЮЩИЙ ЭЛЕМЕНТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ТВЕРДЫХ ПРИМЕСЕЙ</b> .....	98
<b>УД-IV-6</b> <u>Яцимирский В.К.</u> , Лесняк В.В., Гут И.Н., Болдырева О.Ю. <b>ОКИСЛЕНИЕ СО НА WO<sub>3</sub> И MoO<sub>3</sub> С ДОБАВКАМИ Pt(Pd) И Cs<sup>+</sup>, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ N<sub>2</sub></b> .....	100
<b>УД-IV-7</b> <u>Колесников В.П.</u> , Пешкова Л.В., Стрельников Е.А. <b>ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ N<sub>2</sub>O В ПРОИЗВОДСТВЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ</b> .....	102

Секция молодых ученых .....	105
<b>Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий</b>	
УДМ-1 <u>Басова И.А.</u> , Лавренов А.В., Финевич В.П. <b>ПРИМЕНЕНИЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ И ЦИРКОНИЯ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ</b> .....	107
УДМ-2 <u>Бердникова П.В.</u> , Пай З.П., Кустова Г.Н., Толстиков А.Г. <b>СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЕРОКСОПОЛИОКСОМЕТАЛЛАТОВ – КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ</b> .....	109
УДМ-3 <u>Дмитриева Е.Э.</u> <b>ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ</b> .....	111
УДМ-4 <u>Крысинская Н.В.</u> , Варезкин А.В. <b>ОБРАБОТКА ЖИДКИХ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ МЕТОДОМ ИСПАРЕНИЯ ЧЕРЕЗ МЕМБРАНУ</b> .....	113
УДМ-5 <u>Михалева Н.М.</u> , Кулапина Е.Г. <b>ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ И НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ МЕМБРАН</b> .....	115
УДМ-6 <u>Першикова Е.В.</u> , Конорев О.А., Занавескин Л.Н. <b>ПЕРЕРАБОТКА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА В ХЛОРИСТЫЙ МЕТИЛ. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА</b> .....	117
УДМ-7 <u>Синельщикова О.Ю.</u> , Петров С.А. <b>ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ <math>Va_2Ti_9O_{20}</math></b> .....	120
УДМ-8 <u>Круглова М.А.</u> , Ярошенко М.П., Голосман Е.З. <b>СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ Zr-Al-Ca СИСТЕМЫ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕЕ ФОРМИРОВАНИЯ</b> .....	122
<b>СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ</b> .....	125
Секция I <b>Катализаторы, мембраны и процессы на их основе</b>	
СД-I-1 <u>Абильдин Т.С.</u> , Бижан Н.Б., Жубанов К.А. <b>КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ТЕРЕФТАЛОНИТРИЛА ДО ПЕРВИЧНОГО ДИАМИНА</b> .....	127
СД-I-2 <u>Алимарданов Х.М.</u> , Велиева Ф.М., Дадашева Л.А., Сулейманова Э.Т. <b>ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА АКТИВНОСТЬ МОРДЕНИТА И ПЕНТАСИЛА В РЕАКЦИИ ДЕГИДРОАЛКИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ</b> .....	129
СД-I-3 <u>Березина Л.А.</u> , Любушкин Р.А., <u>Бурдейная Т.Н.</u> , Третьяков В.Ф. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТОГО ВОДОРОДА ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ</b> .....	131
СД-I-4 <u>Бесфамильный И.Б.</u> , Зацепин В.М., Иванченко В.А., <u>Кочанова Н.Н.</u> <b>ИНФОРМАЦИОННОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТОК ПО МЕМБРАННЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ: ОПЫТ И АКТУАЛЬНЫЕ ЗАДАЧИ</b> .....	133
СД-I-5 <u>Боева О.А.</u> , Жаворонкова К.Н., Быстрова О.С., Сазонов А.Б. <b>РУТЕНИЙ, НАНЕСЕННЫЙ НА СИБУНИТ, КАК КАТАЛИЗАТОР НИЗКОТЕМПЕ- РАТУРНОГО ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ ВОДОРОДЕ</b> .....	135

СД-I-6	Боевская Е.А., <u>Голосман Е.З.</u> , Мамаева И.А., Нечуговский А.И., Андросов П.Д., Мурашов Н.И., Якерсон В.И. <b>ОСНОВНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И ФОРМИРОВАНИЯ МЕДЬЦИНКАЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ</b> .....	137
СД-I-7	<u>Бреева Н.В.</u> , Голосман Е.З., Жаворонкова К.Н. <b>ПОДБОР И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО УРАВНОВЕШИВАНИЯ В МОЛЕКУЛАХ СО, КАК СТАДИИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ <sup>13</sup>С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ СО</b> .....	139
СД-I-8	<u>Васильева В.С.</u> , Лавренев А.В., Кузнецова Л.И., Дуплякин В.К. <b>ПРОВЕДЕНИЕ ДИМЕРИЗАЦИИ <math>\alpha</math>-МЕТИЛСТИРОЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНЕСЕННОГО ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА</b> .....	141
СД-I-9	Герасев А.П. <b>АВТОВОЛНОВЫЕ ПРОЦЕССЫ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА</b> .....	142
СД-I-10	<u>Гинзбург М.А.</u> , Хабибуллин Ф.Х., Жубанов К.А. <b>НЕПРЕРЫВНАЯ ГИДРОГЕНИЗАЦИЯ ХЛОПКОВОГО МАСЛА НА СТАЦИОНАРНОМ СПЛАВНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ</b> .....	144
СД-I-11	<u>Городецкий В.В.</u> , Матвеев А.В., Елохин В.В. <b>ПРИРОДА ПОДВИЖНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ВОЛН В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАТАЛИЗА НА МЕТАЛЛАХ (Pt, Pd): ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ</b> .....	145
СД-I-12	<u>Далаходжаев А.Т.</u> , Салаватов Ф.Р., Халмухамедов А.А., Нишанов М., Куканбаев И. <b>ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ</b> .....	147
СД-I-13	<u>Жумабаева Г.К.</u> , <u>Каирбеков Ж.К.</u> , Голодов В.А. <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГУМИНОВЫХ (ФУЛЬВО-) КИСЛОТ (ГК, ФК) В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕДОКС- РЕАКЦИЙ</b> .....	149
СД-I-14	Захарченко Н.И. <b>ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ УЛАВЛИВАНИЯ ПЛАТИНЫ СОРБЕНТАМИ В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА</b> .....	151
СД-I-15	<u>Иванова Ю.В.</u> , Кузьмина Р.И. <b>ИЗУЧЕНИЕ ЭКСТРЕМАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ ОКСИДОВ АЗОТА И УГЛЕРОДА (II)</b> .....	153
СД-I-16	<u>Иксанова К.В.</u> , Доманова А.В., Палыга Г.Г., Артамонов А.В. <b>МОНИТОРИНГ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА</b> .....	154
СД-I-17	<u>Каирбеков Ж.К.</u> , Аубакиров Е.А., Есеналиева М.З., Смагулова Н.Т. <b>ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДОГО ОСТАТКА ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ</b> .....	155
СД-I-18	<u>Каирбеков Ж.К.</u> , Аубакиров Е.А., Кишибаев К.О., Ермолдина Э.Т. <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗРАБОТКИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ</b> .....	157
СД-I-19	Караева А.Р., <u>Долгова Е.А.</u> , Мордкович В.З., Третьяков В.Ф. <b>ПИРОЛИЗ МЕТАНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ С ЭФФЕКТИВНЫМ ВЫХОДОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК</b> .....	159

СД-1-20 <u>Касимов А.А.</u> , Джафаров Р.П., Алиев Н.А., Джамалова С.А., Аллахъярова Т.Ф., Азимов Р.Г. <b>РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА НА Cr, Co, Ni, Вi И K/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ</b> .....	161
СД-1-21 <u>Конуспаев С.Р.</u> , Курбангалиева Г.В., Сарсекова А.Т., Кадирбеков К.А. <b>КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА</b> .....	163
СД-1-22 <u>Лапидус А.Л.</u> , <u>Агафонов Ю.А.</u> , Ботавина М.А., Мартра Г., Трушин Д.В., Некрасов Н.В., Гайдай Н.А., Колучча С. <b>ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ CO<sub>2</sub> НА НАНЕСЕННЫХ ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ</b> .....	165
СД-1-23 <u>Лозовский А.В.</u> , <u>Сычев М.В.</u> , Гончарук В.В. <b>РАЗРАБОТКА НОВЫХ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НИТРАТОВ В ВОДЕ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ</b> .....	167
СД-1-24 <u>Макеев Е.А.</u> , Зеленко В.Л., Хейфец Л.И. <b>КОНВЕКТИВНАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ ГАЗОВ В ВЕРТИКАЛЬНЫХ АДСОРБЕРАХ</b> .....	169
СД-1-25 <u>Маргынова Ю.С.</u> , Петров С.А., Власов Е.А., <u>Синельщикова О.Ю.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ГРУППЫ ГОЛЛАНДИТА И РАМСДЕЛЛИТА</b> .....	171
СД-1-26 <u>Мозгунов В.А.</u> , Блинов В.Г., Писаренко В.Н. <b>АНАЛИЗ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЭТИЛЕНА ОТ АЦЕТИЛЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЭТАН-ЭТИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ ПИРОГАЗА</b> .....	173
СД-1-27 <u>Мойса Р.М.</u> , Солохина Н.Н., Василина Г.К., Жубанов К.А. <b>ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МАТРИЦЫ НА АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-ОКТАНА</b> .....	175
СД-1-28 <u>Мылтыкбаева Ж.К.</u> , Каирбеков Ж.К., Аубакиров Е.А. <b>ГИДРООЧИСТКА УГОЛЬНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ НА СКЕЛЕТНЫХ Ni-КАТАЛИЗАТОРАХ</b> .....	177
СД-1-29 <u>Носова Н.М.</u> , <u>Аверьянов В.А.</u> , Баташев С.А. <b>ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ, КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ И КОНЦЕНТРАЦИЙ РЕАГЕНТОВ НА СКОРОСТЬ ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА ПРИ КАТАЛИЗЕ ФОСФИНОВЫМ КОМПЛЕКСОМ ПАЛЛАДИЯ</b> .....	179
СД-1-30 <u>Поворов А.А.</u> , <u>Ерохина Л.В.</u> , Шиненкова Н.А. <b>ПРИМЕНЕНИЕ МИКРО-УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД ПОВЕРХНОСТНЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	180
СД-1-31 <u>Предтеченская Д.М.</u> , Павлов Ю.В., Хейфец Л.И. <b>О ВЛИЯНИИ ИНЕРТНОЙ ПРИМЕСИ НА ЭФФЕКТИВНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ В СЛОЕ СЕЛЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ВОДЫ</b> .....	182
СД-1-32 <u>Приходько Р.В.</u> , Концевой А.Л., Сычев М.В., Гончарук В.В. <b>ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ И АКТИВАЦИИ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА ДО ФЕНОЛА</b> .....	184

<b>СД-1-33</b> <u>Рустамов М.И., Кулиев А.Д., Абад-заде Х.И., Кулиева Г.С., Гусейнова М.Г.</u> <b>РЕНГЕНОФАЗОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОКСОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ТЕРМОКРЕКИНГА МАЗУТА</b> .....	186
<b>СД-1-34</b> <u>Севостьянова Н.Т., Аверьянов В.А., Несолена С.В.</u> <b>КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГИДРОКАРБАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА ЦИКЛОГЕКСАНОЛОМ ПРИ КАТАЛИЗЕ ФОСФИНЫМ КОМПЛЕКСОМ ПАЛЛАДИЯ</b> .....	188
<b>СД-1-35</b> <u>Скорникова С.А., Белоногова Л.Н., Уманец В.А., Посохова О.М., Целютина М.И., Лазутченко Т.А., Волчатов Л.Г., Резниченко И.Д., Шмидт Ф.К.</u> <b>СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ ZSM-5 В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ</b> .....	189
<b>СД-1-36</b> <u>Скорникова С.А., Посохова О.М., Целютина М.И., Киселева Т.П., Волчатов Л.Г., Резниченко И.Д., Шмидт Ф.К.</u> <b>КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ</b> .....	191
<b>СД-1-37</b> <u>Скробот В.Н., Уголков В.Л., Кучаева С.К., Романов Д.П., Попова В.Ф., Гусаров В.В.</u> <b>СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРОШКОВ ОРТОРОДИТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИТТРИЕВОЙ ПОДГРУППЫ <math>\text{LnRhO}_3</math> (<math>\text{Ln} = \text{Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}</math>)</b> .....	192
<b>СД-1-38</b> <u>Соколова В.В., Шикова Т.Г., Борисов А.В., Корженевский А.Б., Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Койфман О.И.</u> <b>ТЕТРААНТРАХИНОНОПОРФИРАЗИНЫ КОБАЛЬТА – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СЕРООЧИСТКИ</b> .....	194
<b>СД-1-39</b> <u>Степин Н.Н., Елисеев О.Л., Бондаренко Т.Н., Лapidус А.Л.</u> <b>КАРБОКСИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ В СРЕДЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ</b> .....	196
<b>СД-1-40</b> <u>Тарасов А.В., Федотов Ю.А., Лепешин С.А., Ильин М.И., Яманов Ю.И.</u> <b>ПРОТОЧНЫЙ МЕМБРАНЫЙ МОДУЛЬ С ТАНГЕНЦИАЛЬНО – РАДИАЛЬНЫМ ДВИЖЕНИЕМ ЖИДКОСТИ</b> .....	198
<b>СД-1-41</b> <u>Трофимов Б.А., Мячина Г.Ф., Ермакова Т.Г., Кузнецова Н.П., Могнонов Д.М.</u> <b>НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ДЛЯ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ МЕМБРАН</b> .....	199
<b>СД-1-42</b> <u>Шмачкова В.П., Коцаренко Н.С., Канажевский В.В., В.В. Кочубей Д.И.</u> <b>ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ</b> .....	200
<b>СД-1-43</b> <u>Шмидт А.Ф., Смирнов В.В.</u> <b>ПОВЫШЕНИЕ АКТИВНОСТИ «БЕЗЛИГАНДНЫХ» ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ХЕКА С БРОМ - И ХЛОРАРИЛАМИ</b> .....	202
<b>СД-1-44</b> <u>Юрьева Э.И., Леонидов И.А., Кожевников В.Л., Ивановский А.Л.</u> <b>КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КИСЛОРОДНОГО ТРАНСПОРТА В <math>\text{SrFeO}_y</math></b> .....	204
<b>СД-1-45</b> <u>Яровой П.Н., Скорникова С.А., Елькина И.М.</u> <b>ВОЗМОЖНОСТИ ЛАЗЕРНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МЕТОДИКИ В ИЗУЧЕНИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЦЕОЛИТОВ</b> .....	206
<b>СД-1-46</b> <u>Яровой П.Н., Чистофорова Н.В., Скорникова С.А., Елькина И.М.</u> <b>ЛАЗЕРНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ОСОБЕННОСТЕЙ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ</b> .....	208

СД-I-47 Яцимирский В.К., <u>Олексенко Л.П.</u> , Луценко Л.В. ПРИРОДА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ НИЗКОПРОЦЕНТНЫХ Со-СОДЕРЖАЩИХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛЕНИЯ СО.....	209
---	-----

Секция II

**Производство, переработка и исследование полимеров, эластомеров и каучуков**

СД-II-1 <u>Аликин В.Н.</u> , Будников В.И., Синкин В.В., Стрельников В.Н. РАЗРАБОТКА ВЛАГОУДЕРЖИВАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОЗЕЛЕНЕНИЯ ГОРОДСКИХ УЛИЦ, СКВЕРОВ И ПАРКОВ.....	211
--	-----

СД-II-2 Ахметханов Р.Р., Кляйн Р., Рехан М., <u>Колесов С.В.</u> ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ ПРИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА .....	213
---	-----

СД-II-3 <u>Бильдюкевич А.В.</u> , Фенько Л.А. РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ В СИСТЕМЕ АЛИФАТИЧЕСКИЙ ПОЛИАМИД- ДИМЕТИЛ- АЦЕТАМИД- ХЛОРИД ЛИТИЯ.....	214
---	-----

СД-II-4 Ганина Л.В., Рошупкин В.П., <u>Смирнов В.С.</u> , Михайлов Ю.М. ВЛИЯНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА ПРОЦЕСС ВЗАИМОРАСТВОРЕНИЯ ГОМО - И СОПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ НОНИЛАКРИЛАТА В ИСХОДНЫХ МОНОМЕРАХ.....	216
---	-----

СД-II-5 <u>Ганина Л.В.</u> , Шапаева Н.В., Бадамшина Э.Р., Михайлов Ю.М. ВЛИЯНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВЫХ БЛОКСОПОЛИМЕРОВ .....	217
---	-----

СД-II-6 <u>Ергожин Е.Е.</u> , Мухитдинова Б.А., <u>Шоинбекова С.А.</u> , Никитина А.И., Молдагазыева Ж.Ы. ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ВАНАДАТ-ИОНОВ РЕДОКСИТАМИ НА ОСНОВЕ АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-БЕНЗОХИНОНА .....	218
--	-----

СД-II-7 <u>Ергожин Е.Е.</u> , <u>Мухитдинова Б.А.</u> , Шоинбекова С.А., Никитина А.И., Толеген Г.А. НОВЫЕ МОНОМЕРЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВОГО ЭФИРА МОНОЭТАНОЛАМИНА И ХИНОНОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ И РЕДОКСИОНИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ.....	219
---	-----

СД-II-8 <u>Козлов Н.А.</u> , Федотов Ю.А., <u>Тарасов А.В.</u> ИЗУЧЕНИЕ ВЯЗКОСТИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИАМИДА-6 И ПОЛИАМИДА-66.....	221
---	-----

Секция III

**Химические продукты для медицины, сельского хозяйства, бытового и специального назначения**

СД-III-1 <u>Алеева С.В.</u> , Лепилова О.В., Чистякова Г.В., Поленов Ю.В., Кокшаров С.А. ОБОСНОВАНИЕ БИОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОХРАНЯЮЩЕЙ ПЕРЕРАБОТКИ ОТЕЧЕСТВЕННОГО ЛЬНЯНОГО СЫРЬЯ В ТЕКСТИЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ .....	223
---	-----

СД-III-2 <u>Бачурихин А.Л.</u> , Голосман Е.З., Мортиков Е.С., Нечуговский А.И., Мамаева И.А. ПОЛУЧЕНИЕ N-МОНОМЕТИЛАНИЛИНА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ АНИЛИНА И НИТРОБЕНЗОЛА С МЕТАНОЛОМ ИЛИ СИНТЕЗ-ГАЗОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ АЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ .....	225
--	-----

СД-III-3 <u>Бачурихин А.Л.</u> , Голосман Е.З., Мортиков Е.С., Нечуговский А.И., Мамаева И.А. МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ N-МОНОМЕТИЛАНИЛИНА В СИСТЕМЕ PHNH <sub>2</sub> -МЕОН-СО-N <sub>2</sub> -МЕДЬСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР .....	227
---	-----

СД-III-4 <u>Беляев С.А.</u> , Бычковский П.М., Юркштович Т.Л. <b>КИНЕТИКА ПРОЦЕССА АЦЕТИЛИРОВАНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ОКИСЛЕННОЙ ОКСИДОМ АЗОТА (IV)</b> .....	229
СД-III-5 <u>Блинова О.А.</u> , Андреева Д.М., Олешко Г.И. <b>ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУХОГО ЭКСТРАКТА ШРОТА ЦВЕТКОВ НОГОТКОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ СОВРЕМЕННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ФОРМ</b> .....	231
СД-III-6 <u>Блинова О.А.</u> , Рудакова И.П., Олешко Г.И. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВОВОСПАЛИТЕЛЬНОЙ И РАНОЗАЖИВЛЯЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ПЛЕНОК ЛЕКАРСТВЕННЫХ С ЭКСТРАКТОМ ФИАЛКИ</b> .....	233
СД-III-7 <u>Бутрим Н.С.</u> , Алиновская В.А., Юркштович Т.Л. <b>ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА, ОБЛАДАЮЩЕГО ИММУНОСТИМУЛИРУЮЩИМ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ СВОЙСТВАМИ, НА ОСНОВЕ ОКИСЛЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ</b> .....	235
СД-III-8 <u>Бутрим С.М.</u> , Бильдюкевич Т.Д., Юркштович Т.Л. <b>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СУБСТАНЦИИ НОВОГО ПРЕПАРАТА С ГИПОТЕНЗИВНЫМ И КАРДИОТРОПНЫМ ЭФФЕКТАМИ</b> .....	237
СД-III-9 <u>Воеводская Е.А.</u> , Занавескин Л.Н., Буланов В.Н., Молокова Л.Я. <b>ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПАРАДИХЛОРБЕНЗОЛА</b> .....	238
СД-III-10 <u>Ергожин Е.Е.</u> , <u>Чопабаева Н.Н.</u> , Тасмагамбет А.Т., Таирова Б.Т. <b>РАЗРАБОТКА ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ИОНООБМЕННИКОВ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО СЫРЬЯ</b> .....	240
СД-III-11 <u>Жижина Е.Г.</u> , Симонова М.В., Русских В.В., Матвеев К.И. <b>СИНТЕЗ 9,10-АНТРАХИНОНА ПО РЕАКЦИИ ДИЛЬСА-АЛЬДЕРА В РАСТВОРАХ МО-V-ФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ</b> .....	242
СД-III-12 <u>Зенкевич И.Г.</u> <b>УНИВЕРСАЛЬНАЯ АППРОКСИМИРУЮЩАЯ ФУНКЦИЯ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАРИАЦИЙ ЛЮБЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРЕДЕЛАХ ГОМОЛОГИЧЕСКИХ РЯДОВ</b> .....	244
СД-III-13 <u>Зимницкий Д.С.</u> , Юркштович Т.Л., Бычковский П.М. <b>ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ МОНОКАРБОКСИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СОРБЦИЮ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ ЦВИТТЕРИОННОЙ ПРИРОДЫ</b> .....	247
СД-III-14 <u>Коваленко Г.А.</u> , Перминова Л.В., Сухинин С.В., Аксенов В.В. <b>ГЕТЕРОГЕННЫЕ БИОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ВОЗОБНОВЛЯЕМОГО РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В САХАРИСТЫЕ КРАХМАЛОПРОДУКТЫ</b> .....	250
СД-III-15 <u>Максудов Р.Н.</u> , Новиков А.Е., Тремасов Е.Н., Гумеров Ф.М. <b>РАСТВОРИМОСТЬ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ПРОДУКТА СИНТЕЗА САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ЧИСТОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА</b> .....	252
СД-III-16 <u>Максудов Р.Н.</u> , Тремасов Е.Н., Новиков А.Е., Гумеров Ф.М. <b>РАСТВОРИМОСТЬ ЦЕЛЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ МАСЛА СЕМЯН АМАРАНТА В ЧИСТОМ И МОДИФИЦИРОВАННОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА</b> .....	254
СД-III-17 <u>Нутрецов Т.В.</u> , Ильин М.И., Бондарь В.А., Панов Ю.Т. <b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОКИНЕТИКИ КАРБОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ КРАХМАЛА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ</b> .....	256

<b>СД-Ш-18</b> <u>Олешко Г.И., Петухова О.В.</u> <b>ИЗУЧЕНИЕ НОВЫХ ВИДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ БЕЗОТХОДНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ</b> .....	258
<b>СД-Ш-19</b> <u>Панцуркин В.И., Алексеева И.В., Малкова Т.Л., Карпенко Ю.Н.</u> <b>ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЛЕКФОРМ АНИЛОКАИНА В ВЕТЕРИНАРНОЙ ПРАКТИКЕ</b> .....	260
<b>СД-Ш-20</b> <u>Поворов А.А., Ерохина Л.В., Шиненкова Н.А., Китухина Г.С.</u> <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПЕКТИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЯБЛОЧНЫХ ВЫЖИМОК</b> .....	262
<b>СД-Ш-21</b> <u>Поворов А.А., Ерохина Л.В., Шиненкова Н.А., Сальников К.А., Назарова Н.А.</u> <b>ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПИЛОТНОЙ УСТАНОВКИ ПО ПЕРЕРАБОТКЕ ТВОРОЖНОЙ СЫВОРОТКИ НА ООО «ВЛАДИМИРСКОЕ МОЛОКО»</b> .....	263
<b>СД-Ш-22</b> <u>Поворов А.А., Ерохина Л.В., Шиненкова Н.А., Сальников К.А.</u> <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМБРАННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ</b> .....	264
<b>СД-Ш-23</b> <u>Радин М.А., Бабкин В.С., Мищенко А.В., Маруева Г.А., Пучков Л.В., Зарембо В.И., Стрельников К.Б., Слободов А.А.</u> <b>ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ</b> .....	265
<b>СД-Ш-24</b> <u>Родионов Ю.А., Крицкий В.Г., Стяжкин П.С., Зубкова М.Ю., Евстропьева Г.И., Слободов А.А.</u> <b>ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕГЛАМЕНТЫ ВОДНО-ХИМИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ЯДЕРНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК – ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ</b> .....	267
<b>СД-Ш-25</b> <u>Селиванова Н.В., Сапегина Ю.В., Хлебникова Т.Б., Пай З.П., Толстиков А.Г.</u> <b>РАЗРАБОТКА СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЭПОКСИДИРОВАНИЯ НЕНАСЫЩЕННЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ</b> .....	269
<b>СД-Ш-26</b> <u>Симонова М.В., Жижина Е.Г., Русских В.В., Матвеев К.И.</u> <b>СИНТЕЗ ВИТАМИНА К<sub>3</sub> ИЗ 2-МЕТИЛАНИЛИНА ИЛИ 2-МЕТИЛФЕНОЛА ПО РЕАКЦИИ ДИЕНОВОГО СИНТЕЗА В ПРИСУТСТВИИ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ</b> .....	271
<b>СД-Ш-27</b> <u>Слободов А.А., Кремнев Д.В., Мищенко А.В., Евстропьева Г.И., Зубкова М.Ю., Радин М.А.</u> <b>ИЗУЧЕНИЕ И УПРАВЛЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИ ОБУСЛОВЛЕННЫМИ ФАЗОВО-ХИМИЧЕСКИМИ ПРЕВРАЩЕНИЯМИ НА ОСНОВЕ ПРОГРАММНО-ИНФОРМАЦИОННОГО КОМПЛЕКСА ASTICS</b> .....	273
<b>СД-Ш-28</b> <u>Суворов С.А., Сакулин А.В., Можжерин А.В., Бабкин В.С., Кремнев Д.В., Стрельников К.Б., Матузенко М.Ю., Слободов А.А.</u> <b>ВОЗМОЖНОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И ЭКСПЛУАТАЦИИ ОГНЕУПОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ</b> .....	275
<b>СД-Ш-29</b> <u>Суербасев Х.А., Чепайкин Е.Г., Шалмагамбетов К.М., Михненко О.Е., Ахметова Г.Б.</u> <b>НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИНАФТОЙНЫХ КИСЛОТ</b> .....	277
<b>СД-Ш-30</b> <u>Чурилов Г.Н., Лопатин В.А., Внукова Н.Г., Булина Н.В.</u> <b>УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ И ВОПРОСЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ ДЛЯ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ</b> .....	279



<b>СД-III-31</b> <u>Юркштович Н.К.</u> , Голуб Н.В., Капуцкий Н.Ф., Костерова Р.И., Юркштович Т.Л. <b>СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ НИТЕЙ</b> .....	281
<b>СД-III-32</b> <u>Юркштович Н.К.</u> , Голуб Н.В., Юркштович Т.Л., Федулов А.С., Марченко Л.Н., Голуб О.М., Костерова Р.И., Беляев С.А. <b>ПРИМЕНЕНИЕ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ РАЗРАБОТКЕ СОСТАВА ОФТАЛЬМОЛОГИЧЕСКОГО ПРЕПАРАТА С ЭМОКСИПИНОМ</b> .....	283
 Секция IV Энергосбережение и экология	
<b>СД-IV-1</b> <u>Алаторцев Е.И.</u> , <u>Алексеев С.И.</u> , Анискин Д.Ю., Вагин В.А., Зубов А.И., Краснов А.Е., Красников С.А., Мошкин Б.Е. <b>ПЕРЕНОСНОЙ АНАЛИЗАТОР КАЧЕСТВА БЕНЗИНОВ</b> .....	285
<b>СД-IV-2</b> <u>Алешин В.В.</u> , Михайлов Ю.М. <b>ФОРМИРОВАНИЕ ВЫСОКООРГАНИЗОВАННЫХ ПОРИСТЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОЛНЕ ГОРЕНИЯ</b> .....	287
<b>СД-IV-3</b> <u>Анисимов М.П.</u> , Лисовская Н.С., Пармон В.Н. <b>ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ФРАКЦИЙ ПРИ ПЕРЕГОНКЕ С ОБРАЗОВАНИЕМ АЭРОЗОЛЕЙ</b> .....	289
<b>СД-IV-4</b> <u>Асламов А.А.</u> , <u>Асламова В.С.</u> , Ляпустин П.К. <b>МОДЕЛЬ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРЯМОТОЧНОГО ЦИКЛОНА</b> .....	291
<b>СД-IV-5</b> <u>Асламова В.С.</u> , <u>Асламов А.А.</u> , Лярустин П.К. <b>ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЙ ПРЯМОТОЧНЫЙ ЦИКЛОН</b> .....	293
<b>СД-IV-6</b> <u>Афанасьев А.Д.</u> , Пермяков В.Н., Аввакумов Е.Г. <b>КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ДЫМОВЫХ ОТХОДЯЩИХ ГАЗОВ ОТ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ</b> .....	296
<b>СД-IV-7</b> <u>Бадикова А.Д.</u> , Мурзакова А.Р., Кудашева Ф.Х., Цадкин М.А., Гимаев Р.Н. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБОВ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ СЕРНИСТО-ЩЕЛОЧНЫХ СТОКОВ</b> .....	298
<b>СД-IV-8</b> <u>Бурдейная Т.Н.</u> , Матьшак В.А., Закирова А.Г., Третьяков В.Ф., Загорчевная Ю.П. <b>МЕХАНИЗМ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРОПАНОМ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ</b> .....	300
<b>СД-IV-9</b> <u>Виноградова Е.Н.</u> , Пронина Е.А., Моисеев М.М., Ефремов В.Н., Голосман Е.З. <b>ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА ПРОЦЕССА НА АКТИВНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРА ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА</b> .....	302
<b>СД-IV-10</b> Голубева Е.Н. <b>ДЕХЛОРИРОВАНИЕ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА ПУТЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ С АЛКАНАМИ</b> .....	304
<b>СД-IV-11</b> <u>Дряхлов А.С.</u> , Лиманский Г.М., Зеленецкий Ю.А., Бесков В.С. <b>ГЛУБОКОЕ ОКИСЛЕНИЕ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНА И ДИМЕТИЛФОРМАМИДА НА КАТАЛИЗАТОРЕ ФИРМЫ «КАТЕС»</b> .....	305
<b>СД-IV-12</b> <u>Дульнев А.В.</u> , Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Обысов М.А. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНОЙ ФАЗЫ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ОКСИДОВ АЗОТА</b> .....	307

<b>СД-IV-13</b> <u>Завьялова У.Ф.</u> , Третьяков В.Ф., Лунин В.В., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г. <b>НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА ГОРЕНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ</b> .....	310
<b>СД-IV-14</b> <u>Каскевич О.К.</u> , Максимович Н.П., Никитина Н.В., Максимович А.И., Рипко О.П., Ручко В.П., Яцимирский В.К. <b>ХРОМАТОГРАФ “ГАЗТЕСТ” ДЛЯ ПОИСКА УТЕЧЕК ИЗ ГАЗОВЫХ МАГИСТРАЛЕЙ БЕЗ РАЗРЫТИЯ ГРУНТА</b> .....	313
<b>СД-IV-15</b> Кисаров В.М., Лиманский Г.М., <u>Никитина А.К.</u> , Семенова С.И. <b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО РАЗДЕЛЕНИЮ СМЕСЕЙ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ (C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>) С N<sub>2</sub> НАМОДЕЛЬНОМ АППАРАТЕ РУЛОННОГО ТИПА</b> .....	315
<b>СД-IV-16</b> <u>Кобжанов А.С.</u> , Курбатов А.П., Романов Г.А. <b>ПОЛУЧЕНИЕ МЕДНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ВЫСОКОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ СУЛЬФАТА МЕДИ</b> .....	317
<b>СД-IV-17</b> <u>Кузнецов Б.Н.</u> , Кузнецова С.А., Данилов В.Г., Александрова Н.Б., Шамбазов В.К. <b>НОВЫЕ ПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ОТХОДОВ И ДРЕВЕСНОЙ КОРЫ В ЦЕННЫЕ ХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ</b> .....	319
<b>СД-IV-18</b> <u>Кулюхин С.А.</u> , Михеев Н.Б., Каменская А.Н., Крапухин В.Б., Коновалова Н.А., Румер И.А., Богачев Е.Н., Сергеев В.В. <b>НОВАЯ СИСТЕМА ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ</b> .....	321
<b>СД-IV-19</b> <u>Лемперг Д.Б.</u> , Розенберг А.С., Манелис Г.Б. <b>ВОЗМОЖНОСТИ РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕННОГО МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА ФИЛЬТРАЦИОННОГО ГОРЕНИЯ</b> .....	323
<b>СД-IV-20</b> <u>Максимович Н.П.</u> , Каскевич О.К., Максимович А.И., Никитина Н.В., Деркаченко Н.М., Рипко А.П., Ручко В.П., Яцимирский В.К. <b>АДСОРБЦИОННО-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ ДЕТЕКТОР ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ ПОВРЕЖДЕНИЙ В ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ТРАНСФОРМАТОРАХ</b> .....	325
<b>СД-IV-21</b> <u>Никитина Н.В.</u> , Максимович Н.П., Матушко И.П., Исаенко А.Ю., Каскевич О.К., Деркаченко Н.М., Яцимирский В.К. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК Co И Ni НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ АДСОРБЦИОННО-ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СЕНСОРОВ К N<sub>2</sub></b> .....	327
<b>СД-IV-22</b> Перчугов Г.Я. <b>ОПЫТ РАБОТЫ БИОФИЛЬТРОВ ПО ОЧИСТКЕ ЗАГРЯЗНЕННОГО ВОЗДУХА</b> .....	329
<b>СД-IV-23</b> <u>Першикова Е.В.</u> , Коноров О.А., Занавескин Л.Н. <b>ПЕРЕРАБОТКА ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА И КУБОВЫХ ОСТАТКОВ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРМЕТАНОВ В ХЛОРИСТЫЙ МЕТИЛ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА</b> .....	331
<b>СД-IV-24</b> Поворов А.А., Ерохина Л.В., <u>Павлова В.Ф.</u> <b>КОМПЛЕКСНЫЕ МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ СТОЧНЫХ ВОД И РЕГЕНЕРАЦИИ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ ЛИНИИ НИКЕЛИРОВАНИЯ ОАО «ЗАЭС»</b> .....	333
<b>СД-IV-25</b> <u>Потапова Л.Л.</u> , Егиазаров Ю.Г. <b>ВОЛОКНИСТЫЕ АНИОНИТЫ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРААЦЕТАТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА ДО ЭЛЕМЕНТНОЙ СЕРЫ</b> .....	335
<b>СД-IV-26</b> <u>Семенова С.А.</u> , Федорова Н.И., Патраков Ю.Ф. <b>ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ И ОЗОНИРОВАНИЯ НА ВЫХОД И СОСТАВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ОКИСЛЕННОГО В ПЛАСТЕ УГЛЯ</b> .....	337

СД-IV-27 <u>Сычев М.В.</u> , Ковбань И.Б., Столярова И.В., Топкин Ю.В., Гончарук В.В. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ КРАСИТЕЛЯ РОДАМИН Ж С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СИСТЕМЫ FeZSM-5/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	339
СД-IV-28 Ткаченко С.Н., Голосман Е.З., <u>Козлова И.В.</u> , Егорова Г.В., Боевская Е.А., Ярошенко М.П., Мамаева И.А., Лунин В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ ЦЕМЕНТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ ОЗОНА .....	341
Адреса участников конференции.....	343
Содержание .....	355

Конференция Российского фонда фундаментальных исследований  
с международным участием

**ФУНДАМЕНТАЛЬНАЯ НАУКА В ИНТЕРЕСАХ РАЗВИТИЯ  
КРИТИЧЕСКИХ ТЕХНОЛОГИЙ**

**12-14 сентября 2005 г.**

**г. Владимир**

**Тезис докладов**

Под редакцией д.т.н., профессора А.С. Носкова

Составитель:

Л.Я. Старцева

Технический редактор:

к.х.н. Е.Б. Беликова

Компьютерная обработка:

Ю.В. Климова

Выпуск компакт диска:

**А.А. Спиридонов**

Подписано в печать 10.08.2005

Формат 60x84/8

Печ. л. 46,0

Тираж 150