

**МАТЕРИАЛЫ**

**КОНКУРС**

**«У.М.Н.И.К.»**

**Всероссийская  
конференция**

**ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА  
И  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**



**Екатеринбург  
2008  
21-24 октября**

Российская академия наук  
Федеральное агентство по науке и инновациям  
Уральское отделение РАН  
Российский фонд фундаментальных исследований  
Научный совет РАН по неорганической химии  
Институт химии твердого тела УрО РАН

Всероссийская конференция

**ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА**

**И**

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**



**КОНКУРС «У.М.Н.И.К.»**

Екатеринбург - 2008

УДК 546

Материалы Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы», Екатеринбург, 21-24 октября 2008 г. – с. 62.

## **ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ**

**Председатель Оргкомитета конференции**

академик РАН **Г.П. Швейкин**

**Заместители председателя**

член-корр. РАН **В.Л. Кожевников**

член-корр. РАН **В.Г. Бамбуров**

**Программная группа**

д.х.н. **Е. В. Поляков**

д.х.н. **Ю.Г. Зайнулин**

**Ученый секретарь Оргкомитета**

к.х.н. **Т.А. Денисова**

**Члены Организационного комитета конференции**

**Анциферов В.Н.**, академик РАН

**Нефедов В.И.**, академик РАН

**Балакирев В.Ф.**, член-корр. РАН

**Пармон В.Н.**, академик РАН

**Бекетов А.Р.**, д.т.н., проф.

**Третьяков Ю.Д.**, академик РАН

**Болдырев В.В.**, академик РАН

**Черепанов В.А.**, д.х.н., проф.

**Гусаров В.В.**, член-корр. РАН

**Ярославцев А.Б.**, член-корр. РАН

**Жуковский В.М.**, д.х.н., проф.

**Фишман А.Я.**, д.ф.-м.н., проф.

**Кузнецов Ф.А.**, академик РАН

*Координаторы программы У.М.Н.И.К.:*

**Леонтьев Л.И.**, академик РАН

**Ведягин А.А.**, к.х.н.

**Ляхов Н.З.**, член-корр. РАН

**Матвеев А.В.**, к.х.н.

**Мелихов И.В.**, член-корр. РАН

**Мезенцева Н.В.**, к.х.н.

© ИХТТ УрО РАН

© ИК СО РАН

## СОДЕРЖАНИЕ

### ПРОЕКТЫ УЧАСТНИКОВ КОНКУРСА «У.М.Н.И.К.»

<b>Бадмаев Сухэ Дэмбрылович</b> <i>Каталитическая конверсия метанола и диметилового эфира в водородсодержащий газ</i>	<b>4</b>
<b>Кайгородов Антон Сергеевич</b> <i>Разработка технологии получения композитных и керамических электролюминофоров для высокоэффективных светоизлучающих устройств</i>	<b>8</b>
<b>Магаев Олег Валерьевич, Кокова Дарья Алексеевна</b> <i>Технологии производства катализаторов для процесса окисления этиленгликоля в глиоксаль</i>	<b>13</b>
<b>Кривошапкин Павел Васильевич</b> <i>Разработка нанофильтрационных установок и мембран на основе наночастиц и нановолокон оксида алюминия</i>	<b>18</b>
<b>Мосеенков Сергей Иванович</b> <i>Электромагнитный отклик углерода луковичной структуры в инфракрасном, видимом, ультрафиолетовом диапазоне длин волн и создание прототипа детектора</i>	<b>23</b>
<b>Никонов Антон Олегович</b> <i>Экстракция редких металлов из карьерных вод отработанных месторождений ацилированными полиэтилен полиаминами</i>	<b>28</b>
<b>Русских Ольга Владимировна, Корнев Михаил Юрьевич</b> <i>Катализаторы для защиты окружающей среды от выбросов токсичных веществ</i>	<b>32</b>
<b>Смирнова Марина Юрьевна</b> <i>Алкилирование изобутана бутиленами на твердых кислотных катализаторах на основе сульфатированного оксида алюминия, модифицированного благородным металлом</i>	<b>36</b>
<b>Стояновская Ольга Петровна, Черных И.Г.</b> <i>Оптимизация технологии построения полуэмпирических моделей химически реакционных сред</i>	<b>42</b>
<b>Улихин Артем Сергеевич</b> <i>Наноконпозиционные твердые электролиты для среднетемпературных электрохимических устройств</i>	<b>47</b>
<b>Усольцев Владимир Валерьевич</b> <i>Разработка катализатора сжигания органических топлив для серийного каталитического теплогенератора локального теплоснабжения</i>	<b>52</b>
<b>Хлебников Николай Александрович</b> <i>Изготовление наноконпозиционных трековых мембран</i>	<b>57</b>

# КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИЙ ГАЗ

Бадмаев Сухэ Дэмбрылович

*Новосибирский государственный университет*

*630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

*e-mail: sukhe@catalysis.ru*

## **Краткая аннотация**

Проект направлен на разработку каталитической системы, позволяющей проводить процессы получения водородсодержащего газа, как из метанола, так и из диметилового эфира (ДМЭ). Разрабатываемая каталитическая система должна обеспечивать полную конверсию метанола или ДМЭ в водородсодержащий газ с низким содержанием оксида углерода. Проект имеет прямое отношение к разработке топливного процессора, и может быть использован для создания реактора паровой конверсии метанола и ДМЭ.

## **Введение**

В последнее время значительное внимание уделяется разработке энергоустановок на основе топливных элементов (ТЭ) различных типов. Это обусловлено тем, что ТЭ обладают рядом преимуществ над традиционными источниками электроэнергии, важнейшими из которых являются высокий КПД превращения химической энергии топлива в электрическую, бесшумность работы, модульность конструкции и высокие экологические показатели.

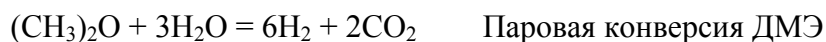
Топливом для ТЭ является водород или водородсодержащий газ. Использование чистого водорода для питания ТЭ затруднено из-за отсутствия соответствующей инфраструктуры и пока нерешенных проблем его безопасного хранения и транспортировки. Для преодоления этих проблем предлагается использовать топливный процессор - устройство, позволяющее получать при помощи каталитических методов водородсодержащий газ из различного углеродсодержащего сырья (природный газ, сжиженный нефтяной газ, бензин, дизельное топливо, биоэтанол, метанол, диметиловый эфир и др.) непосредственно на месте работы энергоустановки на основе ТЭ.

Среди этого сырья ДМЭ и метанол относятся к синтетическому топливу. Они наиболее легко и селективно конвертируются в водородсодержащий газ при относительно низкой температуре (250-350°C). ДМЭ по физико-химическим свойствам близок к сжиженному нефтяному газу, следовательно, так же как и метанол, легко хранится и транспортируется.

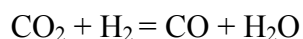
ДМЭ рассматривается как альтернатива дизельному топливу, что, несомненно, должно стимулировать развитие необходимой инфраструктуры.

Одним из наиболее эффективных способов получения водородсодержащего газа из этих соединений является их паровая каталитическая конверсия.

Брутто реакции получения водорода при помощи этих способов приведены ниже:



Кроме того, при протекании этих реакции образуется оксид углерода по реакции обратной процессу паровой конверсии CO:



Реакция паровой конверсии метанола в водородсодержащий газ исследуется уже длительное время. Согласно литературным данным, паровая конверсия метанола наиболее эффективно протекает на Cu-содержащих катализаторах. Исследования реакции паровой конверсии ДМЭ начались не более десяти лет назад и находятся на начальном этапе. До сих пор отсутствуют систематические исследования в этом направлении, а предложенные катализаторы недостаточно активны. Вместе с тем анализ пока еще небольшого числа появившихся публикаций показывает, что паровая конверсия ДМЭ протекает на катализаторах, содержащих на поверхности как кислотные, так и Cu-содержащие центры.

Таким образом, исследования в области поиска и разработки эффективных катализаторов, позволяющих проводить как паровую конверсию метанола, так и паровую конверсию ДМЭ можно считать весьма актуальными. Такой катализатор может быть использован при создании как стационарного, так и портативного топливного процессора получения водорода, использующего в качестве источника водорода, метанол или ДМЭ.

### **Характеристика проекта**

С развитием и усовершенствованием технологии производства топливных элементов и возможностью их использования в различных областях, требующих компактных размеров (от питания сотовых телефонов и ноутбуков до автомобилей) встает задача разработки компактного и эффективного топливного процессора получения водорода из углеводородного сырья. Решение данной проблемы зависит как от выбора источника водорода (первичное топливо), так и от эффективности катализаторов конверсии первичного топлива в водородсодержащий газ.

Коллективом авторов проекта уже проведены начальные исследования реакции паровой конверсии метанола и ДМЭ на катализаторах различных типов. В частности, показано, что оксидные медно-цериевые катализаторы (CuO/CeO<sub>2</sub>) активны в реакции паровой конверсии метанола. Кроме того, для проведения реакции паровой конверсии ДМЭ

были разработаны и исследованы бифункциональные катализаторы, содержащие активные центры, на которых обеспечивается протекание реакций гидратации ДМЭ и паровой конверсии метанола ( $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Предполагается, что  $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатор также будет активной и селективной в реакции паровой конверсии метанола.

Было показано, что исследованные системы обеспечивают полное превращение первичного топлива (метанол или ДМЭ) в водородсодержащий газ при температурах 300-350°C и скорости подачи реакционной смеси до 10000 ч<sup>-1</sup>. Следует отметить, что концентрация оксида углерода в водородсодержащем газе, получаемом в результате паровой конверсии метанола или ДМЭ, не превышает 3 об.%, что существенно ниже, чем при паровой конверсии метана, этанола и бензина. Водородсодержащий газ с таким составом можно непосредственно (без очистки от оксида углерода) использовать для питания высокотемпературного полимерного топливного элемента. Следовательно, не требуется дополнительная стадия паровой конверсии СО. Более того, не требуется и глубокая очистка от СО (селективное окисление или гидрирование СО) до уровня 10 ppm, как это требуется для низкотемпературного полимерного топливного элемента. Отсутствие этих стадий значительно упрощает конструкцию топливных процессоров для питания топливных элементов и снижает его стоимость.

Таким образом, предлагаемый в данной работе подход (технологическая схема) можно рассматривать как наиболее оптимальное решение для создания компактной портативной энергоустановки на базе топливного элемента.

Схема энергоустановки на базе высокотемпературного полимерного топливного элемента показана на Рисунке 1. Она состоит из топливного процессора и топливного элемента. В топливном процессоре первичное топливо (метанол/вода или ДМЭ/вода) подается в каталитический реактор, в котором образуется водородсодержащий газ с содержанием СО менее 3 об.%. Далее этот водородсодержащий газ можно использовать для питания высокотемпературного полимерного топливного элемента. Нужно отметить, что для данного топливного элемента допустимая концентрация СО в водородсодержащем газе составляет менее 5 об.%.

Основными задачами предлагаемого проекта являются:

- синтез эффективных наноструктурированных  $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализаторов, позволяющих проводить паровую конверсию метанола и паровую конверсию ДМЭ в водородсодержащий газ.
- оптимизация проведения процесса получения водородсодержащего газа из метанола и ДМЭ для питания топливных элементов и проведение ресурсных испытаний;

– апробация в лабораторном масштабе работы топливного процессора, совмещенного с топливным элементом.

Для минимизации размеров каталитического реактора, а также обеспечения высокой теплопроводности предлагается нанести активные компоненты на металлические ленты или сетки, которые можно предварительно гофрировать, сворачивать для придания необходимой формы и размеров реакционных каналов в каталитическом реакторе. Благодаря высокой теплопроводности металлической подложки, можно будет легко управлять температурой реакции, проводить быстрый запуск и остановку каталитического реактора, создавать необходимый температурный профиль.

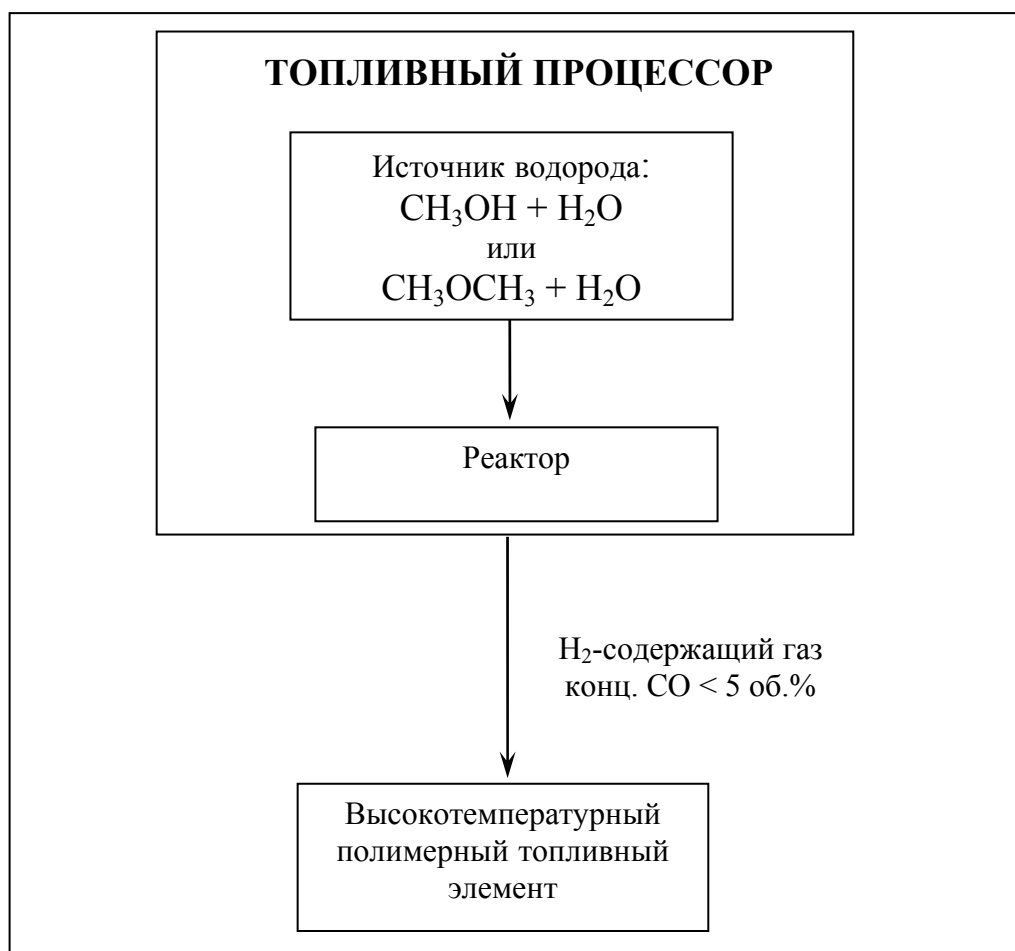


Рисунок 1. Схема энергоустановки на базе высокотемпературного полимерного топливного элемента.

### Прогнозируемый результат проекта

Во многих странах именно с энергоустановками на основе топливных элементов уже в ближайшее время связывается глобальная перестройка систем энергосбережения бытовых и промышленных объектов. Кроме того, большое внимание уделяется использованию таких



энергоустановок для питания сотовых телефонов и ноутбуков, а также в качестве силовой установки автомобильного транспорта.

Разрабатываемые высокоактивные наноструктурированные катализаторы могут быть использованы при создании компактного топливного процессора получения водорода из метанола или ДМЭ для питания топливных элементов.

Применение таких энергоустановок:

- \* незаменимый источник электроэнергии во время экспедиционных работ;
- \* резервный источник электроэнергии для медицинских и стратегических военных объектов;
- \* силовая установка автомобильного транспорта и т.д.

Прогнозируемая потребность в подобных устройствах на сегодняшний момент составляет несколько десятков тысяч штук в год. Успешная реализация данного проекта подготовит необходимую основу для последующей коммерциализации топливных процессоров для питания топливных элементов, которые с высокой вероятностью будут востребованы на рынке.

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИТНЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОЛЮМИНОФОРОВ ДЛЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ СВЕТОИЗЛУЧАЮЩИХ УСТРОЙСТВ**

Кайгородов Антон Сергеевич

*Институт электрофизики УрО РАН*

*620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена 106*

*e-mail: kaigor@iep.uran.ru*

### **Краткая аннотация**

Проект нацелен на разработку, изготовление и создание экспериментальных образцов нанокompозитов и керамик с высокоэффективной электролюминесценцией в широком спектральном диапазоне. Для этого предполагается использовать порошковую технологию получения керамических тел с импульсным формованием наноразмерных порошков. Данный подход позволит получить конечный продукт с повышенными физико-химическими свойствами при относительно невысоких затратах.

## **Введение**

Заявляемый проект направлен на решение актуальной проблемы разработки новых поколений люминесцентных нанокompозитов и керамики, предназначенных для изготовления высокоэффективных и энергосберегающих светоизлучающих устройств, что является весьма важным для технологического развития России.

Электролюминесцентные (ЭЛ) источники света характеризуются высокой эффективностью преобразования электрической энергии в световую. Некоторые их виды уже находят применение в современной технике, в частности, в оптоэлектронике, для подсветки ЖК мониторов и в световых табло. Широко развиваются два направления разработки ЭЛ устройств. Одно основано на наноразмерных пленочных структурах диодного типа с прозрачным электродом (светодиоды, лазерные диоды) [1, 2]. Для формирования таких структур используются дорогие высоковакуумные технологии напыления, травления и имплантации. Второе направление основано на использовании в качестве среды, генерирующей свет, композита, содержащего полимерную проводящую матрицу, наполненную активными частицами с центрами люминесценции [3-4]. Основным недостатком современных полимерных ЭЛ устройств является их низкая яркость, что ограничивает их использование в качестве осветительных и светосигнальных приборов.

В этой связи разработка высокоинтенсивных ЭЛ источников света является важной научно-технической проблемой, решение которой, благодаря высокому КПД ЭЛ устройств, приведет к существенной экономии электроэнергии.

Другой актуальной проблемой является создание эффективных ЭЛ устройств, излучающих свет разного цвета. Это позволит избежать больших потерь энергии на фильтрацию излучения при создании цветного источника освещения (например, для светофоров дальнего действия на железных дорогах). Предпочтительным решением этой проблемы было бы создание ЭЛ устройства, цветом излучения которого можно было бы управлять.

В данной работе для решения поставленных задач предлагается создать принципиально новые электролюминофоры (композитные (керамо-матричные) и керамические) с тонкой структурой без использования полимерных компонентов, что позволит многократно увеличить световые характеристики и температуры эксплуатации, и также существенно продлить ресурс работы конечного изделия.

## **Характеристика проекта**

Наноматериалы обладают рядом особенностей, которые весьма полезны для создания эффективных люминофоров с широким спектром свечения. В наносистемах из-за влияния

поверхности нарушена трансляционная симметрия, что в свою очередь приводит к нарушениям правил отбора, вызывающим появление дополнительных оптических переходов, и, следовательно, новых полос свечения в спектрах люминесценции. Кроме того, в наноструктурах энергия возбуждения передается малому числу уровней, поэтому в рекомбинационных процессах выделяется больше энергии. Поскольку рекомбинации носителей заряда являются основой многих механизмов люминесценции, можно ожидать, что указанный фактор также способствует увеличению интенсивности свечения. В этой связи в настоящее время проводятся широкие исследования с целью поиска наноматериалов для использования в качестве эффективных люминофоров.

Одно из перспективных направлений этого поиска среди неорганических материалов, обладающих большей стабильностью свойств по сравнению с органическими, связано с исследованиями керамических композитов на основе матриц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Интерес к  $\text{SiO}_2$  матрицам обусловлен высоким уровнем изученности свойств этого оксида в связи с его широким использованием в оптике и микроэлектронике. Известны экспериментальные исследования, подтверждающие возможность создания на основе матриц  $\text{SiO}_2$  люминофоров со свечением в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Оксид алюминия известен как материал лазерной техники и перспективный люминофор. Анионодефектные монокристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  используются для изготовления высокочувствительных люминесцентных детекторов ионизирующих излучений. Обнаружение в наноструктурной керамике  $\text{Al}_2\text{O}_3$  новых полос свечения усиливает интерес к системному изучению люминесцентных свойств этого материала. В промышленности уже освоены выпуски как нанопорошков  $\text{SiO}_2$  (аэросил), так и нанопорошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с различной удельной поверхностью.

Разработки технологий изготовления наноразмерных керамо-матричных высокоинтенсивных люминесцирующих структур планируется проводить с использованием керамических нанопорошков и адекватных методов их консолидации. За целесообразность использования магнитно-импульсного формования можно привести следующие факты: эффективное уплотнение керамических нанопорошков (до плотностей  $>0.7$  от теоретической) за счет быстрого перемещения частиц относительно друг друга, генерация множества структурных дефектов, что приводит к понижению температур спекания керамики, и к увеличению количества люминесцентных центров.

Предполагается применить два подхода, различающиеся стадией введения активного материала в матрицу.

**В первом подходе** первоначально формируется пористая керамическая матрица из оксида, кристаллиты которого должны быть хорошо спечены для создания оптически

прозрачных границ. Такую матрицу с тонкой структурой предполагается формировать из оптически прозрачных оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , в виде тонких слоев толщиной порядка 0,1 – 1,0 мм. Для обеспечения однородности структуры пор в тонких пластинах будет применено комбинированное формование нанопорошков этих оксидов посредством шликерного литья пленок (нанопорошок + полимерное связующее + растворитель) и последующего термопластичного прессования, например, магнитно-импульсного (обе технологии отработаны в Институте электрофизики УрО РАН). На стадии термообработки в атмосфере воздуха производится выжигание связующего (200 – 400 °С) и спекание пористой керамики (1000 - 1600°С). Заданная пористость будет обеспечиваться введением в исходную шликерную массу порообразователя (гранулированная сажа, порошок графита), который выгорает при спекании вблизи температурной зоны (800 - 1200°С) активной усадки оксида.

Заселение пористой структуры активными наночастицами люминесцирующих сульфидов с размером порядка 10- 50 нм ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ , допированными  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$  и др. элементами) будет производиться путем пропитки суспензией из наночастиц, приготовляемых с использованием растворителя и пассивирующего дефлокулянта. Закрепление наночастиц в структуре пористой матрицы будет обеспечено термообработкой (400 - 800°С), при которой также произойдет удаление растворителя и дефлокулянта. Для создания люминесцирующей среды с белым излучением будут вводиться наночастицы разных материалов, характеризуемые разным спектром ЭЛ и в требуемом соотношении, например смесь  $\text{ZnS}$  и  $\text{CdS}$ .

Для заселения пористой керамической структуры активными наночастицами (кластерами) металлов с размером 1-10 нм ( $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$ ) и оксидов ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и др.) будет применен метод пропитки азотно-кислыми солями металлов. Несколько последовательных циклов пропитки и термообработки на воздухе позволяют создать в порах высокую концентрацию кластеров вводимого оксида металла, до 10-15 вес.%. Для создания заселенности металлическими кластерами будет производиться восстановление оксидов в водород содержащей атмосфере. Выбранные для создания люминесцирующих центров металлы образуют менее прочные оксиды, чем оксиды матрицы, поэтому процесс их восстановления может проводиться без изменения состояния матрицы.

**Второй подход** формирования керамо-матричной люминесцирующей среды основан на совместном формовании и спекании материала матрицы и активных наночастиц. В данном случае имеются ограничения, связанные с нежелательными твердофазными реакциями между активным материалом и матрицей при спекании. Поэтому не все желаемые комбинации могут быть реализованы таким способом. В качестве перспективных комбинаций следует изучить совместное формирование композитных материалов: матрицы

из  $\text{SiO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с наночастицами  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$  и  $\text{TiO}_2$ . Приготовление композитной смеси нанопорошков материала матрицы и активного материала будет производиться двумя методами: с использованием пропитки компактов из матричного нанопорошка азотно-кислыми солями металлов, как описано выше, и механическим смешиванием соответствующих порошков. Спекание нанокompозитов будет проводиться в частично восстановительной среде или высоком вакууме для предохранения наночастиц металлов от окисления.

Необходимые слабо агрегирующие нанопорошки оксидов ( $\text{SiO}_2$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) и сульфидов ( $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ , допированными  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cu}$  и др.) с размером частиц порядка 10-50 нм будут получены методом испарения крупнокристаллической мишени заданного состава излучением импульсного лазера (ИЭФ УрО РАН). Нанопорошки оксидов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ ) и группы металлов будут получены методом электрического взрыва проволок (ИЭФ УрО РАН).

На всех стадиях отработки технологий будет проводиться структурная и фазовая аттестация композитных наноструктур, и также измерения люминесцентных свойств создаваемых композитных и керамических наноматериалов.

Реализация проекта позволит получить принципиально новые результаты с использованием отечественной интеллектуальной и технологической базы. Планируемые результаты не имеют зарубежных аналогов, поэтому данные исследования целесообразно проводить с использованием отечественных ресурсов.

### **Прогнозируемый результат проекта**

Полученная при выполнении НИР научно-техническая продукция будет обладать высоким инновационным потенциалом. Конкурентоспособность применения порошковых технологий для изготовления люминесцирующих наноструктур с матрицей из оксидных керамик обеспечивается рядом факторов. Во-первых, реализуются качественно более высокие излучающие характеристики и многократно возрастает срок службы благодаря высокой стабильности керамических структур и, во-вторых, производство ЭЛ устройств с использованием порошковых нанотехнологий окажется существенно дешевле применяемых в настоящее время высоковакуумных пленочных технологий. В этой связи результаты НИР имеют хорошие перспективы коммерциализации.

При успешной реализации проекта и освоении промышленного производства люминесцирующих нанокерамик и композитов сектор рынка окажется достаточно широким. Основные потребности рынка определяются высоким спросом на осветительные лампы белого света, которые являются изделием повсеместного использования. Большой сегмент

рынка составляют светофоры дальнего вида с перестраиваемым цветом, которые актуальны для применений на транспорте и в дорожном хозяйстве, в частности, на железных дорогах. Высоким является рыночный спрос на устройства подсветки дисплеев и индикаторов.

### **Цитируемая литература**

1. И.Е. Титков, А.С. Зубрилов, Л.А. Делимова, Д.В. Машовец, И.А. Линийчук, И.В. Грехов. Белая электролюминесценция структуры ZnO/GaN. – Физика и техника полупроводников, 2007, Т. 41, вып. 5, с. 584-589.
2. М.С. Бреслер, О.Б. Гусев, Б.П. Захаречня, И.Н. Ясиевич. Эффективность электролюминесценции кремниевых диодов. – Физика твердого тела, 2004, Т. 46, вып. 1, с. 10-14.
3. S. Miyata, Y. Sakuratani, X.T. Tao. Novel organic EL devices. - Optical Materials, 2002, 21, p. 99–107.
4. M. Fahlman, W.R. Salaneck. Surfaces and interfaces in polymer-based electronics. - Surface Science, 2002, 500, p. 904–922.

## **ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ГЛИОКСАЛЬ**

Магаев Олег Валерьевич, Кокова Дарья Алексеевна

*Томский государственный университет*

*634050, г. Томск, пр. Ленина, 36*

*e-mail: 2511@sibmail.com*

### **Краткая аннотация**

Проект направлен на разработку катализаторов синтеза глиоксаля, представляющих собой дисперсные частицы серебра (6 – 12 нм), стабилизированные модифицированной фосфатом силикатной матрицей. Предварительные эксперименты показали высокую активность катализаторов Ag/SiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в процессе синтеза глиоксаля – ценного вещества, производство которого в России находится в стадии становления. Проект предполагает проведение исследований, направленных на оптимизацию состава (функциональных свойств) катализаторов Ag/SiO<sub>2</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, синтез опытных партий катализаторов и опытных партий глиоксаля на их основе, а также проведение детальной оценки необходимых для производства объемов катализатора синтеза глиоксаля в России с прогнозом на 5 лет.

В результате выполнения проекта будет создан научно-технический задел, который в перспективе позволит создать отечественное производство глиоксаля, таким образом, снизив зависимость России от зарубежных поставщиков. В настоящий момент, объем рынка глиоксаля составляет 8 миллиардов рублей в год.

### **Введение**

Масштабы каталитических процессов в промышленности увеличиваются с каждым годом. Промышленный катализ лежит в основе ~ 70% самых разнообразных химических процессов. Среди недавно введенных в эксплуатацию химических производств эта доля составляет уже ~90 %. В России с помощью катализа и каталитических технологий формируется около 15 % валового национального продукта, в США и других, промышленно развитых странах этот показатель составляет 30-35 %. Новые поколения катализаторов и новейшие высокоэффективные технологии на основе каталитических процессов применяются во многих областях промышленности. Совершенствование научных исследований в создании новых катализаторов улучшает химические производства и делает их конкурентно способными на мировом рынке.

Парофазное каталитическое окисление этиленгликоля приводит одному из ценных продуктов органического синтеза – глиоксалу, который является бифункциональным альдегидом и находит широкое применение в производстве:

- фармацевтических противотуберкулезных, противоопухолевых, успокаивающих нервную систему и других препаратов, дезинфицирующих и стерилизующих растворов;
- бризантных веществ и материалов специального назначения;
- растворов для сероочистки нефти и газа;
- клеев, используемых для изготовления резиновых, кожевенных и целлюлозных изделий;
- высокоэффективных смол, используемых для производства низкотоксичных древесно-стружечных плит;
- составов для укрепления почв, грунтов, растворов для гидроразрыва пластов при нефте- и газодобыче;
- и т.д.

Технологией производства катализаторов для процессов парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль владеют 6 стран: США, Германия, Китай, Япония, Франция и Индия, причем более половины мировых производств принадлежат только одному концерну (BASF, Германия). Очередной завод по производству глиоксаля мощностью 28 тыс. тонн в год в начале 2007 года запущен в Китае. В России производство глиоксаля отсутствует.

Зарубежные производители глиоксаля в качестве катализатора применяют массивные медь и серебро с различными промотирующими добавками. Выход глиоксаля достигает 65 % относительно прореагировавшего этиленгликоля. На сегодняшний день, российская наука накопила достаточную базу, чтобы создавать каталитические системы нового поколения, которые значительно превосходят используемые зарубежные аналоги.

### **Характеристика проекта**

В основные задачи проекта входит разработка научно-технического задела в области процессов глубокой переработки нефти и газа. Глиоксаль является важным звеном цепочки: **природный газ → этилен → этиленоксид → этиленгликоль → глиоксаль → более 2000 функциональных материалов.**

Основным объектом исследования настоящего проекта является наноструктурированный катализатор. Предварительные исследования показали возможность получения активной в процессе окисления этиленгликоля каталитической системы, однако, требуется детальное изучение всех функциональных характеристик нового катализатора.

**На первом этапе** выполнения проекта будут оптимизированы химический состав и пористая структура носителя, которая выступает также как активная фаза. Планируется привлечение физико-химических методов исследования, которые обеспечат комплексное решение вопросов синтеза эффективных катализаторов, в соответствии с представлениями о строении активных центров и достижения оптимального распределения активного компонента в структуре носителя.

Важной стадией процесса создания катализатора является его активация, т.е. создание на поверхности активных центров селективного превращения этиленгликоля. **На втором этапе** будут отработаны такие виды активации как: активация СВЧ-излучением, термическая обработка, активация под давлением, другие методы. Будет определена возможность получения катализаторов заданной активностью, селективностью и стабильностью. На этом этапе важно отработать процессы формования, чтобы предотвратить охрупчивание катализатора.

**Третьим этапом** реализации проекта станет работа с использованием опытной установки непрерывного получения глиоксаля, на которой можно оценить активность полученных каталитических систем и подобрать оптимальные условия ведения каталитического процесса – соотношение компонентов реакционной смеси, оптимальный температурный профиль реакции и другие параметры. Также данный комплекс позволит наработать опытные партии глиоксаля, которые будут использованы для внедрения производимой продукции.

Основные этапы выполнения проекта:



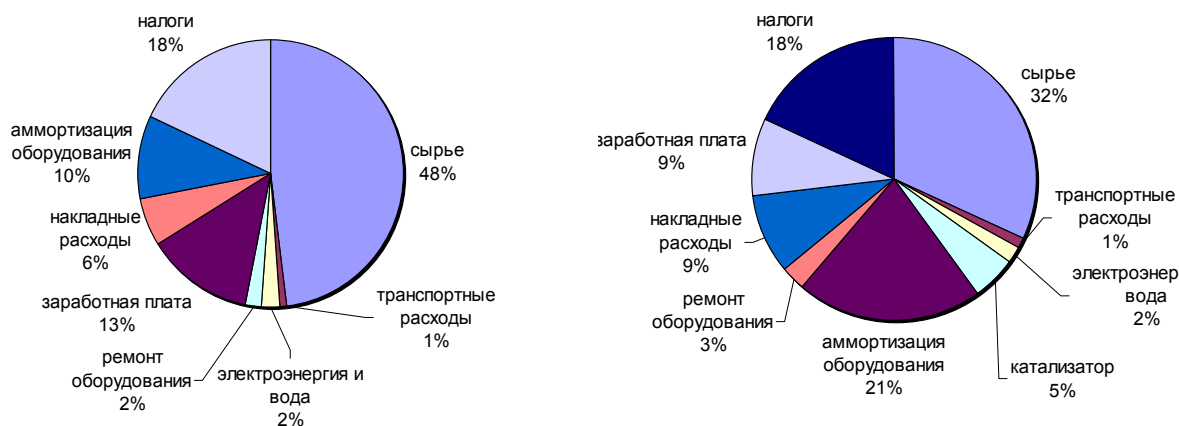
№	Этап	Период	Результаты по этапу
1	Оптимизация химического состава катализатора	6 месяцев	Отработка методик синтеза наноструктурированного катализатора, формования гранул с заданной формой и величиной удельной поверхности
2	Отработка условий активации катализатора	6 месяцев	Исследование воздействий различной природы (СВЧ, температура, давление и др.) на процессы активации поверхности катализатора
3	Проведение каталитических исследований	12 месяцев	Оптимизация процесса синтеза глиоксаля на наноструктурированных катализаторах. Получение технических условий каталитического процесса парофазного окисления этиленгликоля в глиоксаль

### Прогнозируемый результат проекта

В ходе реализации данного проекта будет создана конкурентоспособная технология получения катализатора для получения глиоксаля, обеспечивающая:

- получение активной в процессе парофазного окисления этиленгликоля в глиоксаль каталитической системы, имеющей размеры частиц активного компонента (Cu, Ag и Au) в диапазоне 5 – 30 нм, нанесенного на инертную матрицу оксидной природы;
- получение опытных партий катализатора с заданной формой и удельной поверхностью гранул;
- селективность по глиоксалу не менее 75 % при конверсии исходного сырья не менее 97 % при непрерывном проведении процесса в течение не менее 100 суток;
- производительность по глиоксалу не менее 100 г глиоксаля с 1 г активного компонента в час.

### Составляющие себестоимости катализатора Составляющие себестоимости глиоксаля



Можно ожидать, что при разработке технологии синтеза катализаторов в результате выполнения настоящего проекта будет снижена стоимость глиоксаля относительно

зарубежных аналогов, реализуемых в настоящее время на территории РФ, не менее, чем на 30 %, что обусловит удешевление и повышение качества многих материалов, при изготовлении которых используется глиоксаль.

По предварительным оценкам (инновационно-технологический бизнес-инкубатор ТГУ) себестоимость глиоксаля, полученного с использованием разрабатываемых катализаторов составит 42 тысячи рублей за тонну. Стоимость импортного глиоксаля достигает 110 тысяч рублей за продукт технической чистоты и более 500 тысяч рублей – за глиоксаль фармацевтической чистоты. Удешевление российского глиоксаля ожидается как за счет использования более высокотехнологичного катализатора, так и за счет снижения транспортных расходов и таможенных пошлин.

Разрабатываемые технологии получения катализаторов и производства глиоксаля с их применением должны обеспечить создание в России крупных промышленных производств новой высокотехнологической продукции. Новые каталитические системы должны обладать необходимой активностью для обеспечения выпуска объемов глиоксаля, достаточных для обеспечения независимости от зарубежных поставщиков предприятий оборонной, фармацевтической, легкой и др. отраслей промышленности, использующих глиоксаль.

Согласно оценке, сделанной на анализе данных глобальной сети и поверхностном маркетинговом анализе, годовые объемы потребляемого глиоксаля в России составляют более 50 тыс. тонн, причем это значение увеличивается в год на 10-15 %. Весь глиоксаль в России поставляется из-за рубежа ввиду отсутствия собственного производства. Высокая цена зарубежного продукта, длительный срок поставки и другие причины обуславливают 20-30 %-ную неудовлетворенность в глиоксале отечественного рынка.

С учетом вышесказанного, промышленное внедрение разрабатываемых в проекте катализаторов позволит через 3-4 года производить до 10 тыс. тонн глиоксаля, а через 5-7 лет обеспечить выпуск российского глиоксаля в количестве, полностью удовлетворяющем потребности рынка нашей страны.

В числе наиболее перспективных потребителей глиоксаля в России рассматриваются предприятия военной, нефтегазодобывающей, древесной, кожевенной, пищевой и фармацевтической отраслей. Следует ожидать разработок новых, а также усовершенствование существующих, функциональных глиоксальсодержащих материалов. Приобретенный в результате выполнения проекта опыт в области создания высокоэффективных наноструктурированных катализаторов ляжет в основу следующих разработок.

Предлагаемая разработка позволит РФ занять достойное место на мировом рынке новейших технологий и высокотехнологичных продуктов – катализаторов для процессов глубокой переработки нефти и газа.

## **РАЗРАБОТКА НАНОФИЛЬТРАЦИОННЫХ УСТАНОВОК И МЕМБРАН НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ И НАНОВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Кривошапкин Павел Васильевич  
*Институт химии КомиНЦ УрО РАН*  
167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48  
*e-mail: chemicalpasha@mail.ru*

### **Аннотация**

Предлагается способ получения очищающих установок на основе керамических и композиционных мембран для тонкой фильтрации водных, газовых и биологических сред на основе наночастиц и нановолокон оксида алюминия.

Предполагается, что полученные мембраны будут обладать высокой пористостью, высоко-разделяющей способностью (селективностью), высокой удельной производительностью (проницаемостью), постоянством своих характеристик в процессе эксплуатации, химической стойкостью к разделяющей среде, механической прочностью, простой технологией производства и невысокой стоимостью.

### **Введение**

#### **Актуальность и научная новизна**

Ужесточение требований, предъявляемых к охране окружающей среды, выдвигает в качестве приоритетного направления создание новых систем очистки. В этом плане использование мембранных технологий имеет целый ряд преимуществ, в том числе универсальность процессов, отсутствие дополнительно вводимых реагентов, существенное уменьшение отходов, что облегчает их дальнейшую утилизацию, сравнительную простоту установок, низкие удельные энергозатраты, которые мало зависят от мощности установки. Создание, соответствующих новым требованиям, фильтрационных мембран требует формирование новых подходов и материалов, обладающих оригинальными свойствами.

Мембранные процессы фильтрации и, в частности, ультрафильтрация и микрофильтрация являются сепарационными процессами, которые протекают под давлением с использованием пористых полимерных или неорганических материалов. Эти процессы за

последние 30 лет нашли широкое применение в различных отраслях промышленности для очистки или концентрирования жидких сред.

Несмотря на то, что современные нанофильтрационные мембраны являются необходимым «атрибутом» любой схемы подготовки высококачественной питьевой воды, современные мембраны во многих случаях не могут обеспечить требуемое качество воды. В ряде случаев используется доочистка фильтрата после мембранных установок. Как известно, селективные свойства современных нанофильтрационных мембран зависят как от состава исходной воды, так и от условий эксплуатации мембран. Более того, селективность нанофильтрационных мембран связана с их электроповерхностными свойствами. Возможности управления составом очищенной воды представляют большой интерес для специалистов, работающих в области разработки систем питьевого водоснабжения. Современные нанофильтрационные мембраны в разной степени задерживают различные ионы, содержащиеся в природных водах. Например, ионы кальция и магния задерживаются на 70–90%, хлориды на 50–70%, бикарбонаты на 40–60%. Однако, зачастую, данные мембраны очищая воду от механических примесей не обеспечивают очистку от микроорганизмов, вирусов и бактерий.

Керамические мембраны, создаваемые обычно на основе оксидов, нитридов и карбидов ряда металлов, предназначались для микро- и ультрафильтрации различных жидкостей, агрессивных по своей природе или требующих для осуществления эффективных процессов разделения их нагрева до температур свыше 100°C, где полимерные (органические) мембраны теряют свои свойства или разрушаются. Кроме высокой температурной стабильности существует еще целый ряд характерных для керамических мембран свойств, которые позволяют выделить их в отдельное направление коммерческой и научно-технической деятельности, получившее за рубежом название “бизнес керамических мембран”.

Среди таких свойств следует в первую очередь отметить:

- механическую стабильность;
- стойкость к химическому и микробиологическому воздействию;
- стабильность создаваемых структурных пор и возможность активного управления ими в процессе производства мембран;
- возможность использования обратных потоков через мембрану;
- высокую пропускную способность мембран;
- большой срок службы.

За счет перечисленных преимуществ использование керамических мембран по сравнению с полимерными мембранами позволяет снизить эксплуатационные расходы (в

основном, за счет большего срока службы), уменьшить габариты и вес фильтровальной установки, что также несколько снижает величину капитальных затрат.

Объем продаж керамических мембран в 1998 г. составил 32 млн. дол., в 2003 г. – 40 млн. дол. В 2001 г. эксперты предсказывали бурный рост объемов продаж неорганических мембран в 2000-е годы. Ожидалось, что объем продаж должен был составить около 450 млн. дол. Однако этого не произошло, что было обусловлено высокой стоимостью керамических мембран, превышавшей в 3–5 раз стоимость полимерных мембран (для керамических мембран цены составляли – 1800–2500 дол. за 1 м<sup>2</sup> поверхности мембраны). Последующие оценки были более скромные. Предсказывают, что объем продаж неорганических мембран в 2003 г. составит 228 млн. дол. при доле керамических мембран 70%. В России в настоящее время существуют небольшие производства (300–500 м<sup>2</sup>/год) конкурентоспособных по качеству неорганических мембран, например, ООО “НПО “Керамикфильтр” (г. Москва, трубчатые керамические мембраны) и ГУП НПЦ “Ультрам” (г. Москва, листовые металлокерамические мембраны), ОПМН производства «Владипор» (г. Владимир) и др.

Основой технологии получения мембран являются результаты фундаментальных исследований в области химии и физики дисперсных систем, в частности, коллоидной химии. Золь-гель способ, основанный на фундаментальных закономерностях формирования коллоидных систем, является одним из способов получения наноразмерных частиц, как структурных элементов наномембран. Данный подход позволяет не только получать частицы в пределах от единиц до десятков нм, но и регулировать их размеры и электрохимические свойства поверхности.

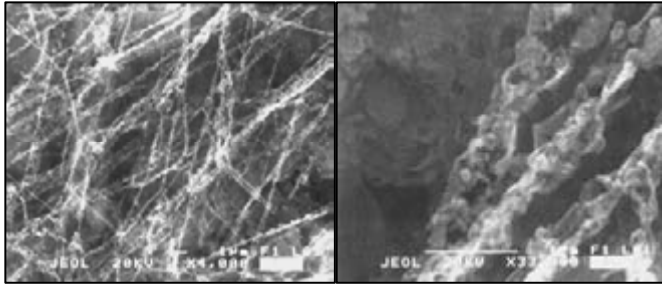
### **Характеристика проекта**

#### **Научный задел:**

1. Разработаны методики получения золь гидратированного оксида алюминия с размерами частиц 5-10 нм.

2. Разработаны способы синтеза наноразмерных (5-10 нм) частиц оксида алюминия в органо-неорганических матрицах, что позволяет длительное (до 2-3 лет) хранение частиц без изменения исходных размеров. Разработка предназначена для технологий получения наноматериалов различного назначения.

3. Разработан способ получения алюмооксидного нановолокна, диаметр 50-100 нм, Первичные волокна формируются в системе «наночастицы оксида алюминия - органическая матрица» в результате процесса ее самоорганизации. Размеры первичного волокна 2-5 мкм, длина 2-5 см. Нановолокна - получают обжигом первичного волокна. Данный способ не требует сложного технологического оборудования на стадии формирования волокон и последующей высокотемпературной обработки.



*Микрофотографии нановолокна алюмооксидного состава (СЭМ)*

4. Предложены способы внедрения наночастиц и нановолокон оксида алюминия в различные полимерные матрицы, что приводит к улучшению их механических, физических и физико-химических характеристик.

5. Получены первые образцы керамических мембран на основе наночастиц оксида алюминия.

**Предполагаемая технологическая схема проекта:**

1. Разработка способа получения нанофильтрационных мембран с использованием подложки на основе наночастиц оксида алюминия, нановолокон оксида алюминия и совместного присутствия наночастиц и нановолокон оксида алюминия.

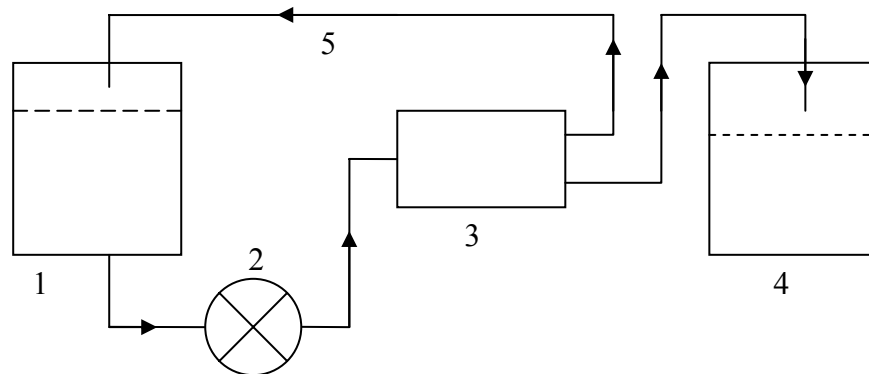
2. Разработка способа получения нанофильтрационных мембран без использования подложки на основе наночастиц оксида алюминия, нановолокон оксида алюминия и совместного присутствия наночастиц и нановолокон оксида алюминия.

3. Разработка способа получения нанофильтрационных мембран на основе наночастиц и нановолокон оксида алюминия, содержащих различные неорганические добавки.

4. Разработка способа получения нанофильтрационных мембран на основе наночастиц и нановолокон оксида алюминия, содержащих различные органические и полимерные добавки.

5. Разработка мембранного аппарата (фильтрационная система состоящая из комбинации наномембран).

6. Разработка нанофильтрационной установки (см. схему).



*Схема нанофильтрационной установки. 1 – исходная вода, 2 – насос, 3 – нанофильтрационный мембранный аппарат, 4 – фильтр, 5 – концентрат*

7. Проведение тестов и испытаний. Установление оптимальных условий фильтрования питьевых вод.

8. Проведение тестов и испытаний биофильтрации.

### **Основные публикации**

1. Кривошапкин П. В., Дудкин Б. Н., Лукша В. Г. Синтез наночастиц оксида алюминия в аммиачно-формальдегидной водной среде // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. – 68. – №1. - С.46 – 50.

2. Кривошапкин П.В., Дудкин Б.Н., Мельничук С.В. Использование золь-гель систем в получении керамического волокна оксидного состава // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – №1. - С. 7 – 12.

3. Кривошапкин П.В., Дудкин Б.Н., Кривошапкина Е.Ф. Влияние наночастиц оксида алюминия на свойства карбамидоформальдегидной смолы // Журнал прикладной химии. - 2006. - №9. - С.1538 - 1541.

4. Кривошапкин П.В., Дудкин Б.Н., Получение нано и субмикроразмерных алюмооксидных волокон в процессе дегидратации геля гибридного состава // Коллоидный журнал. – 2008. –Т.70. – №1. – С.26 – 31.

5. Кривошапкин П.В., Дудкин Б.Н., Зайнуллин Г.Г., Кривошапкина Е.Ф., Рязанов М.А. Влияние наночастиц и нановолокон оксида алюминия на свойства эпоксидных композиций // Физика и химия стекла. – 2008. – Т.34. – №2. – С. 187 – 191.

### **Приборная база**

Рентгеновский микроанализатор JSM-6400 фирмы JEOL, электронные микроскопы (ARIS 2200) и (ARIS 3500) фирмы “BURLEIGH”, комплекс спектроскопических методов, включая ИК спектрометр MIR 8000 (Фурье преобразованием) фирмы “ORIEL“, дериватограф марки «Q – 1500D, седиграф марки «Analisette-20» фирмы «FRITTSCH», рентгеновский дифрактометр «ДРОН-3.0 М», иономеры типа ЭВ-74 и И-500, высокотемпературные (до 2000 К) печи, необходимая вычислительная техника, приборы для проведения механических испытаний материалов.

### **Сроки реализации проекта**

2,5-3 года – подготовка, разработка и получение новых мембран на основе наночастиц и нановолокон оксида алюминия;

2 года – проведение тестов и испытаний, устранение недостатков и ошибок;

1-2 года создание коммерческого образца, выход на рынок.

# ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЙ ОТКЛИК УГЛЕРОДА ЛУКОВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ В ИНФРАКРАСНОМ, ВИДИМОМ, УЛЬТРАФИОЛЕТОВОМ ДИАПАЗОНЕ ДЛИН ВОЛН И СОЗДАНИЕ ПРОТОТИПА ДЕТЕКТОРА

Мосеенков Сергей Иванович

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН*  
630090, Новосибирск, Пр. академика Лаврентьева, 5  
*e-mail: moseenkov@catalysis.ru*

## **Аннотация**

Основной целью проекта является исследование электромагнитного отклика углерода луковичной структуры (УЛС), представляющего собой соединение углерод, образованное вложенными друг в друга фуллереноподобными сферами, в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой областях. В данном проекте УЛС будет синтезирован из наноалмаза путем высокотемпературного отжига в вакууме. Планируется исследование влияния параметров получаемого УЛС (соотношение  $sp^2/sp^3$  фазы, количества дефектов оболочек, размер получаемых агрегатов) на такие свойства, как отражение и поглощение электромагнитного излучения в этих областях длин волн. Так же планируется создание действующего прототипа детектора, работающего в этих областях длин волн.

## **Введение**

В последние годы наблюдается повышенный интерес к нанотехнологиям. Объектом нанотехнологий являются наноструктурные материалы. Углеродные наноструктуры занимают особое место в ряду наноструктурных материалов. Это связано с открытием в конце прошлого века новых форм углерода с нанометровыми размерами их отдельных фрагментов – фуллеренов, нанотрубок и нанолуковиц. В связи с этим особый интерес вызывают исследования, направленные на получение, теоретическое и экспериментальное изучение физико-химических характеристик и определение путей наиболее эффективного практического использования углеродных наноструктур. В данном проекте предполагается, что углерод луковичной структуры (нанолуковицы), будет получен графитизацией наноалмазов [1]. В настоящее время разработаны технологии, которые позволяют получать наноалмазы в количестве десятков тонн в год, что делает их достаточно доступным материалом [2,3,4,5,6]. Варьируя условия синтеза можно получать  $sp^2/sp^3$  композиты с

---

<sup>1</sup> Vladimir L. Kuznetsov, Andrey L. Chuvilin, Yuri V. Butenko, Igor Yu. Mal'kov, Vladimir M. Titov, Onion-like carbon from ultra-disperse diamond, Chemical Physics Letters, Volume 222, Issue 4, 20 May 1994, Pages 343-348

<sup>2</sup> V.V.Danilenko, Ultra nanocrystalline diamond / O.A.Shenderova, D.M.Gruen – M.:William Andrew Publishing, 2006. – 600 p.



различным содержанием алмазной фазы, а также с различной концентрацией дефектов графитных оболочек, за счет чего изменятся проводимость, что отражается на взаимодействии электромагнитных волн с данным материалом. Еще одним важным параметром, за счет которого можно влиять на электрофизические свойства получаемого материала, является размер агрегата получаемых нанолуковиц. Интерес к таким работам обусловлен, с одной стороны, фундаментальными исследованиями, а с другой стороны – перспективами прикладного использования таких объектов. Особый интерес вызывает исследование возможности применения получаемого материала в качестве чувствительного элемента детекторов в инфракрасном и видимом диапазонах, так как это открывает большие возможности для создания новых устройств этого типа с улучшенными характеристиками.

### **Характеристики проекта**

**Цель проекта:** получение материала для поглощения электромагнитного излучения в инфракрасном и видимом диапазонах длин волн.

### **Получение материала**

В рамках данного проекта предполагается синтез УЛС и различных  $sp^2/sp^3$  композитов углерода согласно схеме, представленной на рис. 1. При этом, варьируя температуру и продолжительность термической обработки, предполагается влиять на соотношение  $sp^2/sp^3$  углерода, а так же на количество дефектов в оболочках УЛС. Используя исходные образцы с различным распределением по размерам первичных агрегатов, можно влиять на размер агрегатов УЛС, получаемых в процессе отжига, однако на данный момент мало данных о взаимосвязи размеров агрегатов УЛС с размерами исходных наноалмазов.

### **Методы охарактеризования полученного материала**

Полученные предполагается охарактеризовать методами просвечивающей электронной микроскопии и фотон-корреляционной спектроскопии для выяснения структуры полученных образцов и распределения по размерам агрегатов полученных УЛС.

### **Научный задел**

В нашей группе проводятся исследования по исследованию электромагнитного отклика для материалов на основе УЛС и его композитов в широкой области частот [<sup>7</sup>, <sup>8</sup>, <sup>9</sup>, <sup>10</sup>]

---

<sup>3</sup> V.Yu.Dolmatov, Ultra nanocrystalline diamond / O.A.Shenderova, D.M.Gruen – M.:William Andrew Publishing, 2006. – 600 p.

<sup>4</sup> A.Ya.Vul', Ultra nanocrystalline diamond / O.A.Shenderova, D.M.Gruen – M.:William Andrew Publishing, 2006. – 600 p.

<sup>5</sup> В.В.Даниленко, Синтез и спекание алмазов взрывом; - М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.

<sup>6</sup> В.Ю.Долматов, Ультрадисперсные алмазы детонационного взрыва, - М.:СПбГПУ, 2003. – 344 с.

<sup>7</sup> O. Shenderova, V. Grishko, G. Cunningham, S. Moseenkov, G. McGuire, V. Kuznetsov, Onion-like carbon for terahertz electromagnetic shielding, Diamond and Related Materials, Volume 17, Issues 4-5, April-May 2008, Pages 462-466

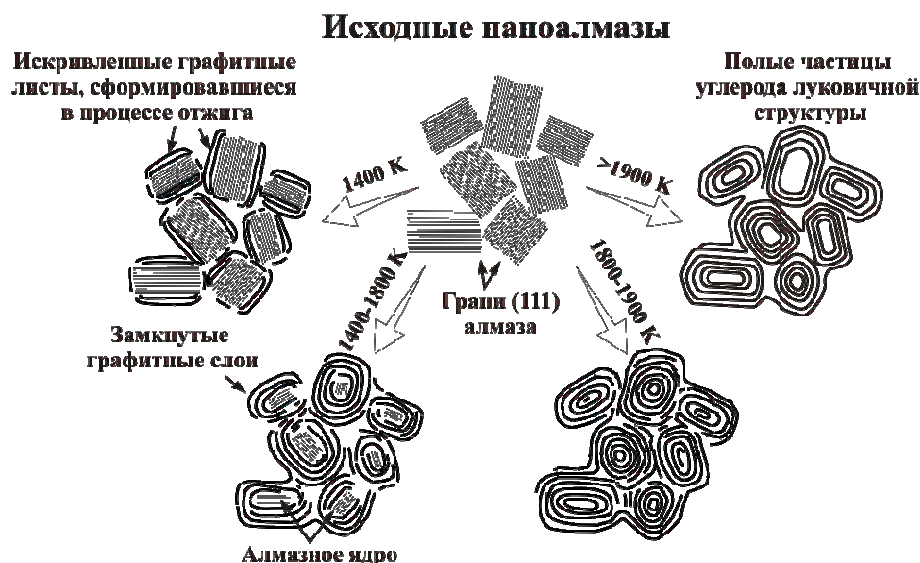


Рис. 1. Схема получения УЛС и различных  $sp^2/sp^3$  композитов из исходных НА путем изменения температуры графитизации. При температуре отжига ниже 1400 К образуются частицы НА, покрытые графеновыми чешуйками; при температуре 1400-1800 К – частицы состоящие из нескольких дефектных графеновых оболочек с алмазными ядрами внутри; при температурах отжига 1800-1900 К образуются частицы УЛС, не содержащие алмазной фазы; при температурах выше 1900 К – полые частицы УЛС полиэдрической формы.

Предварительные эксперименты по определению коэффициентов отражения УЛС в видимом и ультрафиолетовом диапазонах методом электронной спектроскопии диффузного отражения, представлены на рис. 2.

Полученные данные показывают, что в видимом и УФ диапазонах УЛС поглощает электромагнитное излучение (ЭМИ) намного эффективнее, чем графит АФ. Таким образом, при использовании УЛС в качестве материала чувствительного элемента датчика, работающего в этих диапазонах, можно ожидать практически полное поглощение целевого сигнала с минимальным коэффициентом его отражения. Для более полного понимания механизма поглощения ЭМИ, а так же возможности влиять на это свойство, необходимо дальнейшее более подробное изучение влияния различных параметров УЛС на коэффициент отражения в видимом и УФ диапазонах длин волн.

<sup>8</sup> E. Koudoumas, O. Kokkinaki, M. Konstantaki, S. Couris, S. Korovin, P. Detkov, V. Kuznetsov, S. Pimenov, V. Pustovoi, Onion-like carbon and diamond nanoparticles for optical limiting, Chemical Physics Letters, Volume 357, Issues 5-6, 17 May 2002, Pages 336-340

<sup>9</sup> V. L. Kuznetsov, Yu. V. Butenko, A. L. Chuvilin, A. I. Romanenko, A. V. Okotrub, Electrical resistivity of graphitized ultra-disperse diamond and onion-like carbon Chemical Physics Letters, Volume 336, Issues 5-6, 23 March 2001, Pages 397-404

<sup>10</sup> O. Shenderova, T. Tyler, G. Cunningham, M. Ray, J. Walsh, M. Casulli, S. Hens, G. McGuire, V. Kuznetsov, S. Lipa, Nanodiamond and onion-like carbon polymer nanocomposites, Diamond and Related Materials, Volume 16, Issues 4-7, April-July 2007, Pages 1213-1217

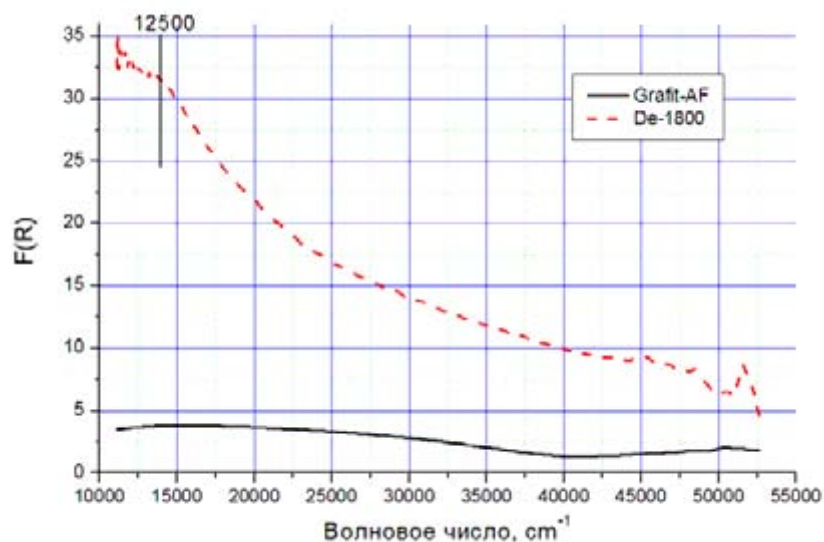


Рис. 2. Электронные спектры диффузного отражения образца УЛС, полученного при температуре 1800К и образца природного графита.  $F(R)$  – функция Кубелка-Мунка, рассчитанная как  $F(R)=(1-R)^2/2R$ , где  $R$  - коэффициент отражения. Доля отраженной энергии для графита значительно выше, чем для образца УЛС.

При использовании данного материала в качестве чувствительного элемента детектора важно уменьшить потери преобразования ЭМИ в электрический отклик детектора. Наиболее эффективный способ – непосредственное преобразование ЭМИ в электрический сигнал. Имеющиеся первичные данные о температурной зависимости проводимости получаемого методом термического отжига в вакууме УЛС, свидетельствуют о ярко выраженной температурной зависимости проводимости порошка УЛС при температурах порядка 70-80 К (рис. 3).

Первичные данные показывают наличие в образце УЛС одномерной прыжковой проводимости, а так же возможность использования УЛС для непосредственного преобразования ЭМИ в электрический отклик детектора.

При сочетании температурной зависимости проводимости УЛС с минимальными коэффициентами отражения в инфракрасном, видимом и УФ диапазонах, создаются предпосылки для создания действующего прототип детектора, работающего в этих диапазонах. Однако требуется более детальное изучение и оптимизация таких параметров УЛС, как влияния температуры отжига, количества дефектов оболочек и размера агрегатов УЛС.

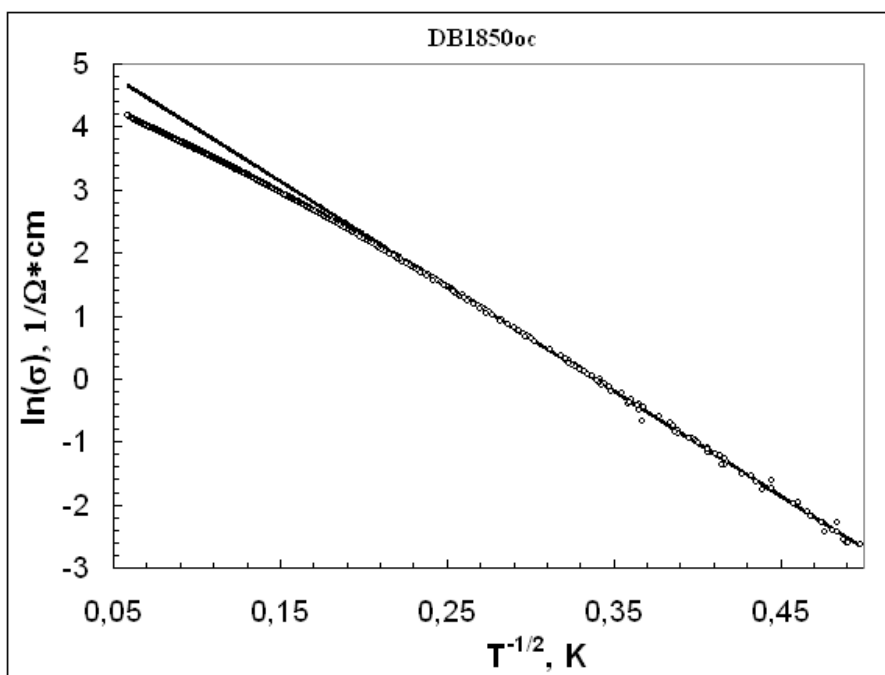


Рис. 3. Температурная зависимость логарифма электропроводности  $\ln(\sigma)$  от температуры в степени  $-1/2 T^{-1/2}$ , для образца УЛС, полученного при температуре графитизации 1850К, измеренная в атмосфере гелия.

#### Прогнозируемый результат проекта

В ходе выполнения проекта будут получены следующие результаты:

- 1) Будут получены данные о влиянии параметров УЛС, таких как температура отжига, количество дефектов оболочек, размер агрегатов УЛС, на отражающие и поглощающие свойства УЛС в инфракрасном, видимом и УФ диапазонах длин волн. Оптимизация процесса синтеза УЛС для получения оптимального соотношения отражение/поглощение в этом диапазоне длин волн.
- 2) Будут исследованы электронно-транспортные свойства УЛС, полученных при различных температурах отжига, с целью выявить оптимальные условия синтеза УЛС (с учетом отражающих и поглощающих свойств) для использования в качестве чувствительного материала детектора.
- 3) Будет создан действующий прототип детектора с использованием УЛС в качестве чувствительного материала детектора, и работающего в инфракрасном, видимом и УФ диапазонах длин волн и оценена его эффективность.

# ЭКСТРАКЦИЯ РЕДКИХ МЕТАЛЛОВ ИЗ КАРЬЕРНЫХ ВОД ОТРАБОТАННЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ АЦИЛИРОВАННЫМИ ПОЛИЭТИЛЕН ПОЛИАМИНАМИ

Никонов Антон Олегович

*Институт органической химии Уфимского научного центра РАН,*

*Российская Федерация, 450054 Уфа, просп. Октября, 71*

*E-mail: aoniko@bk.ru*

## **Аннотация**

Проект представляет из себя разработку и внедрение технологической схемы по извлечению редких металлов (на примере индия и галлия) из карьерных и подотвальных вод отработанных месторождений металлических руд (на примере отработанного месторождения Куль-Юрт-Тау, Республика Башкортостан) путем экстракции этих металлов ацилированными полиэтиленполиаминами, являющимися побочными продуктами получения имидозалинов, производимых Стерлитамакским Закрытым акционерным обществом «КАУСТИК», Республика Башкортостан. Проект затрагивает как острые экологические проблемы, так и проблемы использования находящейся в небольшом промышленном применении продукции, а также проблемы получения ценных продуктов – редких металлов, – путем их извлечения из карьерных и подотвальных вод отработанных рудных месторождений.

## **Введение**

Отработанные карьеры месторождений полиметаллических руд очень скоро становятся мощными источниками загрязнения окружающей среды ионами тяжелых металлов. Скорость окисления сульфидных минералов, под воздействием атмосферных факторов, со временем возрастает, что приводит к образованию большого количества минерализованных металлосодержащих сточных вод. Этот процесс хорошо виден при изучении подотвальных вод месторождения Куль-Юрт-Тау.

Месторождение Куль-Юрт-Тау расположено в 5 км к северу от г. Баймака Республики Башкортостан на склоне возвышенности. Открыто в 1914 г. разведочными работами Южно-Уральского Акционерного общества.

После прекращения работ на месторождении, под влиянием атмосферных осадков, и в следствии смешения отвальных пород и хвостов обогащения перколяционной фабрики начался процесс окисления пирита с образованием водорастворимых солей тяжелых

металлов и свободной серной кислоты. Процесс этот может продолжаться очень долго, увеличивая зону поражения местности и бассейна местной реки Таналык.

На основании предварительных исследований установлено, что основными загрязняющими компонентами подотвальных вод являются – железо, марганец, сульфат ион а также свинец, кадмий, ртуть, мышьяк, висмут. Так же исследования показали наличие в подотвальных водах ионов редких металлов, в частности галлия (0,003 г/л). Эти стоки имеют высокую кислотность  $pH=0-1$  что говорит о присутствии свободной серной кислоты.

Изучение состава почвенного покрова на территории шириной 400 м на северо-восток от границы отвалов показало высокое содержание минералов железа техногенного происхождения которые образовались вследствие окисления сульфатов железа (II) до железа (III) и гидролиза последних, при этом происходит сорбция ионов тяжелых металлов. Высокая проницаемость верхнего слоя почвы позволяют предположить, что основной объем кислых сточных вод вместе грунтовыми водами поступает в реку Таналык.

Институтом геологии УНЦ РАН и Сибайским филиалом Академии Наук Республики Башкортостан ведется разработка технологических схем по очистке подотвальных вод указанного карьера от ионов цветных металлов (в частности меди и цинка). Однако эти схемы не предусматривают извлечение микрокомпонентных примесей из этих вод, в частности редких металлов.

Работа, проводимая в Институте органической химии УНЦ РАН, имеет своей целью изучение процесса экстракции редких металлов (в частности индия и галлия) бис-ацилированными полиэтиленполиаминами, которые, как показали предварительные опыты, проявляют очень хорошие экстракционные свойства по отношению к ионам редких металлов; а также разработку и внедрение технологической схемы экстракции редких металлов (индия и галлия) из подотвальных и карьерных вод отработанных месторождений (в частности месторождения Куль-Юрт-Тау).

Ацилированные полиэтиленполиамины в значительных количествах образуются при синтезе имидозалинов в качестве побочных продуктов. Имидозалины находят широкое промышленное применение, они являются основой для получения катиоактивных и амфолитных ПАВ, их производство достаточно значительно. Ацилированные полиэтиленполиамины напротив, находят небольшое промышленное применение и довольно дешевы. Производство алкилзамещенных имидазолинов существует в Республике Башкортостан у Стерлитамакского закрытого акционерного общества "Каустик".

Таким образом, при решении актуальной экологической проблемы происходит решение не менее важной проблемы по добыче ценных редких металлов. В данном случае предполагается добыча ценных компонентов из искусственно созданных человеком

техногенных месторождений. Деятельность человека в случае добычи полезных ископаемых привела к нарушению естественных потоков веществ, их накоплению (созданию искусственного окислительного геохимического барьера), и созданию новых, неестественных потоков миграции веществ, то есть загрязнению окружающей природной среды. И возможно не только остановить эти миграционные потоки веществ, предотвратив тем самым загрязнение, но и извлечь из этих потоков ценные продукты, сконцентрированные в них.

### **Характеристики проекта**

На месте выхода подотвальных вод оборудуется гидроизолированный сборник в виде бассейна прямоугольной формы емкостью 200-500м<sup>3</sup>. Из сборника кислые воды насосом подаются в технологический модуль, где происходит еще большее их закисление соляной кислотой до оптимальной кислотности, и из этих вод производится экстракция ценных редких металлов путем многократного использования экстрагента и концентрирования редких металлов. Затем происходит первичная очистка вод от растворенных металлов следующими методами: селективной сорбцией на блоке электроактивных фильтров (концентрат, содержащий свинец, ртуть, мышьяк, кадмий), электрокоагуляцией, окислением фотоиницированным озоном с последующим выделением осадков на гидроциклоне и фильтре (смесь окислов железа и марганца). После первичной очистки вода поступает на нейтрализацию в бетонные желоба заполненные щебенкой из мраморизированных известняков где происходит нейтрализация свободной серной кислоты и более полная очистка от ионов металлов за счет образования нерастворимых в воде карбонатов и гидрокарбонатов металлов, которые скапливаются в специально оборудованных приемках и откачиваются на фильтрование. После узла гидрокарбонатной очистки вода подается на биоплато, засаженное высшими водными растениями, где происходит тонкая доочистка позволяющая производить сброс в открытые водоемы.

Подобная установка не требует больших капитальных затрат при строительстве, производительность ее может быть увеличена простым масштабированием а технологическая схема позволяет работать и замкнутом режиме без слива воды в открытые водоемы (в этом случае очищенные воды направляются на орошение отвалов).

Предлагаемая технология не предполагает применение реагентов, металлы выделяются в виде компактных продуктов - оксидов, гидроокисей и карбонатов, которые легко упаковываются для перевозки на специализированные предприятия для дальнейшей переработки.

Экстракционная установка по извлечению редких металлов предполагает многоразовое использование экстрагента с целью концентрирования этих металлов для дальнейшей их рекстракции при подобранных оптимальных условиях.

#### **Прогнозируемый результат проекта**

Цены на галлий с чистотой 99,99% в России составляют на 05.2008 порядка 530-550 долл. за кг; на индий в Европе – 640-670 долл. за кг.

При содержании галлия в карьерной воде 0,003 г/л возможный экономический эффект при минимальной производительности составит:

По оценкам величина стока вод из карьера по поверхности и с подземными водами составляет 1 м<sup>3</sup>/час. При сохранении существующего уровня оттока карьерных вод количество извлеченного галлия в год при непрерывной работе установки составит:  $0,003 \cdot 1000 \cdot 24 \cdot 365 / 1000 = 26,28$  кг.

Что составит около 14 тыс. долл. в год при цене галлия 540 долл. за кг. Если же увеличить скорость обработки карьерных вод (что будет являться естественным следствием внедрения технологической схемы по обработке карьерных вод) это даст гораздо большие количества конечного продукта (галлия) и большой экономический эффект.

При производительности обработки в 200 м<sup>3</sup>/сут экономический эффект по галлию составит 118 тыс. долл. в год.

К сожалению, на данном этапе нет сведений по содержанию индия в карьерных водах указанном месторождении, поэтому расчет экономического эффекта от добычи индия пока не представляется возможным.

По оценке производителей галлия, в 2008 году средний уровень цен на галлий удержится на высоком уровне благодаря спросу со стороны производителей автомобилей с гибридными двигателями и светодиодов. Также среди крупных сфер потребления галлия, где, по-видимому, наблюдается наибольший рост спроса, выделяется рынок микроволновых элементов, особенно для мобильных телефонов.



## КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ОТ ВЫБРОСОВ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ

Русских Ольга Владимировна, Корнев Михаил Юрьевич  
*Уральский государственный университет им. А.М.Горького*  
620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51  
e-mail: *Monstric1983@mail.ru*

**Цель проекта:** разработка эффективных катализаторов глубокого окисления токсичных веществ в выбросах промышленных и транспортных источников. Снижение загрязнения атмосферы органическими веществами, сажей, оксидом углерода, оксидами азота и пр. **Актуальность работы, характеристика аналогов:** разрабатываемые катализаторы обеспечат улучшение экологической ситуации, особенно в условиях градопромышленных агломераций. Аналогами являются катализаторы, содержащие металлы платиновой группы. **Методы исследования:** разработка оптимальных составов катализаторов, создание технологии изготовления катализаторов, в т.ч. нанесенных на носители, обеспечивающие хорошую фильтрацию газов и невысокое газодинамическое сопротивление потоку, например, на высокопористые ячеистые материалы. Экологически безопасный синтез методом пиролиза полимерно-солевых композиций. Рентгенографический, химический анализ состава катализаторов. Гравиметрические методы анализа каталитической активности с точки зрения окисления твердых веществ, анализ активности при окислении газообразных веществ с использованием проточных и проточно-циркуляционных реакторов и электронного газоанализатора. Аттестация полученных образцов по удельной поверхности, размеру частиц катализатора и пр. **Ожидаемые (полученные) результаты:** будут разработаны наноструктурированные катализаторы, не содержащие металлы платиновой группы, обладающие высокой активностью, устойчивостью в условиях эксплуатации, легко адаптируемые в зависимости от реального спектра токсичных веществ в газах, большим сроком службы, достаточно дешевые для массового использования, пригодные для регенерации и безотходной утилизации. **Экономическая эффективность:** освоение выпуска нового вида продукции для защиты атмосферы от токсичных выбросов: катализаторов, в т.ч. нанесенных, и термокаталитических устройств. План коммерциализации полученных результатов: разработку планируется защитить патентом, провести испытания катализаторов, их сертификацию, наладить выпуск нового вида продукции. Широкое внедрение новых катализаторов в промышленности.

Функционирование большинства отраслей промышленности немыслимо без использования каталитических процессов. При этом ключевую роль играет комплексная разработка прогрессивных технологий получения и использования высокоэффективных наноструктурированных катализаторов нового поколения, как одна из предпосылок устойчивого развития экономики. Промышленный регион не может успешно развиваться без решения проблем защиты окружающей среды от выбросов токсичных веществ. Важнейшую роль в этой области также играют процессы термокаталитической нейтрализации отходящих газов в промышленности, теплоэнергетике, на транспорте. К веществам, которые необходимо обезвреживать, относятся угарный газ CO, углеводороды, включая алифатические, ароматические, в т.ч. канцерогенные, а также другие органические соединения, сажа, оксиды азота.

Задачи проекта охватывают ряд приоритетных направлений развития науки, технологий и техники и критические технологии, такие как «Альтернативные источники тепловой и электрической энергии»; «Технологии получения особо чистых веществ и материалов с заданными свойствами для различных областей применения»; «Новые композиционные материалы»; «Функциональные порошковые материалы»; «Развитие nanoиндустрии»; «Каталитические системы и технологии»; «Энергосберегающие технологии».

Новизна предлагаемых подходов к решению поставленных задач на мировом уровне, определяющая преимущества ожидаемых результатов состоит в частности в следующих моментах. В качестве носителей катализаторов планируется использовать высокопористые ячеистые материалы (ВПЯМ), которые обладают низким сопротивлением газовым потокам, обеспечивая одновременно хороший контакт катализатора с ними. Имеется возможность модифицирования ВПЯМ с точки зрения химического состава для придания носителям заданных свойств, использования промежуточных слоев между носителем и каталитическим покрытием, а также выбора размера открытых пор и каналов.

В качестве одного из основных методов синтеза катализаторов планируется использовать оригинальную методику пиролиза полимерно-солевых композиций (ПСК). ПСК включают термически разлагающиеся соли и неионогенные полимеры. Методика представляется наиболее перспективной для достижения поставленных целей. Она дает возможность получения частиц заданного размера, начиная с нескольких нанометров, нужного химического и фазового состава. Сочетание вышеназванных носителей и метода получения катализаторов обеспечивает хорошую адгезию каталитического слоя, возможность управления каталитическими свойствами системы за счет целенаправленного химического взаимодействия между носителем и катализатором, наличие промотирующих

эффектов. Поверхность ВПЯМ и промежуточных слоев дает возможность управлять ориентацией кристаллитов катализатора. Метод пиролиза ПСК является гибким и легко перестраиваемым, круг материалов, которые можно получить с его использованием, достаточно широк. Окислительно-восстановительное взаимодействие во время пиролиза, каталитическое действие неорганических ионов позволяют весьма существенно снизить температуру синтеза и уменьшить его длительность за счет нивелирования температуры разложения солей. Метод является высокотехнологичным, т.к. легко поддается механизации и автоматизации. С точки зрения экологии он является практически безотходным, состав композиций для получения катализаторов может быть выбран таким образом, что основными продуктами термического разложения являются нетоксичные вещества: вода, молекулярный азот, углекислый газ. Еще одним существенным моментом новизны является подход, направленный на изучение возможности дополнительного управления процессами синтеза частиц катализаторов под действием электрических и магнитных полей.

В настоящее время разработаны технологии производства высокопористых проницаемых материалов на основе различных металлов и сплавов, термостойких керамик с пористостью 97-90 % с равномерными открытыми ячейками. Диаметры ячеек регулируются в диапазоне 0,7-5,5 мм. При нанесении на термостабильную высокоразвитую открытую поверхность композиционной матрицы с заданным комплексом физико-химических характеристик, распределением и структурой нанопор каталитических композиций, особенно с наноразмерными структурными элементами, могут быть получены высокоэффективные катализаторы для осуществления промышленно значимых каталитических процессов.

Преимуществом каталитических блоков на основе высокопористых проницаемых материалов является то, что вся поверхность каталитического слоя доступна для взаимодействия с молекулами газов. По коэффициенту массообмена ячеистые материалы превосходят сотовые в 5–6 раз. Это преимущество особенно существенно при каталитической очистке газов, при которой в связи с незначительными концентрациями реагирующих веществ каталитические процессы могут протекать в области внешней диффузии. Есть возможность использования магнитных каталитических носителей, сохраняющих магнитные свойства при высоких температурах, в таких системах благодаря магнитно-газо-селективному эффекту движение потока молекул магнитного кислорода строго детерминировано и «привязано» к твердой магнитной матричной поверхности катализатора. Это служит потенциальным энергетическим барьером, препятствующим вовлечению в окислительную реакцию диамагнитных молекул нейтрального азота воздуха, и, таким образом, принципиально исключает вторичный синтез оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ).

Указанный эффект приводит и к активному выталкиванию из микрзоны каталитического окисления конечных продуктов – диамагнитных молекул воды и углекислоты, благодаря чему они не подвергаются вторичному расщеплению.

### **Ожидаемый экономический результат разработки**

В настоящее время рынок сбыта сложнооксидных катализаторов на основе нано- и микроматериалов оценивается в десятки и сотни кубометров в год (в расчете на композицию включающую носитель, например высокопористый ячеистый материал), потребность в термокаталитических устройствах – в десятки штук в год. Количество каталитической композиции, используемой для изготовления одного устройства, зависит от его мощности. Стоимость 1 литра композиции оценивается от 1 до 3 тыс. рублей в зависимости от состава носителя и катализатора. Оценка перспектив и масштабов применимости в дальнейшем планируемых результатов проекта показывает, что реальная потребность в вышеназванных материалах и устройствах будет возрастать не менее чем вдвое каждый год. Имеется возможность создания промышленных технологий регенерации и утилизации катализаторов, что даст дополнительный экономический эффект. Внедрение термокаталитических устройств будет иметь очень большой социально-экономический эффект, связанный с уменьшением загрязнения окружающей среды, улучшением состояния здоровья людей, снижением смертности населения. На территории Свердловской области имеется ряд предприятий, на производственных мощностях которых возможно освоение производства термокаталитических устройств. Освоение новой продукции даст эффект повышения занятости персонала, создаст новые рабочие места. Оценка показывает, что срок окупаемости при организации производства таких устройств не превышает 2-3 лет.

### **Основные потребители результатов разработки**

Потребителями являются промышленные предприятия и отрасли, процесс производства которых сопровождается выбросом в атмосферу отходящих газов и токсических веществ (промышленность, теплоэнергетика, транспортные средства различного назначения).

# АЛКИЛИРОВАНИЕ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ НА ТВЕРДЫХ КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО БЛАГОРОДНЫМ МЕТАЛЛОМ

Смирнова Марина Юрьевна

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090, Новосибирск, Пр. академика Лаврентьева, 5  
e-mail: smirnova@catalysis.ru*

## **Аннотация**

Целью данного проекта является создание процесса алкилирования изобутана бутиленами с применением твердого кислотного катализатора со стабильностью, достаточной для того, чтобы можно было использовать реактор с неподвижным слоем катализатора. Вместо широко известного твердого кислотного катализатора на основе сульфатированного оксида циркония (SZ) предлагается использовать сульфатированный оксид алюминия (SA), что позволит значительно упростить процесс получения сульфатированного катализатора и снизить его стоимость. Поскольку основным недостатком твердых кислотных катализаторов является их низкая стабильность, в состав катализатора обычно вводится гидрирующий компонент (благородный металл). В качестве гидрирующего компонента наиболее часто используется платина, поскольку в ряде работ катализаторы на основе Pt/SZ были признаны наиболее эффективными в изомеризации n-алканов по сравнению с образцами, модифицированными другими благородными металлами, а также никелем и кобальтом. Однако гидрирующая активность платины в реакции алкилирования изобутана бутиленами часто является избыточной. В результате чего помимо «коксовых отложений» на поверхности катализатора в значительной степени гидрируются олефины, входящие в состав сырья, что приводит к низким выходам алкилата. Вместо платины мы предлагаем вводить палладий, использование которого не только более выгодно с экономической точки зрения, но и за счет более низкой гидрирующей активности позволит более селективно гидрировать «коксовые отложения», сохраняя при этом высокие выходы алкилата.

## **Актуальность**

Борьба с загрязнением атмосферы от выхлопных газов растущего парка автотранспорта продолжит оказывать в ближайшем будущем огромное воздействие на характеристики бензина и способы его производства. Постоянное ужесточение экологических норм по содержанию ароматических углеводородов заставляет производителей бензинов непрерывно

совершенствовать производство, заменяя технологические процессы, дающие компоненты автобензинов с высокой концентрацией аренов, на технологии получения высокооктановых продуктов неароматического типа. В связи с этим технология алкилирования изобутана олефинами приобретает все большее значение в производстве моторных топлив и становится по существу одним из стратегических бензиновых процессов. Однако в России в сравнении с США и странами Западной Европы доля риформатов в суммарном фонде бензиновых компонентов по-прежнему высока, при этом доля бензинов каталитического крекинга, изомеризатов и алкилата, являющихся высококачественными компонентами современных экологически чистых автомобильных бензинов, мала (см. табл. 1).

Таблица 1. Структура суммарного бензинового фонда различных стран [1]

Показатели	Россия	США	Западная Европа
Общий объем бензинового фонда, млн. т/год	32	330	130
Компонентный состав, %:			
– бутаны	5,7	7,0	5,0
– риформат	54,1	34,0	48,2
– бензиновые фракции каталитического крекинга	20,0	35,5	27,0
– изомеризат	1,5	5,0	5,0
– алкилат	0,3	11,2	5,0
– оксигенаты	0,2	3,6	2,0
– бензиновые фракции прямой перегонки, гидрокрекинга и гидроочистки	13,3	3,1	7,3
– бензиновые фракции термических процессов	4,9	0,6	0,5
Октановое число: (ОЧИ + ОЧМ)/2	82	89	88

[1] Сборник материалов VI международного форума «Топливо-энергетический комплекс России». – Санкт-Петербург, 2006. – С.71-72

Таким образом, доводка эксплуатационных и экологических свойств автобензинов до уровня требований мировых рынков и новой автотехники - важнейшая задача конкурентоспособности российской нефтепереработки в целом.

В последнее время в связи с ужесточением экономических и экологических требований к промышленным процессам, алкилирование с использованием высококонцентрированных серной и фтористоводородной кислот оказалось в невыгодном положении. Основными недостатками этих процессов помимо токсичности и необходимости утилизации отработанных кислот являются необходимость отделения алкилата от катализатора и высокий удельный расход кислот. Перспективы алкилирования связывают с возможностью использования твердых кислотных катализаторов.

## Содержание проекта и новизна подходов

По сравнению с SZ, который активно исследовался в последние 20 лет и рассматривался как один из основных кандидатов на роль твердого кислотного катализатора для процесса алкилирования, SA считался крайне неперспективным, поскольку в ряде работ было показано, что он обладает более низкой кислотностью и стабильностью. Однако наши исследования показали, что SA может иметь сопоставимое с SZ время жизни. Более того, SA обладает некоторыми уникальными свойствами по сравнению с другими известными сульфатированными системами.

Во-первых, оказывается возможным получать активные образцы SA, содержащие концентрации сульфата, значительно превышающие формальное монослойное покрытие поверхности оксида сульфатом (что оказывается практически невозможным в случае SZ). Более того, образование сульфата алюминия на поверхности образцов SA не вызывает резкого падения их каталитической активности, в то время как образцы SZ при появлении объемных сульфат-содержащих фаз практически полностью теряют активность. Известно, что одним из серьезных недостатков сульфатированных оксидов (циркония, титана и олова) является низкая воспроизводимость их физико-химических и каталитических свойств. Выше перечисленные особенности SA позволят снизить влияние случайных факторов в процессе приготовления катализатора и добиться высокой воспроизводимости его каталитических свойств.

Во-вторых, для приготовления активных образцов на основе SA можно использовать кристаллический оксид алюминия. Образцы остальных сульфатированных оксидов рекомендуют получать из аморфных гидроксидов, поскольку использование кристаллических оксидов ведет к неактивным катализаторам. Данная особенность SA делает возможным использование промышленных гранулированных носителей, что позволит избежать стадии формовки и значительно упростит процесс получения катализатора (в предварительных экспериментах активные образцы SA были получены из мелкосферического оксида алюминия производства ОАО «Катализатор»).

При сравнении каталитической активности образцов SA и SZ различного состава было показано, что более высокая крекирующая активность SZ не обеспечивает его более высокой стабильности. Был сделан вывод, что для проведения алкилирования не обязательно использовать системы с такой высокой кислотностью, как у SZ, целевые продукты алкилирования (триметилпентаны, являющиеся носителями высоких октановых чисел) на котором подвергаются значительному крекингу.

Известно, что протекание целевой реакции в процессе алкилирования сопровождается побочными процессами, такими как крекинг и олигомеризация. Сила кислотных центров

рассматривается в литературе как один из наиболее важных параметров, влияющих на вклад данных процессов в процесс алкилирования. Однако ряд вопросов, касающихся природы активных центров, а также влияния природы кислотных центров на протекание побочных процессов и дезактивацию сульфатированных оксидов до сих пор остаются неясными. Мы полагаем, что сопоставление каталитических и кислотных характеристик SA и SZ (сульфатированных катализаторов, наиболее сильно различающихся по силе кислотных центров и активности в крекинге) позволит установить взаимосвязи между типом реакции с одной стороны и силой и природой кислотного центра с другой. Это позволит подавлять «вредные реакции» и увеличивать вклад целевой реакции алкилирования. В этом направлении также планируются исследования по установлению природы «коксовых отложений» и их концентрации в зависимости от состава и кислотных свойств SA и SZ.

Кроме того, предполагается исследовать тенденции изменения структурных, текстурных, кислотных и каталитических свойств SA при варьировании состава катализатора, а также условий сульфатирования и термообработки сульфатированных образцов. Для этого будет использован широкий набор физических методов (адсорбция азота, рентгенофазовый анализ, термогравиметрический метод, метод ИК-спектроскопии, в том числе ИК адсорбированного пиридина и CO, термопрограммированная десорбция аммиака). Использование совокупности данных методов необходимо для установления природы наноразмерной поверхностной сульфатной фазы, а также влияния объемных кристаллических и аморфных фаз на каталитическую активность SA. На данный момент сделано предположение, что появление каталитической активности у образцов с концентрацией сульфата, равной половине монослоя и выше, связано с формированием поверхностной сульфатной фазы, в то время как катализаторы, содержащие одиночные сульфатные группы, неактивны.

Отдельного внимания заслуживает установление оптимального соотношения между гидрирующей и кислотной функцией SA катализатора. Как уже упоминалось в аннотации, гидрирующая функция должна быть достаточной для удаления коксовых отложений, но недостаточной для гидрирования олефинов в составе сырья. В связи с этим необходимо установить оптимальный размер частиц палладия посредством варьирования концентрации, природы предшественника гидрирующего компонента и способа его нанесения на поверхность оксида алюминия. Дополнительным способом варьирования дисперсности благородного металла является его распределение по зерну сульфатированного катализатора, что до сих пор оказывалось вне пристального внимания исследователей сульфатированных систем.



## Обоснование технологической схемы

Функциональная система предполагаемой установки алкилирования приведена на рисунке 1. Она включает блок подготовки сырья 1, где олефиновое сырье перед подачей в реактор подвергается очистке от серы, диенов и кислородсодержащих соединений, которые являются каталитическими ядами. Очищенное олефиновое сырье смешивается с изобутаном и подается в проточный реактор с неподвижным слоем катализатора, куда подается также циркулирующий изобутан. После выхода из реактора углеводороды поступают в секцию фракционирования 3, где алкилат отделяется от изобутана и сжиженных углеводородов  $C_3$ - $C_4$ . Выбор реактора с неподвижным слоем катализатора связан с отсутствием в нем интенсивного истирания катализатора, которое имеет место в реакторах ИС и в кипящем слое. Циркуляция изобутана является важной частью технологического процесса алкилирования в проточном реакторе, поскольку для достижения приемлемой стабильности катализатора необходимы высокие отношения изобутан/олефин (от 100 до 1000). Хотя использование рецикла ведет к увеличению капитальных затрат, введение его в технологическую схему процесса позволяет избежать адиабатического разогрева реактора. Температурный контроль является очень важным моментом, поскольку повышение температуры вызывает изомеризацию триметилпентанов в диметилгексаны, а также увеличивает крекинг (оба этих процесса приводят к снижению октановых чисел алкилата). Еще одним фактором, значительно увеличивающим стабильность работы катализатора, является гидрирование ненасыщенных углеводородов, блокирующих активные центры катализатора. В связи с этим в технологическую схему процесса необходимо включать циркуляцию водорода через слой катализатора. В данном случае предлагается ввести дополнительный блок, насыщающий свежий изобутан водородом. Следует отметить, что вместо одного проточного реактора можно использовать мульти-трубчатую систему реакторов, что позволит периодически регенировать катализатор без остановки процесса, а также упростит температурный контроль процесса.



Рисунок 1. Функциональная схема установки алкилирования.

Предложенная технологическая схема сочетает в себе низкие капитальные и эксплуатационные затраты, а также включает технологическое оформление, продиктованное условиями, необходимыми для стабильной работы катализатора.

### **Подтверждение экономического эффекта**

Мы уже упоминали о недостатках связанных с использованием жидких кислот в качестве катализаторов алкилирования. Кроме очевидного преимущества, связанного с низкой стоимостью жидких Бренстедовских кислот и их высокой стабильностью, использование данных катализаторов имеет ряд недостатков, которые связаны не только с экологией, но и с высокими расходами на амортизацию оборудования, регенерацию отработанных кислот и охлаждение реакторов. Более высокие температуры (40-80°C), используемые для твердокислотного алкилирования, являются их неоспоримым достоинством по сравнению с алкилированием на жидких кислотах, протекающего в интервале температур 0-40°C (в зависимости от используемого катализатора). Нагрев реакторов до температур, необходимых для проведения твердокислотного алкилирования, может осуществляться обратным теплом, в то время как охлаждение требует специального оборудования.

Чтобы оценить экономическую выгодность процессов алкилирования на твердых кислотных катализатор перед алкилированием на жидких Бренстедовских кислотах, мы приводим данные для процесса «Алкилен», разработанного фирмой UOP. По данным UOP, инвестиции в процессе «Алкилен» на 22% ниже инвестиций в процессе сернокислотного алкилирования равной мощности с регенерацией катализатора на единой площадке. Эксплуатационные затраты на производство алкилата на установке «Алкилен» на 2,64 доллара/баррель ниже, чем на сернокислотной установке. Следует отметить, что технология «Алкилен» включает лифт-реактор и основана на непрерывной регенерации катализатора. При использовании проточного ректора и периодической регенерации катализатора можно ожидать дополнительного снижения капитальных затрат. Следует отметить также экономическую выгодность предложенного нами катализатора алкилирования на основе SA, модифицированного палладием, по сравнению с широко известными катализаторами Pt/SZ. Хотя стоимость катализатора будет во многом зависеть от технологии его получения, затраты на расходные материалы для приготовления предлагаемого в проекте катализатора будут не менее чем в 4 раза ниже затрат на расходные материалы, необходимые для Pt/SZ.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОСТРОЕНИЯ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИ РЕАКЦИОННЫХ СРЕД

Стояновская Ольга Петровна<sup>1,2</sup>, Черных И.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
630090, Новосибирск, Пр. академика Лаврентьева, 5*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет*

<sup>3</sup>*Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН*

*e-mail: stop@catalysis.ru*

Предложена модификация технологии построения модели физико-химических процессов в реагирующей среде. Разработан пакет ChemPAK для оптимизации процесса поиска и адаптации кинетической схемы при построении модели реакционной смеси. Пакет позволяет проводить оценки кинетических схем на базе ряда моделей реакционной смеси, в том числе и с использованием пространственных моделей реакторов; а также эффективно работать над построением модели физико-химических процессов в реакционной среде специалистам по химической кинетике и математическому моделированию.

### **Введение. Актуальность разработки**

В настоящее время математическое моделирование эффективно используется в задачах поддержки принятия решений при разработке и модернизации химических процессов и реакторов [1]. При этом над построением математической и численной модели процесса, ее программной реализацией и оценкой результатов моделирования совместно работают группы специалистов разных областей знания: катализа и химической кинетики, гидро- и газовой динамики, численных методов и программирования. Эффективность взаимодействия этих специалистов определяет затраты времени на разработку продукта, готового к использованию для принятия решений.

К настоящему моменту созданы мощные программные комплексы 3D-моделирования промышленных и лабораторных реакторов (например, коммерческие пакеты Fluent, FloWizard), которые могут эксплуатироваться на однопроцессорных и многопроцессорных ЭВМ. Однако их применение в каждом конкретном случае требует знания кинетической схемы химического процесса, которая включает в себя механизм сложной реакции и значения констант скоростей отдельных стадий.

Технология проведения вычислительного эксперимента по нахождению кинетической схемы представляет собой итерационный процесс, включающий следующие этапы: анализ

экспериментальных данных; выдвижение гипотетической схемы реакций; генерация и решение жесткой нелинейной системы ОДУ, которая описывает химические превращения веществ по предложенной схеме; сопоставление численных и экспериментальных данных по кинетике реакции. Этот процесс требует специального программного обеспечения.

### **Характеристика аналогов**

Анализ и подбор кинетических схем может производиться с помощью любого программного пакета, решающего прямую задачу химической кинетики, то есть определяющего изменение во времени состава реагирующей смеси. В работе [2] представлен краткий обзор таких программных решений. Однако большинство из них не ориентированы на решение задачи поиска схем. Кроме того, зачастую оценка предполагаемой схемы не может быть проведена без учета ее энергетических эффектов или особенностей конструкции реактора, в котором проводятся эксперименты [3]. Для такого анализа необходимо использовать пространственные модели реагирующей среды. Поэтому в настоящее время предложен ряд программных пакетов для оптимизации реакторов и построении кинетических моделей (ReactOp [4], CARAT[5] и др.), ориентированных на решение исследовательских и инженерных задач. Работа с ними организована следующим образом. Существует библиотека моделей реакторов, пользователь имеет возможность проводить расчеты по этим моделям с использованием различных, введенных через интерфейс пакета, кинетических схем. Например, библиотека пакета ReactOp [4] включает 30 видов одиночных реакторов с жидкими и газообразными реагентами, 7 типов каскадных реакторов. Фортран-коды, реализующие численные модели этих реакторов являются открытыми, что оставляет пользователю возможность их модификации. Этот подход удобен при работе с наиболее распространенными конструкциями реакторов, поскольку в рамках одного программного продукта можно провести все этапы моделирования и оптимизации химического процесса. Однако к числу ограничений такого подхода можно отнести следующие:

--- Любая библиотека будет нуждаться в существенном расширении при разработке математических моделей реакторов нового типа;

--- Решение задачи поиска с использованием полной модели реактора может потребовать серьезных временных затрат.

### **Описание разработки, новизна и эффективность**

Описанная технология моделирования динамики сред в реакторах может быть усовершенствована следующим образом. На этапе поиска адекватной кинетической схемы предлагается использовать максимально простые (одномерные) модели реакторов и проводить моделирование для широкого диапазона температур и давлений. После этого найденную кинетическую схему можно включить в расчеты по трехмерным моделям,

реализованным в коммерческих или специально созданных разработчиками CFD (Computational Fluid Dynamic) пакетах. Принципиальное сокращение времени до получения результатов моделирования достигается за счет:

--- рационального использования вычислительных ресурсов на этапе построения кинетической схемы,

--- четкого разделения труда специалистов, работающих над созданием модели и получением результатов моделирования.

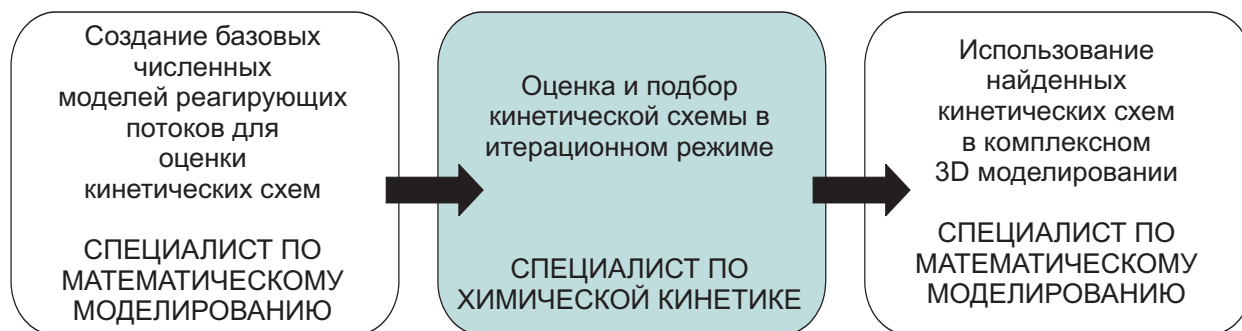


Рис.1. Основные этапы построения численной модели реакционной среды

На рис. 1 представлены три основных этапа построения численной модели реакционной среды. Первый этап подразумевает создание базовых численных моделей реагирующих потоков и кодов для оценки кинетических схем, эта часть работы выполняется специалистом по математическому моделированию. Второй этап - это оценка и подбор кинетической схемы в итерационном режиме. Наиболее эффективно этот анализ и поиск может выполнить специалист по химической кинетике, при условии, что у него в руках есть простой и эффективный программный инструментарий. На третьем этапе найденная кинетическая схема передается для использования в комплексном 3D-моделировании, которое также осуществляет специалист по математическому моделированию. Для реализации первых двух этапов этой методики предложен программный пакет ChemPAK. Работа с ним организована следующим образом. Специалист по математическому моделированию создает набор базовых FORTRAN-кодов, реализующих расчеты реагирующей среды. Эти коды вносятся в библиотеку пакета, после чего пакет передается пользователю. Пользователь (специалист по химической кинетике) через интерфейс пакета вводит систему химических реакций и соответствующих ей параметров среды и имеет возможность быстро получать результаты моделирования с использованием различных кинетических схем, оценивая и адаптируя модель.

Основными достоинствами пакета являются: удобный интерфейс программы, адаптированный для подбора кинетической схемы в итерационном режиме, автоматическая

генерация исполняемого кода вычислительного модуля, возможность использования пространственных моделей реакторов для оценки кинетической схемы.

### **Примеры использования**

Пакет проходит опытную эксплуатацию в Институте Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Работоспособность предложенной технологии проиллюстрирована рядом решенных задач [6].

--- Первая версия пакета была применена для моделирования пиролиза метана в газодинамическом реакторе с лазерным вводом энергии [7]. В рамках квазиодномерной стационарной модели реактора с уравнением для излучения были исследованы несколько схем пиролиза метана. После чего наиболее адекватная схема применялась для описания химических превращений смеси при моделировании реактора с помощью FLUENT. В результате моделирования было изучено влияние газодинамических параметров и начальных данных (расхода, мощности, излучения, состава газовой смеси) на режим работы реактора.

--- На основе экспериментальных данных, полученных сотрудниками ИК, с использованием CHEMPAK найдена компактная кинетическая схема широко распространенного в химической промышленности процесса газофазного пиролиза этана с целью получения этилена для температурного диапазона 500-800 С. На основе построенной полуэмпирической модели химического процесса осуществляется поиск конструкции реактора, оптимальной для дегидрирования углеводородов в указанном температурном диапазоне.

### **Основные результаты**

Предложена модификация технологии построения модели физико-химических процессов в реагирующей среде. Разработан пакет ChemPAK для оптимизации процесса поиска и адаптации кинетической схемы при построении модели реакционной смеси. Пакет позволяет проводить оценки кинетических схем на базе ряда моделей реакционной смеси, в том числе и с использованием пространственных моделей реакторов; а также эффективно работать над построением модели физико-химических процессов в реакционной среде специалистам по химической кинетике и математическому моделированию.

### **Перспективы среднесрочной коммерциализации результатов**

#### ***Форма коммерциализации***

Коммерциализация результатов может быть проведена в форме создания авторами малого предприятия, занимающегося разработкой программных продуктов для решения следующих задач:

--- сопровождение разработки технологических регламентов для лабораторных и пилотных реакторов, защищенных патентами,

--- оценка технических условий работы пилотных и промышленных реакторов.

Потенциальными потребителями таких продуктов являются фирмы-разработчики технологических регламентов химических производств, а также академические институты, выполняющие разработки реакторов нового типа.

### ***План коммерциализации***

Работа в краткосрочной перспективе (1-3 года) нацелена на определение круга потенциальных потребителей услуг и установления взаимодействия с ними, а также доработку методики и программных средств (СHEMPAK), позволяющих в минимальные сроки создавать целевые коммерческие программные продукты.

Работа в среднесрочной (6-7 лет) перспективе нацелена на создание малого предприятия, разрабатывающего и сопровождающего ПО для создания технологических регламентов и урегулирование правовых отношений с Институтом катализа, где была выполнена разработка (приобретение лицензии).

Представленные основные результаты являются заделом для выполнения плана коммерциализации и позволяют рассчитывать на его выполнение.

### **Список литературы**

1. M. G. Slin'ko History of the Development of Mathematical Modeling of Catalytic Processes and Reactors //Theoretical Foundations of Chemical Engineering, 2007, Vol. 41, No. 1, pp. 13–29.
2. Вшивков В.А., Снытников В.Н., Черных И.Г. Использование современных информационных технологий для численного решения прямых задач химической кинетики // Вычислительные методы и программирование. - 2005. - Т.6. - №2. - С. 71-76.
3. T. Carraro, V. Heuveline, and R. Rannacher Determination of Kinetic Parameters in Laminar Flow Reactors. I. Theoretical Aspects. Reactive Flows, Diffusion and Transport, Springer Berlin Heidelberg, 2007
4. <http://www.cisp.spb.ru/reactop>
5. <http://www.kintech.ru>
6. Засыпкина О.А., Стояновская О.П., Черных И.Г. Разработка и применение программных средств для оптимизации построения моделей реагирующих сред // Вычислительные методы и программирование, С. 19-25, Т. 9, 2008
7. Вшивков В.А., Скляр (Стояновская) О.П., Снытников В.Н., Черных И.Г. Применение пакета ChemPAK при моделировании газодинамического реактора //Вычислительные технологии. 2006. Т. 11. № 1. С. 35-51.

# НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Улихин Артем Сергеевич

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН*

*630128, Новосибирск, ул. Кутателадзе 18*

*e-mail: a.ulihin@gmail.com*

## **Аннотация**

Целью данного проекта является разработка электрохимического ионистора с использованием нанокomпозиционного твердого электролита. Итоговым результатом выполнения проекта должен стать модельный образец твердотельного ионистора обладающего следующими характеристиками:

<i>диаметр, мм</i>	<b>10-15</b>
<i>толщина, мм</i>	<b>2-2.5</b>
<i>Рабочее напряжение, В</i>	<b>2.5-3.5</b>
<i>Емкость, Ф</i>	<b>0.1-1</b>
<i>Рабочий температурный диапазон, °С</i>	<b>150-200</b>

Таким образом, одним из необходимых критериев при разработке электрохимических суперконденсаторов является высокое напряжение разложения электролита. Одним из решений данной проблемы является замена жидкого или полимерного электролита на твердый электролит. Наиболее перспективным является использование **КОМПОЗИТОВ И НАНОКОМПОЗИТОВ** вместо индивидуальных соединений.

Решение поставленной задачи планируются в несколько этапов:

1. Синтез и исследование физико-химических свойств нанокomпозиционных твердых электролитов типа "ионная соль-оксид". Изучение влияния концентрации оксида и величины удельной поверхности на транспортные свойства ионной соли в нанокomпозитах. Определение области термической и электрохимической стабильностей твердых электролитов.

2. Оптимизация составов и метода приготовления электродных композиций; разработка технологии сборки ионисторов.

3. Изучение частотных и емкостных характеристик ионисторов с различными электродами.



4. Изучение вольтамперных характеристик ионисторов; оценка величин удельной емкости и запасаемой энергии. Разработка рекомендаций по дальнейшему совершенствованию ионисторов.

### **Введение**

В последние годы усиливается интерес к разработкам твердотельных литиевых источников тока (ЛИТ) и суперконденсаторов (ионисторов). Это обусловлено тем, что используемые в электрохимических устройствах жидкие или полимерные органические вещества, обладают рядом недостатков, таких как токсичность, текучесть, низкая термическая устойчивость и недостаточная электрохимическая стабильность. В отличие от них твердотельные электрохимические устройства практически лишены этих недостатков и обладают рядом дополнительных преимуществ, обусловленных высокой механической прочностью и возможностью использования в широком диапазоне рабочих температур и давлений.

Разработка электрохимических конденсаторов (ионисторов) является одним из наиболее динамично развивающихся направлений в области автономной энергетики. Электрохимические суперконденсаторы - относительно молодой тип источников энергии по сравнению с традиционными первичными и вторичными источниками тока и электрическими конденсаторами. За последние 10 лет объём финансирования научных исследований в этой области увеличился более чем на два порядка. К наиболее перспективным областям применения ионисторов можно отнести:

- *использование в гибридных двигателях;*
- *устройства зажигания и пуска ДВС от легкого автомобиля до локомотива и танка [1];*
- *разработка источников бесперебойного питания (ИБП) и улучшения качества электроэнергии: ИБП короткого действия, подстанции ЛЭП, переходные процессы, качество бортовых сетей [2];*
- *применение в потребительские товары (автомобильные аудиосистемы и др.).*

Ионисторы успешно используются в условиях, когда требуется создать импульс высокой мощности, повторяющиеся циклы с частотой 2—5 Гц или, наоборот, необходимо «сгладить» резкие перебои напряжения. Полным ходом идёт промышленный выпуск так называемых «больших» ионисторов, способных запасти несколько десятков килоджоулей энергии. Выпускаются комплекты и системы с энергозапасом более 1 МДж. Теоретические и прикладные исследования в данной области ведутся в основном в США и Японии, что определяется значительным объемом финансирования.

При заряде-разряде ионистора не происходит электрохимических реакций, а идет процесс заряжения и разряжения двойного электрического слоя. Использование материалов

с высокой удельной поверхностью (например, активированного угля) позволяет накапливать электрическую ёмкость в сотни *фарад*, а использование электролита с высокой проводимостью обеспечивает высокие токи разряда. Максимальное рабочее напряжение, энергия и мощность ионистора определяется его рабочим напряжением, которое лимитируется используемым электролитом. Поэтому, одним из необходимых критериев при разработке электрохимических суперконденсаторов является высокое напряжение разложения электролита. Одним из решений данной проблемы является замена жидкого или полимерного электролита на твердый электролит. Однако известные к настоящему времени керамические твердые литиевые электролиты, несмотря на высокую проводимость, не позволяют обеспечить хорошо развитый контакт «электрод-электролит» и поэтому не могут быть использованы в твердотельных ячейках.

Наиболее перспективной стратегией синтеза новых систем с высокой проводимостью является переход от индивидуальных соединений к **композитам и нанокompозитам**. Известно, что проводимость обычных ионных кристаллов значительно возрастает при введении гетерогенных добавок оксида, что объясняется появлением разупорядоченных приповерхностных состояний на границе раздела фаз "ионная соль - оксид", при этом существенно повышается механическая прочность композита. Композиционные твердые электролиты типа  $Li_nX - A$ , где X - анион, A - оксид, проявляют высокую ионную проводимость [3-4]. Среди них наиболее хорошо изучены композиты  $LiX-Al_2O_3$  (X= Cl, Br, I), свойства которых описаны в работах [2-5]. Ранее нами были исследованы новые композиционные проводники  $LiClO_4-\gamma-Al_2O_3$  и  $LiClO_4-\gamma(\alpha)-LiAlO_2$ , которые обладают высокой литиевой проводимостью,  $10^{-2}$  См/см, при 200°C в вакууме и характеризуются высокими значениями напряжения электрохимического разложения (не ниже 4 - 4.5 В) [6-7].

Композиционные твердые электролиты по своим характеристикам представляют значительный интерес для создания на их основе среднетемпературных электрохимических устройств, например ионисторов. Работы по созданию твердотельных ионисторов на основе композиционных твердых электролитов являются пионерскими и до сих пор не проводились.

#### **Характеристика проекта.**

Работа в рамках проекта включает 4 основных этапа, в течение которых планируется разработать твердый электролит, выбрать электродный материал, отработать методику сборки модельных образцов ионисторов и провести их испытания. Для решения поставленных задач, будут использованы ряд уникальных подходов и методик, которые ранее были разработаны в лаборатории неравновесных твердофазных систем ИХТТМ СО РАН.

*1. Синтез и исследование физико-химических свойств нанокomпозиционных твердых электролитов.* В данном проекте в качестве электролита для ионисторов будут использованы нанокomпозиционные твердые электролиты на основе перхлората лития и других литиевых солей. В качестве гетерогенной добавки будут взяты нанокристаллические оксиды магния и алюминия с высокой поверхностью. Получение нанокomпозиционных твердых электролитов типа "ионная соль-оксид" будет осуществлено с помощью **метода поверхностного твердофазного растекания ионной соли** по оксидной матрице. Будут определены оптимальные условия синтеза нанокomпозитов. Использование данной методики позволяет получить термодинамически стабильные нанокomпозиты с узким распределением частиц ионной соли по размерам. Другими способами получить такие системы не удастся. Методика является достаточно дешевой и применима к синтезу широкого класса наноматериалов. С помощью прецизионных измерителей HP-4284A и NOVOCONTROL Beta Impedance Analyzer в рамках этого проекта планируется детальное изучение транспортных свойств исследуемых нанокomпозиционных твердых электролитов. Используя методы термического анализа, будет изучена термическая стабильность нанокomпозитов в широком диапазоне температур. Электрохимическое разложение будет изучаться методом циклической вольтамперометрии.

*2. Оптимизация составов и подбор условий сборки ионисторов и подбор электродов для ионистора.* Будет выбран стабильный по отношению к электролиту электродный материал с высокой удельной поверхностью. В качестве возможных электродных материалов будут испытаны сибунит, углеродные волокна и другие углеродные материалы. Будут отработаны методика приготовления композиционных электродов и технология сборки ионистора.

*3. Изучение частотных и емкостных характеристик ионисторов с различными электродами.* С помощью прецизионного измерителя NOVOCONTROL Beta Impedance Analyzer будут детально изучены частотные и емкостные характеристики полученных ионисторов в зависимости от используемого электрода, электролита и температуры.

*4. Изучение вольтамперных характеристик ионисторов.* Будут изучены вольтамперные характеристики ионисторов, оценены величины емкости и запасаемой энергии. Разработка рекомендаций по дальнейшему совершенствованию ионисторов.

### **Прогнозируемый результат проекта.**

Данный проект рассчитан на 2 года. В течение этого времени по проекту будут проведены следующие исследования:

Будут синтезированы и охарактеризованы различными методами наноконпозиционные твердые электролиты типа "ионная соль-оксид". Будут отработаны состав, методика приготовления электродных композиций и технология сборки ионистора. Будут детально изучены электрохимические и энергетические характеристики полученных ионисторов.

В результате работы планируется разработать модельные образцы ионисторов обладающие следующими характеристиками:

<i>диаметр, мм</i>	<b>10-15</b>
<i>толщина, мм</i>	<b>2-2.5</b>
<i>Рабочее напряжение, В</i>	<b>2.5-3.5</b>
<i>Емкость, Ф</i>	<b>0.1-1</b>
<i>Рабочий температурный диапазон, °С</i>	<b>150-200</b>

Преимущества разрабатываемых ионисторов:

- Высокая плотность мощности – весовая (1–10 Дж/г) и объемная (4–40 Дж/см<sup>3</sup>).
- Высокая прочность, стойкость к разогреву до 250°С, механическим и термическим ударам.
- Быстрый процесс заряда - до 100% емкости от 15 до 40 минут.
- Необслуживаемость - ионисторы герметичны.
- Относительно низкий показатель саморазряда - до 10% в месяц.
- Относительно низкая стоимость, возможность сборки на воздухе, экологическая чистота.

По данным аналитиков, в 2008 г годовая потребность США в электрохимических суперконденсаторах в США составит более 500 млн долл. Российский рынок ионисторов пока не сформирован, однако анализ текущих тенденций указывает на возможность достижения ежегодных объёмов продаж на сумму более 30 млн. долл./год после 2008 года. Таким образом, потребность в данной разработке является высокой.

### **Литература**

- [1] Miller J.R. et al. SAE Technical Paper 982794 (1998 Nov.)
- [2] Key T. Proc. of «Advanced Capacitor World Summit 2003» USA, Washington DC, 2003.
- [3] C.C.Liang, J. Electrochem. Soc. 120 (1973) 1289.
- [4] F.W.Poulsen, N.H.Andersen, B.Kindl, J.Schoonman. Solid State Ionics 9/10 (1983) 119.
- [5] N.F.Uvarov, B.B.Bokhonov, V.P.Isupov, E.F. Hairetdinov. Solid State Ionics 74 (1994) 15.
- [6] Chen, L.Q., Zhao, Z.Y., Wang, C.Y., Li, Z.R. Acta Phys. Sin. – 1985. - V.34. - N.8. - P.1027-1033
- [7] A.S.Ulihin, N.F.Uvarov, Yu.G.Mateyshina, L.I.Brezhneva, A.A.Matvienko, Solid State Ionics 177 (2006) 2787.
- [8] A.S. Ulihin, A.B. Slobodyuk, N.F. Uvarov, O.A. Kharlamovaa, V.P. Isupov and V.Ya. Kavun, 179 (2008) 1740

# РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРА СЖИГАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОПЛИВ ДЛЯ СЕРИЙНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ТЕПЛОГЕНЕРАТОРА ЛОКАЛЬНОГО ТЕПЛОСНАБЖЕНИЯ

Усольцев Владимир Валерьевич

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

*630090, Новосибирск, Пр. академика Лаврентьева, 5*

*e-mail: usoltsev@catalysis.ru*

## **Краткая аннотация**

В проекте предлагается решение проблемы создания нового, устойчивого к истиранию, сотового, керамометаллического катализатора для процесса сжигания различных органических топлив. По предварительным оценкам этот катализатор может работать в 2,5 раза дольше традиционного. Синтез нового катализатора, в отличие от традиционного, получаемого с использованием высокотоксичного хромового ангидрида, осуществляется с применением современных порошковых технологий, позволяющих существенно сократить количество вредных выбросов. Кроме того, предлагаемый катализатор более чем в 2 раза дешевле используемого в настоящее время. Комплекс описанных факторов, обуславливает значительный ожидаемый экономический эффект от перехода на новый катализатор процесса сжигания топлив.

## **Введение**

Тепло- и электроэнергетические мощности распределены по территории России очень неравномерно. Исторически сложились энергоизбыточные и энергодефицитные регионы. Энергодефицитные регионы потребляют избытки энергии, передаваемые по электро- и теплосетям. При этом, потери при передаче тепла достигают 70% на 1000 км. Вариантом решения данной проблемы является развитие локальной энергетики, т.е. использование установок малой и средней мощности до 10 МВт по сжиганию преимущественно местного органического топлива. В этом случае, существенно сокращаются транспортные издержки по доставке топлива, а возможность регулирования мощности дает дополнительную экономию на топливе. Значительные преимущества локальная энергетика демонстрирует в удаленных районах, а также небольших поселениях, к которым нецелесообразно прокладывать линии энергетической инфраструктуры.

В Институте катализа СО РАН был разработан высокоэффективный способ сжигания топлив [1,2], основанный на применении псевдооживленного слоя катализатора. А в начале

1990-х годов был организован выпуск промышленных установок КТУ-02 мощностью 230 кВт для локального теплоснабжения. В таких установках используются микросферические катализаторы, на основе оксидов алюминия, магния и меди (ИК-12-72, ИК-12-73). Основным недостатком таких катализаторов, одновременно выполняющих функции теплоносителя, является высокая истираемость (до 0,5 вес.% в сутки) при механической прочности на раздавливание 20-25 МПа [3]. Таким образом, раз в 150-200 дней катализатор требует полной замены, что серьезно удорожает процесс.

В последние годы в Институте катализа СО РАН был разработан способ проведения экзотермических процессов (окисление топлив) в псевдооживленном слое инертного теплоносителя [4]. В этом варианте проведения процесса роль теплоносителя выполняет песок, а катализатором является неподвижный слой блоков сотовой структуры с площадью свободного сечения около 60%. При этом сохраняются все преимущества проведения процесса сжигания топлив в псевдооживленном слое, в том числе и возможность сжигания низкокалорийных топлив и органических отходов. Большой экспериментальный опыт позволил разработать конструкции каталитических теплогенераторов, позволяющих автоматически регулировать мощность теплофикационной установки [5]. Однако, для подобных аппаратов возникла проблема создания сотовых катализаторов либо других малообъемных катализаторов устойчивых к истиранию и обладающих достаточно высокой активностью в полном окислении топлив. Попытки приготовления катализаторов на основе пенометаллов не привели к успеху.

### **Характеристика проекта**

Используемый до сих пор малообъемный традиционный медно-хромовый катализатор ИКТ-12-8, изготовленный в виде колец является экологически неприемлемым и малоустойчив к истиранию. В то же время, с участием автора проекта запатентован способ гидротермального синтеза пористых керамометаллов (керметов) из хром-алюминиевых порошков [6]. На основе Cr-Al керметов были проведены лабораторные испытания катализатора (активный компонент – оксид меди) и показано, что по каталитической активности этот катализатор не уступает традиционному, а по устойчивости к истиранию в реакционных условиях превосходит последний в ~50 раз. Однако, хром является достаточно дорогим компонентом, для массового применения в качестве компонента носителя. Вариантом замены дорогого металла, является использование значительно более дешевого порошкообразного железа. Кроме того, при приготовлении традиционного катализатора сжигании топлива образуется летучий хромовый ангидрид, который оказывает чрезвычайно сильное отравляющее действия на окружающую среду.

Новые керметы на основе Fe-Al порошка показали невероятно высокие величины прочности от 40 до 100 МПа. При этом, было обнаружено, что они имеют очень низкую удельную поверхность ( $0,5 \text{ м}^2/\text{г}$ ), которую необходимо увеличить. Для этого предлагается использовать особые текстуроформирующие добавки, например, продукт активации гидраргиллита, получаемый в промышленных масштабах на Ачинском глиноземном заводе. Увеличивая содержание высокопористой текстуроформирующей добавки, можно ожидать увеличения удельной поверхности материала в целом. Подобные эксперименты проводились на Cr-Al керметах, и всего при 5 мас.% добавки наблюдалось увеличение величины удельной поверхности с  $\sim 2$  до  $\sim 20 \text{ м}^2/\text{г}$ . Основываясь полученных данных можно утверждать, что использование этого подхода позволит создать механически прочный катализатор на основе Fe-Al кермета, обладающий достаточной удельной поверхностью, для обеспечения требуемой активности при сохранении высокой устойчивости к истиранию.

Для синтеза катализатора предлагается следующая технологическая схема:

1. Механохимическая активация порошков железа и алюминия с целью повышения формирования сплавов, более устойчивых при высоких температурах по сравнению с исходными металлами.
2. Добавление текстуроформирующих добавок (органических и неорганических) для увеличения мезопористости и удельной поверхности.
3. Загрузка порошка в пресс-форму и гидротермальный синтез. На этой стадии формируются контакты между частицами порошка, и осуществляется его консолидация в механически прочный композит.
4. Термообработки: сушка и прокаливание. Эта стадия необходима для окончательного формирования фаз, определяющих текстурные и механические свойства материала носителя.
5. Нанесение предшественника активного компонента пропиткой из водных растворов азотнокислых солей переходных металлов. На сегодняшний день, это самый дешевый способ получения готового катализатора. К тому же, по сравнению с традиционным медно-хромовым активным компонентом использование в качестве активного компонента оксида меди значительно более предпочтительно с точки зрения экологии.
6. Вторичная термообработка: прокаливание катализатора для разложения предшественника активного компонента.

В ходе проведения научно-исследовательской работы планируется изучение закономерностей формирования фазового состава, микроструктуры и текстурных характеристик катализатора с применением современных физических методов анализа. Будет изучено влияние условий синтеза и состава исходных смесей порошков на характеристики синтезируемого материала. Особое внимание будет уделено таким

характеристиками как пористость, удельная поверхность, механическая прочность. Эти характеристики в значительной степени определяют важнейшие свойства – каталитическую активность и устойчивость к истиранию теплоносителем, проявляемые катализатором в процессе полного окисления топлив. Также необходимо разработать оптимальную конструкцию специальной пресс-формы для синтеза блоков сотовой структуры.

### **Прогнозируемый результат проекта**

#### **а) Оценка стоимости катализатора**

Расчеты основаны на текущих рыночных ценах на исходные материалы, электроэнергию и трудовые ресурсы. Расчеты проведены на 1 тонну катализатора. Активный компонент – оксид меди, как наиболее дешевый и достаточно высокоактивный.

Катализатор	Материалы, руб/г				Трудозатраты, руб
	П/о сплав	Гидраргиллит	Азотно-кислая меди	Стоимость катализатора	
70Fe-30Al	32000	6000	150000	36600	55000

Катализатор	Энергозатраты				
	Мехактивация, кВт*час	Синтез, кВт*час	Термообработки, кВт*час	Сумма, кВт*час	Сумма, руб
70Fe-30Al	297	20000	20000	40297	56416

Таким образом, себестоимость 1 тонны катализатора около 150 000 р. Для сравнения, стоимость 1 тонны катализатора ИКТ-12-8 около 420 000 р.

#### **б) Оценка экономического эффекта от перехода на новый катализатор**

Ожидается, что истираемость катализатора на основе Fe-Al кермета составит менее 0,2 % в сутки. При этом, истираемость традиционного катализатора ИКТ-12-8 в 2,5 раза выше предлагаемого катализатора, другими словами, катализатора на основе Fe-Al кермета понадобится в 2,5 раза меньше, чем традиционного катализатора. Причем, в затраты на обновление традиционного катализатора будет входить стоимость доставки к месту использования, которая существенно увеличивает стоимость катализатора в целом. Предлагаемый катализатор не требует столь частого обновления, и способен работать без замены около 1,5 лет.

Кроме описанных прямых экономических эффектов, существует важное экологическое преимущество нового катализатора – снижение токсичных для окружающей среды выбросов при приготовлении. Оксиды азота, образующиеся при терморазложении азотнокислой меди, относятся к 3 классу, а хромовый ангидрид, используемый при синтезе традиционного



катализатора, к 1 классу токсичности. Кроме того, часть хромового ангидрида остается в катализаторе и впоследствии этот канцероген загрязняет атмосферу при его использовании. В последние десятилетия хромосодержащие катализаторы были запрещены к использованию в большинстве западных стран.

#### **в) Рынок сбыта**

По данным переписи 2002 года в России количество частных сельские домохозяйства – 13,5 млн. Среднее число членов домохозяйств – 2,7. Таким образом, на селе потенциальных потребителей - 36,5 млн. человек. Каждый человек в среднем потребляет в среднем 1,2 МВт в год. Таким образом, потенциальное потребление энергии наиболее необеспеченных районов проживания - . 43.8 млн. МВт в год. Более реально, рассмотреть объем ожидаемого потребления (для отдаленных негазифицированных районов проживания) как 10% от этого количества энергии - 4,4 млн. МВт. Количество теплофикационных установок мощностью 250 кВт около 17 млн.шт. Каждую нужно обеспечить катализатором, в количестве приблизительно 150 кг катализатора на установку (в сумме – 2,5 млн. т катализатора). Таким образом, очевидно, что емкость рынка огромна, даже без учета небольших предприятий, также относящихся к вероятным потребителям.

#### **г) Приблизительные сроки исполнения проекта**

- Научные исследования (создание оптимального по активности и механической прочности монолита, изучение основных характеристик носителя и катализатора, конструирование и создание технической документации) – 2 года.
- Создание опытно-промышленного производства и построение сбытовой сети – 1-2 года.
- Производство, выход предприятия-производителя на точку безубыточности – 2-3 года.

#### **Использованная литература**

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ, «Наука», 1986, с. 292-297.
2. Боресков Г.К., Левицкий Э.А. «Способ сжигания топлив», А.С.СССР №826798, 07.06.1979.
3. «Промышленные катализаторы газоочистки», Н-ск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1990.
4. Языков Н.А., Симонов А.Д., Пармон В.Н. «Способ осуществления экзотермических реакций», Патент РФ RU2084761; 30.05.1995.
5. Симонов А.Д., Языков Н.А., Ведякин П.И., Афлятунов А.С., Смолин С.В., Пармон В.Н. «Каталитический теплогенератор и способ регулирования его мощности», Патент РФ RU2232942, 15.05.2003

6. Тихов С.Ф., Усольцев В.В., Павлова С.Н., Снегуренко О.И., Садыков В.А., Ломовский О.И., Голубкова Г.Н. «Носитель катализатора на металлической основе (варианты) и способ его приготовления (варианты)», Патент РФ №2281164, 10.08.2006.

## ИЗГОТОВЛЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН

Хлебников Николай Александрович  
*Институт химии твердого тела УрО РАН*  
620041, Екатеринбург, ул. Первомайская, 91  
*e-mail: khlebnikov@ihim.uran.ru*

### Краткая аннотация

В проекте ставится задача организации опытного производства нанокomпозитных мембран (НКМ) с армирующим покрытием, нанесенным методом ионно-плазменного напыления (ИПН), на основе полимерных трековых мембран (ПТМ). Нанокomпозитные мембраны по ряду характеристик (химическая стойкость, прочность, проводимость, фильтрационные свойства) превосходят ПТМ. Такие композитные мембраны, благодаря своим параметрам, могут применяться в областях науки и техники, где необходимо осуществление процессов фракционирования жидких и газовых смесей, вплоть до выделения нанодисперсных частиц, с последующей визуализацией и элементным анализом отфильтрованных объектов (включая непроводящие материалы, микроорганизмы, другие биологические объекты) методами электронной и зондовой микроскопии без дополнительной подготовки образцов. Другое направление использования НКМ это синтез нано- и микро материалов, где НКМ могут применяться в качестве основы (трафарета) при синтезе объектов.

### Введение

Полимерные трековые мембраны, получаемые путем облучения полимерной пленки пучком тяжелых ионов с одинаковыми зарядами и кинетической энергией и последующим травлением треков, известны с 80-х годов прошлого века [1,2]. Благодаря своей структуре их часто используют в качестве модельных систем фильтрации. ПТМ нашли широкое применение в разных областях промышленности, таких как фармацевтика, медицина, микроэлектроника и др.

Но их характеристики, такие как диаметр пор, прочность, проводимость, химическая стойкость ограничены свойствами исходных полиэтилентерфталатных (ПЭТФ) пленок, а

также методами получения пор, т.е. параметрами облучения и травления полимерных пленок. Получение мембран с необходимыми характеристиками – задача, над которой работают многие исследователи. От придания трековым мембранам дополнительных свойств ожидается значительного расширения области их применения. Достижение этой цели возможно путями: 1) синтезом новых типов мембран, свойства которых изначально удовлетворяют поставленным требованиям [3,4]; 2) модификацией существующих мембран [5-8].

В первом случае исследователи варьируют материал начальной пленки, частицы которыми облучают полимерную подложку, а также последующие условия травления. Этими параметрами и обуславливаются характеристики ПТМ. Для улучшения производительности ТМ, разработана специальная методика по получению ассиметричных мембран (пора таких мембран сужается с одной стороны).

Второй путь – модификация существующих мембран, признан более надежным, быстрым и экономически более выгодным. Один из более очевидных способов, - это нанесение на поверхность мембран покрытия, с целью придания ПТМ таких свойств, как химическая и температурная стойкость, механическая прочность, проводимость, фильтрационные свойства и др. Выбор метода нанесения покрытия, ограничен характеристиками полимера из которого сделана мембрана, его химической и термической стабильностью, поскольку модификация мембран не должна носить незапланированного разрушающего воздействия. Помимо этого, можно отметить такие требования к покрытию как хорошая адгезия к полимеру исходной мембраны, а также однородность по толщине на больших площадях.

По литературным данным, основные направления, по которым осуществляют модификацию ПТМ это обработка поверхности ТМ плазмой, с целью изменения ее характеристик, или нанесение полимерных покрытий, для придания трековым мембранам новых свойств. При осуществлении методики модифицирования ПТМ полимерными материалами к плюсам можно отнести достаточно простую экспериментальную базу, которая позволяет не разрушающим ПТМ воздействием «прививать» полимерные добавки к поверхности трековых мембран. Недостатками такой методики является малая адгезия и неоднородность пленки покрытия.

Наша идея заключается в нанесении нанокompозитных металлических покрытий методом ионно-плазменного напыления при большом градиенте температур. Это позволит создать нанокompозитные мембраны объединяющие структуру полимерных трековых мембран, но обладающих поверхностными свойствами покрытия. Таким способом возможно достижение сразу двух целей контролируемого изменения структуры поверхности трековых

мембран (эффективный диаметр пор, удельная поверхность мембран), и придания ПТМ совершенно новых свойств, присущих наносимому покрытию. Осуществление этой идеи зависит от возможности нанесения покрытий методом ионно-плазменного напыления при большом градиенте температур.

### **Характеристика проекта**

Задача проекта заключается в разработке и изготовлении опытной установки по получению серий нанокompозитных мембран на основе ПТМ путем нанесения армирующего покрытия оксикарбонитридов Ti, Zr, Hf, Cr, Al, Cu, Ni, Nb методом ионно-плазменного напыления. В работе будут использоваться ПТМ производства ФЛЯР ОИЯИ (г. Дубна) с диаметрами пор от 0,1 мкм до 3 мкм. Для решения этой задачи предлагается создать на базе установки вакуумно-плазменного напыления «Булат» опытную установку по нанесению покрытия путем ионно-плазменного напыления металла катода в атмосфере рабочего газа на пористую полимерную подложку.

Для успешного осуществления идеи проекта, в опытной установке необходимо реализовать следующее: 1) техническое обеспечение охлаждения исходных ПТМ (для избежания термической деформации трековых мембран); 2) нанесение покрытия с наилучшей адгезией к материалу полимера; 3) равномерное нанесение армирующего покрытия на поверхность полимерной основы.

В рамках проекта планируется также проведение физико-химической и метрологической аттестации полученных нанокompозитных мембран, а именно оценки однородности, состава и структуры наносимого покрытия, а также фильтрационных свойств новых мембранных материалов. Для этого будут задействованы такие методы как электронная микроскопия, сканирующая зондовая микроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, энерго-дисперсионный анализ, фильтрационные свойства планируется характеризовать по данным водной проницаемости НКМ и сопоставлении их с данными выше перечисленных методик.

Данный подход уже был опробован на прототипе экспериментальной установки (на ПТМ было нанесено покрытие оксинитрида титана), на которой были получены образцы нанокompозитных мембран небольшой площади (несколько квадратных сантиметров) с удовлетворительными характеристиками [9].

### **Прогнозируемый результат проекта**

Успешным результатом выполнения проекта будет: 1) наличие рабочей опытной установки по нанесению композитного армирующего покрытия на полимерные трековые мембраны, методом ионно-плазменного напыления; 2) отработанная техника, позволяющая получать нанокompозитные мембраны с эффективным диаметром пор вплоть до единиц

нанометров; 3) отработанная методика аттестации НКМ; 4) опытные партии нанокомпозитных мембран с заданными свойствами. Преимущество нанокомпозитных мембран по сравнению с исходными трековыми мембранами будет заключаться в том, что потребитель сможет выбрать мембраны с более широким набором характеристик, обладающих уникальными фильтрационными свойствами, с требуемым диаметром пор (до единиц нанометров, взамен дискретного ассортимента ПТМ) и превосходящих исходные мембраны по физико-химическим характеристикам (прочность, электропроводность, химическая стойкость и др.). Помимо этого новые свойства НКМ позволят значительно расширить область их применения в плане синтеза нано- и микро структур.

К потенциальным потребителям продукта можно отнести все исторически сложившиеся отрасли потребления трековых мембран (водоочистка и водоподготовка промышленных предприятий, биологическая очистка и дезактивация жидкостей и газов, область лабораторной техники научных исследований и т.д.), но нуждающихся в изменении некоторых характеристик ТМ, а так же новых областей применения, заключающихся в исследовании и проработке новых свойств НКМ.

Полученные экспериментальные образцы НКМ с покрытием оксинитрида титана уже нашли успешное применение в работах сотрудников Института химии твердого тела УрО РАН, Института экологии растений и животных УрО РАН по определению дисперсного состава жидких смесей, фракционному составу природных вод [10,11]. В них НКМ позволили произвести фракционирование дисперсных составляющих образцов на более детальном уровне, чем это позволяли исходные ПТМ (выделить наноразмерные объекты, за счет фильтрации через НКМ с размерами пор 7 нм). Также, благодаря наличию проводящего покрытия, оказалось возможным произвести без предварительной подготовки быстрый и информативный анализ отфильтрованных плохопроводящих фракций (включая биологические объекты) методами микроскопии (РЭМ, СЗМ) и энергодисперсионного анализа. Актуальность данного направления деятельности и имеющийся задел вселяют уверенность в успехе планируемого проекта, в случае его финансирования.

### **Литература**

1. *Lonsdale H.K.* The growth of membrane technology // *J.Membrane Sci.*, 1982, 10, N 2/3, P.81-181
2. *Флеров Г.Н.* Синтез сверхтяжелых элементов и применение методов ядерной физики в смежных областях // *Вестн. АН СССР.* – 1984. – № 4. – С. 35 – 48.
3. *Yasuyuki Suzuki, Tetsuya Yamaki, Hiroshi Koshikawa, Masaharu Asano, Kay-Obbe Voss, Reinhard Neumann, Masaru Yoshida* Preparation of ion-track membranes of poly(p-phenylene

- terephthalamide): Control of pore shape by irradiation with different ion beams // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 260 (2007) 693–695
4. *P.Yu. Apel , I.V. Blonskaya, S.N. Dmitriev, O.L. Orelovitch, B. Sartowska* Structure of polycarbonate track-etch membranes: Origin of the “paradoxical” pore shape // Journal of Membrane Science 282 (2006) 393–400
  5. *A. Lazeaa, L.I. Kravetsb, B. Albuc, C. Ghicad, G. Dinescua,* Modification of polyester track membranes by plasma treatments// Surface & Coatings Technology 200 (2005) 529– 533
  6. *S.N. Dmitriev, L.I. Kravets, V.V. Sleptsov, V.M. Elinson* Plasma-induced graft polymerisation of 2-methyl-5-vinylpyridine on the surface of poly(ethylene terephthalate) track membranes // Polymer Degradation and Stability 90 (2005) 374e378
  7. *В.А. Пронин, В.Н. Горнов, А.В. Липин, П.А. Лобода, Б.В. Мчелдишвили, А.Н. Нечаев, А.В. Сергеев* Использование метода ионного осаждения для модификации поверхности трековых мембран // Письма в ЖТФ, 2002, том 28, вып. 1, стр. 1-14.
  8. *А.П. Возняковский, М.Ф. Кудояров, М.Я. Патрова* Модификация поверхности трековой мембраны ультратонкими пленками полисилоксановых блок-сополимеров // Письма в ЖТФ, 2007 том 33, вып. 16, 86-94.
  9. *Борисов С.В., Григоров И.Г., Поляков Е.В., Хлебников Н.А., Шепатковский О.П.* Аттестация и применение модифицированных трековых мембран с проводящим покрытием оксинитрида титана // *Ионный перенос в органических и неорганических мембранах. 2008. Материалы конференции. С.46-47.*
  10. *Поляков Е.В., Хлебников Н.А., Суриков В.Т., Трапезников В.А., Трапезникова В.Н., Григоров И.Г., Борисов С.В., Кузнецов М.В., Удачин В.Н.* Формы состояния Sr(II), U(VI), РЗЭ(III), Th(IV) в пробах воды р. Теча по данным ионного обмена, ультрафильтрации и электронной микроскопии // Четвертая молодежная научно-практическая конференция "Ядерно- промышленный комплекс Урала: проблемы и перспективы". Тезисы докладов. 2007. С.77.
  11. *Строшков В.П., Григоров И.Г., Хлебников Н.А.* Изучение дисперсного состава продуктов анодного растворения после электрохимического формообразования накатного инструмента // Пятая международная научно- практическая конференция "Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности". Сборник трудов. 2008. С.285.

**Научное издание**

Материалы Всероссийской конференции

«Химия твердого тела и функциональные материалы»

## **Часть II**

Материалы опубликованы в авторской редакции

Ответственный за выпуск:

к.х.н. А.А. Ведягин

Компьютерная верстка:

к.х.н. А.А. Ведягин,

к.х.н. А.В. Матвеев