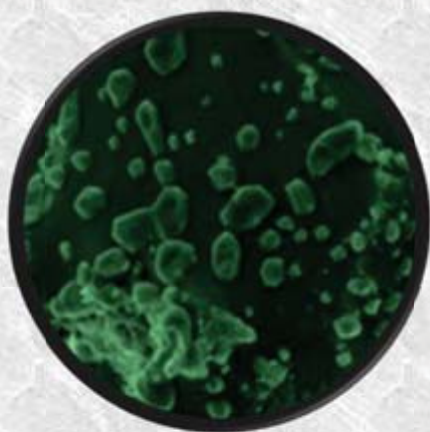
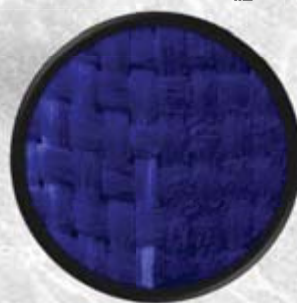
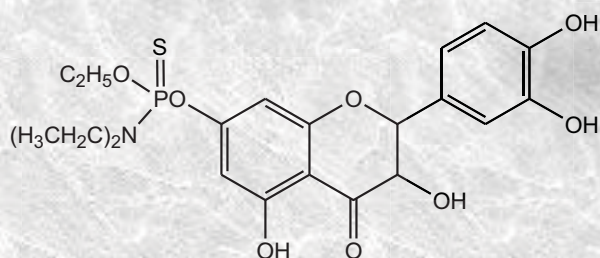
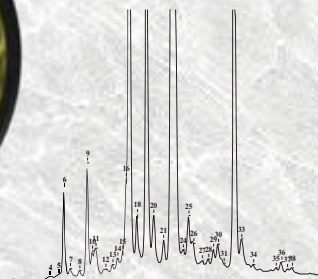
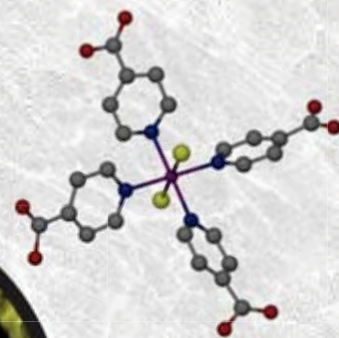
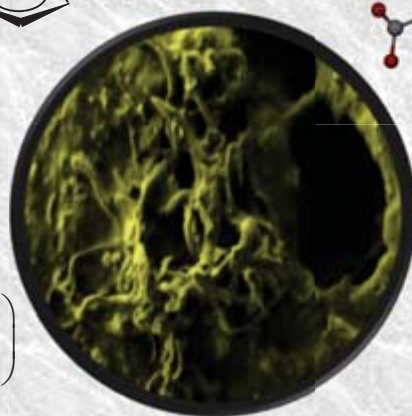


ХИМИЯ ПОД ЗНАКОМ «СИГМА» ИССЛЕДОВАНИЯ, ИННОВАЦИИ, ТЕХНОЛОГИИ



$$E(t) = E_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \cos\left(\omega_0 t + \frac{\gamma t^2}{2} + \delta\right)$$



ИССЛЕДОВАНИЯ • ИННОВАЦИИ • ТЕХНОЛОГИИ

ТРУДЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ МОЛОДЕЖНОЙ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ

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

ТРУДЫ
ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ МОЛОДЕЖНОЙ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ



ХИМИЯ ПОД ЗНАКОМ «СИГМА»
ИССЛЕДОВАНИЯ, ИННОВАЦИИ, ТЕХНОЛОГИИ

Омск – 2010

Труды Всероссийской научной молодежной школы – конференции
«Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии», Омск,
16–24 мая 2010 г. – с. 440.

Программный комитет школы-конференции:

Академик В.Н. Пармон, ИК СО РАН, Новосибирск (сопредседатель)
Член-корр. РАН В.А. Лихолобов, ИППУ СО РАН, Омск (сопредседатель)
Член-корр. РАН В.И. Бухтияров, ИК СО РАН, Новосибирск
Д.х.н. В.А. Собянин, НГУ, Новосибирск
Д.х.н. А.В. Мышлявцев, ОмГТУ, г. Омск
Д.х.н. А.С. Белый, ИППУ СО РАН, Омск
Д.х.н. П.Г. Цырульников, ИППУ СО РАН, г. Омск
Д.х.н. Г. В. Плаксин, ИППУ СО РАН, г. Омск
Д.х.н. А.С. Фисюк, ОмГУ, Омск
Д.х.н. В.И. Вершинин, ОмГУ, Омск
Д.х.н. Ю.В. Шубин, ИНХ СО РАН, Новосибирск
К.х.н. А. В. Лавренов, ИППУ СО РАН, Омск
К.х.н. А.А. Ведягин, ИК СО РАН, Новосибирск
К.х.н. Н.В. Поендаев, ОмГУ, Омск

Организационный комитет школы-конференции:

к.х.н. Д.А. Шляпин, ИППУ СО РАН, Омск (сопредседатель)
к.х.н. А.В. Матвеев, ИК СО РАН, Новосибирск (сопредседатель)
к.х.н. Е.В. Староконь, ИК СО РАН, Новосибирск
К.х.н. И.В. Мишаков, ИК СО РАН, Новосибирск
Л.А. Белая, ИППУ СО РАН, Омск
М.О. Казаков, ИППУ СО РАН, Омск
О.В. Протасова, ИППУ СО РАН, Омск
Н.Н. Войтенко, ИППУ СО РАН, Омск
Е.А. Булучевский, ИППУ СО РАН, Омск
П.Л. Липин, ИППУ СО РАН, Омск
Т.Н. Афонасенко, ИППУ СО РАН, Омск
Н.В. Мезенцева, ИК СО РАН, Новосибирск

Секретариат школы-конференции:

О.П. Стояновская, ИК СО РАН, Новосибирск
И.А. Стрельцов, ИК СО РАН, Новосибирск
О.В. Протасова, ИППУ СО РАН, Омск



ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

Синтез, строение и свойства боратсодержащих оксидных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза компонентов моторных топлив

А.В. Лавренов

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

E-mail: lavr@ihcp.oscsbras.ru

Возможности простого синтеза, широкого варьирования кислотных и структурных свойств, доступность позволяют рассматривать анион-модифицированные оксиды в качестве перспективных катализаторов и носителей катализаторов, как для традиционных, так и для самых современных процессов получения экологически чистых компонентов топлив и нефтехимического сырья. В данном сообщении будут представлены результаты систематических исследований формирования боратсодержащих оксидов алюминия и циркония как твердых кислотных систем для каталитической олигомеризации бутенов, а также рассмотрены возможности конструирования би- и полифункциональных систем на основе боратсодержащего оксида алюминия, модифицированного металлами и оксидами металлов VI-VIII групп для олигомеризации этилена, одностадийного получения пропилена из этилена, переработки растительного масла в компоненты дизельного топлива.

Процессы олигомеризации алкенов C_2-C_4 давно известны, как возможная основа для получения компонентов бензиновых, реактивных и дизельных топлив с улучшенными эксплуатационными характеристиками. Сегодняшний интерес к олигомеризации подкрепляется перспективами внедрения промышленных способов синтеза легких алкенов из природного газа путем его окислительной димеризации или пиролиза и создания новых более эффективных версий технологий «газ в жидкость». Новые активные катализаторы олигомеризации бутенов были получены нами путем обработки гидроксидов алюминия и циркония ортоборной кислотой с последующим прокаливанием. По данным методов ДСК, РФА и ПЭМ показано, что введение оксида бора затрудняет кристаллизацию фаз оксидов алюминия и циркония. В интервале содержаний оксида бора 10-25 мас.% эффект торможения кристаллизации является наиболее выраженным. Получаемые в ходе прокаливании при 550-700°C материалы являются аморфными и наиболее активными в процессе олигомеризации бутенов. При температуре процесса олигомеризации 200°C, давлении 8 МПа, массовой скорости подачи бутенов 1 ч⁻¹ степень превращения бутенов на разработанном алюмооборатном катализаторе может достигать 94.3-96.6 %.

Для системы NiO/B₂O₃-Al₂O₃, получаемой путем пропитки алюмооборатного носителя (20 мас.% B₂O₃) раствором нитрата никеля с последующим прокаливанием при 500°C, был выявлен экстремальный характер зависимости активности катализатора в олигомеризации этилена от содержания NiO, максимум которой расположен в интервале 4.86-9.31 мас.%. Сопоставление данных каталитических и спектральных исследований (ИК, ИК адсорбированного СО, ЭСДО), а также данных ПЭМ позволило прийти к выводу, что активация этилена на катализаторе NiO/B₂O₃-Al₂O₃ определяется наличием катионов Ni²⁺, находящихся в химическом взаимодействии с носителем. Проведение процесса олигомеризации этилена в жидкой фазе характеризуется участием как никельсодержащих, так и кислотных центров катализатора, и при температуре 200°C, давлении 4.0 МПа, массовой скорости подачи этилена 1.1 ч⁻¹ обеспечивает практически полное превращение этилена при выходе жидких продуктов олигомеризации до 90.0 мас.%.

Для устранения сырьевого дефицита пропилена в настоящее время активно разрабатываются и внедряются в мировую промышленную практику катализаторы и технологии метатезиса этилена и бутенов-2 в пропилен. Недостатком действующих процессов «перевода» этилена в пропилен является их многостадийность. С использованием алюмооборатного носителя впервые была предпринята попытка «объединения» свойств

нанесенного оксида рения, как активного компонента катализаторов метатезиса, со свойствами нанесенного оксида никеля, как активного компонента катализаторов димеризации этилена, для создания нового полифункционального катализатора для прямого, одностадийного синтеза пропилена из этилена. Установлено, что при температурах 40-80°C система NiO-Re₂O₇/V₂O₃-Al₂O₃ может обеспечивать выход пропилена до 11.6 мас.% при селективности образования более 70 %.

Получение и использование моторных топлив биологического происхождения или так называемых биотоплив в последнее время рассматриваются как необходимые меры для принципиального улучшения мировой экологической ситуации. Для получения биодизельных топлив наиболее перспективным считается процесс гидродеоксигенации растительных масел. Сопоставление эффективности Pt-содержащих катализаторов, полученных на основе алюмооксидного и алюмоборатного носителей, в процессе гидродеоксигенации подсолнечного масла показало преимущества использования последнего, связанные с ярко выраженной бифункциональностью его свойств. Система Pt/V₂O₃-Al₂O₃ обеспечивает полную гидродеоксигенацию подсолнечного масла с выходом жидких продуктов 78.6 мас.%, состоящих из алканов, изоалканов, нафтенов и воды. При этом доля дизельной фракции (конец кипения до 350°C) в органической части жидких продуктов достигает 98 мас.%, в состав которой входят почти исключительно алканы C₁₅-C₁₈ (98.2 мас.%). В отличие от этого система Pt/γ-Al₂O₃ характеризуется присутствием кислородсодержащих соединений в жидких продуктах гидродеоксигенации.

Достижения, проблемы и перспективы развития аналитической химии

В.И. Вершинин

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а

E-mail: vyvershinin@yandex.ru

Основным достижением аналитической химии (АХ) как науки в XVIII - XIX в. стало формирование общего перечня объектов обнаружения (определения) и выявление характеристических свойств каждого объекта. В частности, были открыты и изучены все распространенные в природе элементы, выявлены характеристические свойства важнейших органических соединений. Это позволило в XX в. создать системы методов и методик для анализа объектов разного типа (сплавы, горные породы, нефтепродукты и т.п.). Другими достижениями современной АХ стали: теоретическое обоснование химических методов анализа и создание системы аналитического контроля технологических процессов. В докладе будут выделены достижения отечественных аналитиков в каждой из этих областей.

К началу XXI века актуальными, но нерешенными проблемами АХ остаются: а) формирование общих для всех методов анализа теоретических основ нашей науки; б) разработка экономически приемлемой системы массового анализа биообъектов и объектов окружающей среды. Решение этих проблем с использованием достижений метрологии, хемометрики и информатики составляет перспективу развития АХ в XXI веке.

Более детально в докладе будут освещены проблемы, связанные с разработкой методов анализа катализаторов и исследованием каталитических процессов. Необходимы новые (надежные, селективные и практически доступные) методы вещественного анализа поверхностного слоя катализаторов; высокочувствительные методики достоверного обнаружения и определения интермедиатов; универсальные методики непрерывного и одновременного определения множества органических веществ (для мониторинга реакционных смесей в лабораторных и промышленных реакторах). В докладе будут сопоставлены возможности использования известных методов анализа для решения этих задач.

Применение фотоэмиссионных методов для исследования металл-оксидных катализаторов окисления

А.И. Боронин

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2*

E-mail: boronin@catalysis.ru

Исследование гетерогенных катализаторов представляет необходимый этап в установлении механизмов протекания каталитических реакций. Установление механизмов гетерогенно-каталитических реакций является сложной задачей и требует комплексного применения различных физико-химических методов, включая кинетические, структурные и спектральные. В этом ряду спектральные методы, основанные на явлении фотоэмиссии, играют особую роль в установлении состава и свойств катализаторов. Фотоэмиссионные методы позволяют детально охарактеризовать электронное состояние поверхности и, в связи с этим, являются незаменимыми для изучения гетерогенных катализаторов. В зависимости от специфики организации процесса фотоэмиссии все методы подразделяются на ряд отдельных самостоятельных методов, таких как ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФЭС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), фотоэлектронная спектроскопия с применением синхротронного излучения (SRPES) и др.

Наиболее мощным и широко используемым фотоэмиссионным методом установления химического состава и электронной структуры поверхности катализаторов является метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). В данной презентации рассматривается применение РФЭС для металл-оксидных катализаторов, в которых отдельные компоненты, как правило, обладают как диэлектрическими (носитель), так и металлическими (активный компонент) свойствами, характеризуясь рядом особенностей, которые не могут быть описаны в рамках классических приближений и подходов.

На примере ряда практически важных металл-оксидных каталитических систем показано, что для точной интерпретации фотоэлектронных спектров и определения валентного состояния элементов поверхности катализаторов зачастую необходимо совместное применение метода РФЭС и структурных методов, таких как EXAFS, ПЭМВР, РФА и др., методов колебательной спектроскопии, а также расчетных квантовохимических методов.

В данной работе также обсуждается применение фотоэмиссионных методов для исследования состояния поверхности катализаторов непосредственно в присутствии реакционной среды с целью ответа на традиционный вопрос о возможности протекания катализа через слабосвязанные состояния. В заключительной части работы излагаются методические аспекты применения фотоэлектронной спектроскопии для исследования кинетики протекающих на поверхности катализаторов процессов.

Нанокристаллические аэрогели оксидов металлов как деструктивные сорбенты и катализаторы

А.Ф. Бедило

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

E-mail: abedilo@bk.ru

Аэрогели представляют собой материалы, получаемые сушкой гелей в сверхкритических условиях, когда поверхностное натяжение отсутствует. Подобная технология позволяет избежать разрушения структуры пор и получать материалы с малым размером наночастиц,

очень развитой поверхностью, низкой плотностью, и большим количеством поверхностных дефектов, что делает их очень перспективными для использования в качестве адсорбентов и катализаторов. При этом адсорбционные и химические свойства очень малых кристаллов оксидов металлов существенно зависят от их размера.

Однако до недавнего времени мало было известно о способах контроля их свойств при синтезе. В настоящем проекте было детально исследовано влияние различных модифицирующих добавок, таких как различные кислоты, бета-дикетонаты, ароматические спирты и т.п. на свойства получаемых нанокристаллических оксидов магния, алюминия и циркония. Также было изучено влияние условий гидролиза, второго растворителя и его соотношения с основным спиртом. Результаты подобного подробного исследования влияния модификаторов и условий реакции на свойства наноразмерных оксидов позволили нам лучше контролировать эти свойства и получать материалы с большей удельной поверхностью и меньшим размером наночастиц. Так, удалось синтезировать аэрогели с размером частиц 2-5 нм и удельной поверхностью выше 1000 м²/г для гидроксидов магния и алюминия, и выше 500 м²/г для гидроксида циркония.

Было показано, что нанокристаллический аэрогельный оксид магния со средним размером кристаллитов 3-5 нм является активным адсорбентом и катализатором для разложения ряда галогенорганических соединений. Многие такие реакции протекают на нанокристаллическом MgO при температурах на сотни градусов ниже, чем на оксиде магния с крупным размером кристаллов. В большинстве случаев наблюдается полная деструктивная адсорбция на поверхности нанокристаллов, т.е. удается полностью разложить молекулы адсорбатов до безвредных химических соединений. Также было показано, что нанокристаллический MgO трансформируется в реакции с хлорбутаном в MgCl₂, который оказался активным катализатором дегидрохлорирования. Детальное исследование изменений текстуры в процессе топахимического превращения оксида магния в хлорид позволило установить влияние текстуры на особенности протекания его реакций с галогенорганическими соединениями.

Существенным недостатком нанокристаллических основных оксидов является их быстрая дезактивация в присутствии воды. Для повышения гидрофобных свойств таких материалов было предложено наносить на них «умное» углеродное покрытие. Были разработаны способы нанесения такого покрытия путем введения соответствующих модификаторов на стадии образования геля, а также в результате превращений различных органических соединений на уже готовом оксиде магния. Было показано, что такое покрытие может выступать в качестве гидрофобного барьера, защищая нанокристаллический оксид магния от адсорбции воды и превращения в гидроксид. Было показано, что покрытый углеродом аэрогельный оксид магния обладает существенно большей стабильностью в реакции каталитического дегидрохлорирования хлорбутана в присутствии воды, чем аналогичный оксид, не содержащий углерода. Детальная характеристика такого углеродного покрытия показало, что оно состоит из отдельных островков аморфного углерода на поверхности оксида, часть поверхности которого остается доступной для протекания химических реакций.

Было показано, что покрытие поверхности нанокристаллического MgO пористым углеродным покрытием позволяет значительно повысить его реакционную способность в реакции с CF₂Cl₂. Было установлено, что эта реакция характеризуется продолжительным индукционным периодом, после которого протекает быстрое превращение MgO в MgF₂. При этом введение всего 1 % углерода приводит к значительному сокращению индукционного периода, а при введении 10 % углерода он сокращается в 3 раза.

Также было показано, что можно получать активные аэрогели Al₂O₃ и ZrO₂ с высокой кислотностью путем их модификации серной кислотой. Были синтезированы сульфатированные аэрогели Al₂O₃ с удельной поверхностью ~600 м²/г, которые обладали наиболее высокой активностью из всех изученных систем в реакции разложения (2-хлорэтил)этил сульфида при комнатной температуре.

Работа выполняется при поддержке CRDF (Грант RUE1-2893-NO-07).

Каталитическое обезвреживание выхлопных газов дизельных автомобилей

И.В. Мишаков

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

E-mail: mishakov@catalysis.ru

Неуклонно растущее число автомобилей, работающих на углеводородном топливе, уже давно превратилось в глобальную экологическую проблему, которая грозит обернуться серьезными неприятностями для жителей густо населенных мегаполисов. Несмотря на то, что в мире активно ведутся разработки альтернативных, экологически безвредных моделей машин (электромобили, автомобили на водородном топливе), они пока не в состоянии составить весомую конкуренцию традиционным двигателям внутреннего сгорания, и потому не смогут в обозримом будущем серьезно потеснить их на мировом рынке. С другой стороны, все более ужесточаются требования к уровню экологической безопасности автотранспорта. Таким образом, по-прежнему актуальными остаются вопросы разработки новых, более совершенных систем очистки выхлопных газов.

Для обезвреживания выхлопных газов на автомобили устанавливают специальные нейтрализаторы, или так называемые «дожигатели». Каталитический нейтрализатор современного автомобиля представляет собой целую систему очистки, состоящую из нескольких блоков, каждый из которых выполняет свою конкретную функцию. В упрощенном виде, задача нейтрализатора сводится к удалению из состава выхлопных газов следующих вредных примесей:

- СО (продукт неполного окисления);
- Углеводороды (несгоревшее топливо);
- Оксиды азота NO и NO₂ (в общем виде NO_x);
- Оксид серы SO₂;
- Твердые частицы (сажа).

В отличие от бензиновых дожигателей (трехмаршрутных катализаторов) нейтрализаторы выхлопов дизельных двигателей работают в условиях значительного избытка кислорода. С одной стороны, это дает возможность эффективно окислять СО и углеводороды, однако с другой стороны, значительно осложняется проблема нейтрализации оксидов азота, что вынуждает использовать в системе очистки так называемые NO_x-ловушки и возить на борту дополнительные реагенты (мочевина). Наиболее существенным отличием дизельного нейтрализатора является наличие сажевого фильтра в системе очистки. Сажевые фильтры дизельных автомобилей также содержат катализаторы, что позволяет не только задерживать частицы сажи, но и окислять их по мере накопления.

В лекции будет проанализирована роль дизельного транспорта в общем загрязнении окружающей среды, сформулированы принципы подавления газообразных и твердых загрязнителей, а также представлены основные типы катализаторов и показан принцип их функционирования [1]. Подробно будут рассмотрены факторы, влияющие на активность и стабильность работы катализаторов. Значительное внимание будет уделено вопросам организации лабораторных тестов и ресурсных испытаний образцов катализаторов, а также разработке каталитических систем нового поколения.

Литература

1. Heck R.M., Farrauto R.J. / Catalytic air pollution control: commercial technology. Second edition, 2002, John Wiley & Sons, Inc., New York, USA.

Макромолекулы с системой полисопряжения и их роль в формировании углеродных структур

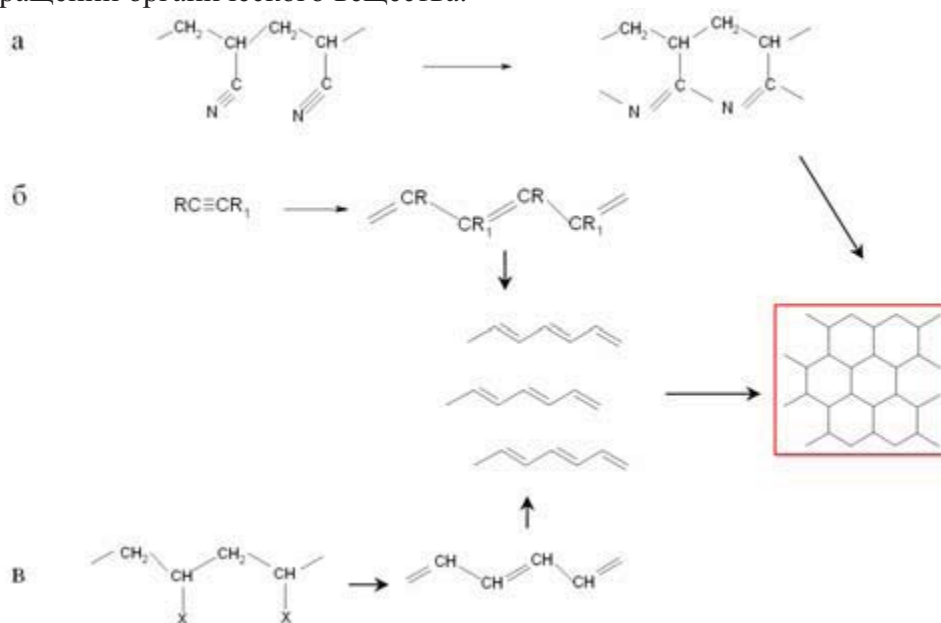
Ю.Г. Кряжев

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

E-mail: kriaghev@ihpp.oscsbras.ru

Химия соединений, молекулы которых содержат развитую систему сопряжения, вызывает неослабевающий интерес исследователей уже в течение полувека. При этом отмечается, что полисопряженные структуры (ПСС), полученные как в результате пиролиза органических соединений, так и синтетическим путем, можно выделить в особый класс веществ, характеризующийся рядом специфических свойств. Согласно сложившимся представлениям, для ПСС вследствие делокализации π - электронов по цепи сопряжения характерны сближение величин потенциала ионизации и сродства к электрону, легкая поляризуемость блоков сопряжения, склонность к донорно-акцепторным взаимодействиям. Этим объясняется специфика свойств ПСС, таких как электропроводимость, парамагнетизм, каталитическая активность, способность к ингибированию радикально-цепных реакций, в частности, высокая эффективность ПСС в качестве термостабилизаторов полимерных материалов. Широко распространено использование комплексов с переносом заряда ПСС с неорганическими и органическими донорами и акцепторами электронов в качестве органических полупроводников, фотопроводников и других материалов со специфическими электрофизическими свойствами.

Образование ПСС термодинамически выгодно, поскольку сумма энергий несопряженных одинарной и двойной углерод-углеродной связей равна 770-785 кДж/моль, а в системе полисопряжения эта величина возрастает до 820-880 кДж/моль. В связи с этим, образование ПСС можно рассматривать как закономерный результат химической эволюции и термопревращений органического вещества.



На основе мирового опыта исследований можно заключить, что формирование углеродных материалов (волокон, активных углей, углеграфитовых изделий и т.п.) при пиролизе и других видах энергетического воздействия на органическое вещество обычно проходит через промежуточную стадию образования полисопряженных структур. Приведенная ниже схема иллюстрирует формирование графеноподобных структур из различных видов ПСС, получаемых, например, на основе полиакрилонитрила (а), продуктов полимеризации мономеров ацетиленового ряда (б) или внутримолекулярного

элиминирования в макромолекулах с подвижными заместителями (в), например, дегидратации поливинилового спирта или дегидрогалогенирования галогенполимеров.

Основным принципом технологически приемлемых способов получения углеродных материалов при термообработке органических соединений (в том числе полимеров) является подавление процессов деструкции с образованием летучих углеродсодержащих продуктов и развитие процессов структурирования - формирования макромолекулярного углеродного скелета. Именно с образованием и развитием ПСС связывают возникновение центров роста углеродных структур (коксаобразования) при термоллизе полимеров.

В этой связи перспективным направлением исследований является изучение формирования и поведения полисопряженных структур в процессах термораспада полимеров, используемых для получения углеродных материалов.

На ряде примеров показана целесообразность введения предварительной (низкотемпературной) стадии формирования ПСС в исходном полимере в технологических процессах получения углеродных материалов. Кроме того, как метод совершенствования процессов карбонизации следует рассматривать принудительную генерацию коксообразующих центров - зародышей роста углеродных структур, используя различные приемы для стимулирования роста ПСС. Благодаря повышенной термостабильности ПСС, способных сохранять свои структурные особенности при термопревращениях на последующих этапах карбонизации, появляется возможность предопределять строение, размеры и взаимное расположение структурных элементов углеродного материала на низкотемпературных стадиях его синтеза.

Возможности современной масс-спектрометрии в решении проблем анализа сверхсложных смесей (нефть, гумус, протеомы)

Е.Н. Николаев*, И.А. Попов

*Институт энергетических проблем химической физики РАН, г. Москва, Ленинский проспект, д. 38, корп. 2
Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4*

*E-mail: nikolaev@chph.ras.ru

Масс-спектрометрия – инструментальный метод аналитической химии, который интенсивно используется как для решения исследовательских задач в научных лабораториях, так и для решения аналитических задач, возникающих в практической сфере – в промышленности, медицине, охране окружающей среды и др. Масс-спектрометры по своей конструкции, а так же по типу ионных источников настолько же разнообразны, насколько разнообразны их применения. Среди наиболее распространенных масс-анализаторов можно выделить времяпролетные масс-анализаторы, квадрупольные масс-фильтры и квадрупольные ионные ловушки, масс-спектрометры ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье, орбитальные ионные ловушки, которые используются в комбинации с ионными источниками на основе электронного удара, химической ионизации при атмосферном давлении, лазерной десорбции/ионизации из матрицы, электрораспыления. Масс-спектрометры Астона, т.н. масс-спектрометры с секторным магнитным полем, в настоящее время используют редко, в основном при решении задач изотопного и элементного анализа. Все перечисленные масс-спектрометры различаются по своим аналитическим характеристикам – точности измерения массы, разрешающей способности, диапазону измеряемых масс, динамическому диапазону концентраций исследуемых веществ, чувствительности.

Особенности конструкции и аналитические характеристики масс-спектрометров в первую очередь определяются их применениями. Масс-спектрометрические методы активно используются при исследованиях в биологии, химии, биохимии, медицине, в исследованиях окружающей среды, промышленности и т.д. Активное использование масс-спектрометрии

как метода химического анализа именно в химии началось в 50-х годах XX века. В то время наиболее распространенными были секторные магнитные масс-спектрометры с ионными источниками на основе электронного удара, а основным потребителем таких исследований была нефтехимия и нефтепереработка. За время долгого использования таких методов были накоплены огромные библиотеки масс-спектров электронного удара включающие масс-спектры практически всех известных летучих соединений. Существенным недостатком метода электронного удара является то, что с его помощью можно работать только с летучими веществами и анализировать относительно небольшие молекулы, массы которых не превышают 1000 Да. Для исследования больших по размерам молекул были разработаны методы химической ионизации и ионизации на основе бомбардировки быстрыми атомами, вторичной ионной эмиссии, полевой десорбции, плазменной ионизации. Все вышеперечисленные методы позволяют работать с молекулами, массы которых не превышают 10 кДа. Поэтому настоящей революцией в масс-спектрометрии стало изобретение новых методов ионизации – электрораспыления и лазерной десорбции/ионизации из матрицы, при помощи которых можно ионизировать молекулы практически любой массы.

Существует высокий интерес к изучению сложных смесей органических веществ, таких как нефть, гумус и др. Особенностью таких смесей является высокое разнообразие физико-химических свойств молекул, входящих в состав, что существенно затрудняет их анализ. Для решения задач такого рода используются масс-спектрометры ионного циклотронного резонанса с преобразованием Фурье, которые являются масс-спектрометрами сверхвысокого разрешения, в комбинации с ионными источниками на основе электрораспыления или фотоионизации. При анализе таких смесей получаются масс-спектры, содержащие большое количество пиков (20-30 пиков на 1 Да), что соответствует высокой информационной насыщенности результатов измерений. Для обработки экспериментальных результатов используются методы двумерного представления масс-спектров и построения так называемых диаграмм Кендрика и Ван-Кревелена в единицах масс, соответствующих массам разных функциональных групп (например C/N_2). Используются также новые методы статистического анализа результатов масс-спектрометрических исследований сложных смесей на основе обобщенной статистики разности масс.

Для более грубого анализа нефти и нефтепродуктов используется техника газовой хроматографии в комбинации с масс-спектрометрией (GC MS) или двойной масс-спектрометрии (GC MS/MS). На основе методов двойной масс-спектрометрии создан подход множественного мониторинга реакций (MRM), который основан на идентификации веществ по продуктам их фрагментации в масс-спектрометре. При использовании техники MRM на масс-спектрометрах с тройным квадруполем достигается наивысшая чувствительность (порог обнаружения на уровне 10 пМ) и динамический диапазон концентраций исследуемых веществ (10^6).

Циклические методы сжигания и конверсии углеводородов: материалы и технологии

А.Г. Окунев

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

E-mail: okunev@catalysis.ru

Парниковый эффект заставляет искать новые способы переработки углеводородов, позволяющие в качестве побочного продукта получать концентрированный углекислый газ, пригодный для дальнейшего захоронения. Хотя парниковый эффект сам по себе еще нуждается в наблюдении и подтверждении, задача выделения CO_2 из продуктов реакции привлекла внимание к новому классу технологий, который до сих пор оставался в тени – циклическим процессам переработки углеводородов.

В докладе будут рассмотрены перспективные циклические процессы конверсии и сжигания углеводородов в реакторах с неподвижным и кипящим слоем: сорбционно-каталитическая конверсия (SERP), выделение CO₂ с использованием высокотемпературного регенерируемого поглотителя, окисление топлива на твердых кислородных носителях (CLC). Общей чертой таких процессов является использование твердофазных реакций для проведения циклов связывания и выделения продуктов или реагентов на разных стадиях процесса. В докладе определены требования к эффективным материалам для циклических процессов, рассматриваются возможные текстурные изменения активного компонента и его взаимодействие с носителем.

Новые углерод-углеродные композиционные материалы: получение и применение

Ю.В. Суровикин

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

E-mail: suruv@ihcp.oscsbras.ru

Углеродные материалы, благодаря своим уникальным эксплуатационным свойствам, занимают одно из важных мест в деятельности человека. Своеобразие природы элементарного углерода предопределяет наличие целого спектра различных форм углеродных материалов. При этом многообразие свойств реализуется путем получения, как специальных классов углеродных материалов, так и композиций на их основе.

Современное развитие науки и техники выдвигает новые требования к качеству углеродных изделий и вызывает необходимость создания новых синтетических углеродных материалов с широким диапазоном физико-химических и механических свойств. Одним из приоритетных направлений, развиваемых в последнее время, является создание композиционных углерод-углеродных материалов на основе пиролитического углерода в качестве связующего или матрицы и различных армирующих наполнителей, как в виде порошков, так и в виде волокон.

Среди новых углеродных материалов повышенный интерес вызывают гранулированные углерод-углеродные материалы на основе наноразмерного дисперсного и пиролитического углеродов.

В докладе обобщен многолетний опыт научно-исследовательских и конструкторских работ по разработке основ синтеза и созданию уникальной, не имеющей мировых аналогов опытно-промышленной технологии получения новых углерод-углеродных материалов различного назначения. Рассмотрены основные закономерности их синтеза, а так же эксплуатационные характеристики полученных материалов. Показана возможность регулирования физико-химических свойств на любом из этапов их синтеза.

Уникальные физико-химические свойства нового углерод-углеродного композиционного материала позволяет его успешно применять даже без дополнительной обработки в ряде отраслей промышленного производства, например, в качестве легирующей добавки при получении высококачественных сталей, а так же при изготовлении углеграфитовых и электроугольных изделий специального назначения.

В результате дополнительной парогазовой обработки углерод-углеродного композиционного материала в среде различных окислителей создан новый класс пористых углеродных материалов, обладающих преимущественно мезопористой структурой: катализаторов и носителей для катализаторов, а также сорбентов различного назначения.

Имея пиролитическую природу, новые пористые материалы значительно превосходят традиционно применяемые активные угли по механической, термической и химической стойкости, а также по уровню неуглеродных примесей.

Испытания новых пористых материалов в различных отраслях промышленности подтвердили его высокие эксплуатационные качества. Разновидности гранулированных

углерод-углеродных материалов нашли успешное применение на производствах черной и цветной металлургии, в процессах химического и нефтехимического синтеза, на предприятиях ряда отраслей промышленности, основанных на сорбционных технологиях, а также в практике медицины и охраны окружающей среды, в том числе в процессах подготовки воды хозяйственно-питьевого назначения, очистки сточных вод.

Разработка катализаторов синтеза многостенных нанотрубок и исследование их свойств

В.Л. Кузнецов

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

E-mail: kuznet@catalysis.ru

В Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН развивается методология разработки эффективных катализаторов синтеза углеродных нанотрубок, базирующаяся на анализе влияния реакционных условий и состава катализаторов на формирование углеродных отложений на поверхности металлических катализаторов. Основные положения методологии базируются на предположении об определяющей роли стадии зародышеобразования углерода на поверхности металлических частиц на тип углеродных отложений и на анализе фазовых диаграмм многокомпонентных металл-углеродных систем, что в конечном итоге позволяет сформулировать необходимые условия для селективного получения тех или иных типов нанотрубок углерода.

Разработан новый способ получения нанесенных металлических катализаторов, позволяющий получать высокодисперсные оксидные носители с гомогенным распределением в них ионов металлов подгруппы железа. Установлено, что с использованием такого типа катализаторов, в зависимости от условий формирования металлических частиц, с участием одного и того же типа активного компонента катализатора можно производить различные по структуре типы углеродных отложений (углеродные нити и волокна, многослойные и однослойные нанотрубки). Наиболее оптимальными для формирования высокодисперсных металлических частиц являются системы изначально представляющие собой ионы металла, распределенные в инертной матрице носителя. Их восстановление в различных условиях позволяет получать частицы металла различного размера, обуславливающие рост нанотрубок различного диаметра. Разработаны катализаторы, позволяющих синтезировать различные МСНТ с варьируемым распределением УНТ по диаметру с содержанием трубок более 95 %. Этот продукт может быть использован без очистки от металла катализаторов для получения прочных токопроводящих полимерных композитов.

Введение УНТ в полимерные матрицы позволяет получать композиционные материалы с улучшенными эксплуатационными свойствами. В качестве наиболее перспективных для МСУНТ приложений следует также отметить: высокопрочные композитные полимерные материалы, армированные УНТ; токопроводящие полимеры: высокопрочные резины; композиционные материалы катодов и анодов литиевых батарей высокой емкости; суперконденсаторы; молниезащитные покрытия для самолетов; химические сенсоры; электрические контакты для пластиковой электроники: печатные токопроводящие соединения; трещиностойчивые керамики и бетоны; покрытия, защищающие от электромагнитного излучения.

Полная переработка отходов заготовки древесины – перспективный путь создания новых материалов и биорегуляторов

Э.Е. Нифантьев^{1,*}, Г.З. Казиев², М.П. Коротеев², А.Т. Телешев², Т.С. Кухарева²

¹Институт элементарорганических соединений имени ак. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28

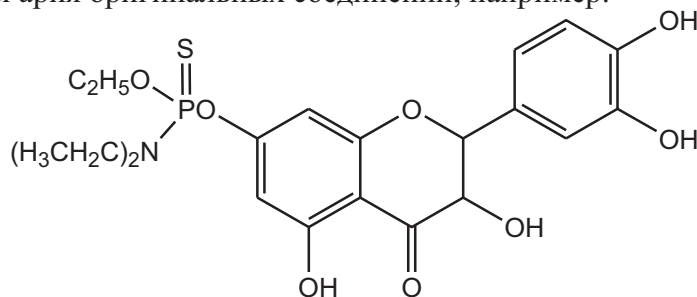
²Московский педагогический государственный университет, химический факультет, 119021, г. Москва, Несвижский пер., 3

*E-mail: phoc@ineos.ac.ru

В настоящее время в промышленном сегменте ресурсосберегающих технологий часто обходят стороной проблему полной переработки отходов заготовки древесины. Огромная масса корневищ, ветвей, коры и других продуктов остаются невостребованными. Более того вся эта масса подвергается гниению и создает большие сложности экологического характера. А между тем эти «отходы» могут и должны перерабатываться методами органической химии и технологии (в ряде стран так и делается).

Нами разработана и опробована фундаментальная схема полной переработки лиственницы, являющейся основной культурой в сибирской части России. Схема основана на идее дезинтеграции отходов в аппаратах типа «кавитатор», производство которых в настоящее время освоено в нашей стране. Кратковременный акт дезинтеграции отходов в водной среде приводит к образованию пульпы, которая легко разделяется на твердый продукт, являющийся ценным оригинальным материалом и водные растворы известных и неизвестных органических продуктов, смол, полисахарид арабиногалактан и в том числе флаваноид дигидрокверцетин.

В рамках текущей работы мы рассматривали упомянутые органические продукты как перспективный фундаментальный ресурс для тонкого органического синтеза. В настоящее время получена целая ария оригинальных соединений, например:



Которые рассматриваются как эффективные лекарства для лечения онкологических заболеваний, ожогов и других заболеваний.

Физико-химические принципы самоорганизации пористых наноструктур в растворах

В.Б. Фенелонов, М.С. Мельгунов*

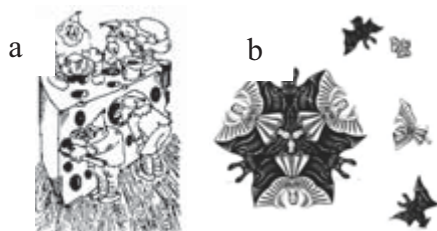
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

*E-mail: max@catalysis.ru

Одно из наиболее озвученных научных направлений XXI века связано с исследованиями в области нанотехнологий, которые уже становятся фундаментом для прорыва в микроэлектронике, нелинейной оптике, фармацевтике и т.д. и т.п., где далеко не последнее место занимают перспективы использования нанотехнологий в катализе. Строго говоря, катализ изначально связан с наносистемами, что следует, например, из определяющей роли

дисперсности активных компонентов, широком использовании организованных наносистем типа цеолитов или кеггиновских ионов и т.д.

Существует два принципиальных подхода для решения нанотех-нологических задач, которые иллюстрируются на рисунке: метод **а)** «*top down*» (сверху вниз) и **б)** «*bottom up*» (снизу вверх). В случае «а» предусматривается регулировка и манипуляции с исходным относительно макроскопическим предшественником путем некоторого его разрушения,



удаления и добавления части компонентов, т.е. внешнего воздействия. По сути, многие современные технологии основаны преимущественно именно на этом принципе. Вариант «б» - это самоорганизованная сборка из предельно диспергированного предшественника, например, из молекулярного его состояния. Именно этот способ сборки используется в природе, он осуществляется

преимущественно за счет внутренних механизмов с обменом энтальпии и энтропии с окружающей средой.

Данная лекция посвящена условиям и механизмам реализации метода «б» при осаждении неорганических компонентов в водных растворах. Акцент сделан на формирование упорядоченной наноструктуры в системах из SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и т.д., широко распространенных в гетерогенном катализе. Переход от хаотичной к организованной структуре обеспечивает более тонкое регулирование пористой структуры (а в перспективе – и химического состава и структуры активных центров), регулирование кинетики и селективности за счет молекулярно-ситовых эффектов, может стать базой для направленного синтеза многокомпонентных катализаторов. Во всяком случае, за рубежом к таким исследованиям относятся крайне серьезно, по этой тематике ежегодно издаются многие сотни публикаций.

В лекции рассматриваются два основанных варианта самоорганизованной сборки: 1) в присутствии поверхностно-активных веществ (ПАВ) или 2) относительно низкомолекулярных структуроуправляющих агентов (*structure direction agent*), не обладающих свойствами ПАВ. Типичным примером первой группы являются МММ (мезопористые мезофазные материалы типа МСМ-41, МСМ-48 и др. разного состава и структуры, пример второй группы – синтез цеолитов и цеолитоподобных материалов).

Рассмотрены особенности самоорганизованной сборки, включающие геометрические факторы (принцип ключ-замок Фишера), согласованность электростатических полей и зарядов (принцип электронный ключ-замок Лена), молекулярное узнавание подходящих партнеров на расстояниях в десятки нм и их принудительное ориентированное сближение, условия образования и свойства активированных комплексов и комплексов-ингибиторов; особые свойства мицеллярных поверхностей и т.д. В заключение кратко рассмотрено формирование углеродных мезопористых материалов, металлорганических форм (МОФ) и некоторые другие варианты самоорганизованной сборки упорядоченных наноструктур.

Получение наноразмерных сплавов благородных металлов термолизом многокомпонентных соединений-предшественников

Ю.В. Шубин

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

E-mail: shubin@che.nsk.su

Используемые в настоящее время химические способы получения наноразмерных сплавов базируются, главным образом, на методах последовательного восстановления индивидуальных предшественников либо на коллоидном методе. Данные подходы имеют

существенные недостатки, а именно – неопределенность фазового состава и строения получаемого материала, трудность точного соблюдения необходимого соотношения атомов в синтезируемых частицах, а также сравнительная сложность методик.

Одним из весьма перспективных способов получения наносплавов является использование термолиза многокомпонентных соединений-предшественников, содержащих в своем составе все компоненты сплава. Ключевым преимуществом данного подхода является то, что необходимое соотношение атомов металлов задается составом соединения-предшественника. Применительно к благородным металлам такими предшественниками являются двойные комплексные соли (ДКС) и твердые растворы одноядерных комплексов. Термолиз ДКС в условиях сравнительно низких (100–400°C) температур приводит к получению как равновесных, так и метастабильных наноразмерных систем, образованных фазами неупорядоченных твердых растворов либо интерметаллических соединений. В совокупности с простотой синтеза ДКС, и легко контролируемым процессом термолиза эта методика приобретает серьезные преимущества для реализации в современных технологиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 08-03-00603-а), Междисциплинарного проекта СО РАН № 112, Государственного контракта № П960 Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.

Новые возможности переработки природных и попутных нефтяных газов

П.Г. Цырульников

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

E-mail: tsyr@ihcp.oscsbras.ru

Состав природного и попутных нефтяных газов (ПНГ) представлен, в основном, метаном. Поэтому фундаментальная задача – поиск путей активации связи С–Н в молекуле метана. Прежде всего, это – высокотемпературный катализ окислительных превращений метана.

Наиболее разработанные направления каталитических окислительных превращений метана: паровая и углекислотная конверсия в синтез – газ; парциальное окисление в синтез-газ; окислительная конденсация в C₂₊ углеводороды; каталитическое сжигание.

В последние 10 лет всё большее внимание привлекает путь превращения метана в ценные продукты через образование из метана ацетилен с последующим его селективным гидрированием в этилен. Общепринято сжигание части метана с достижением высоких температур, порядка 1500°C, при которых происходит образование ацетилен из метана. Для увеличения селективности по ацетилену используются малые времена контакта до 0,01 с и закалывание выходящих продуктов.

Нами показано, что субокислительный пиролиз метана (CH₄:O₂ ≥ 1:1) при температурах ≥ 1000°C может быть каталитическим. В частности, в качестве катализатора исследован фехралевый сплав, нагреваемый электрическим током, определены продукты реакции в широком интервале температур (700 – 1200°C); найдены условия, при которых селективность по ацетилену выше, чем при гомогенном окислительном пиролизе.

Обнаружены различные морфологические формы углерода, образующиеся на катализаторе. Исследовано влияние условий процесса на их образование.

Показана перспективность дальнейших исследований субокислительного пиролиза метана на резистивных катализаторах в фундаментальном и прикладном планах.

Разработка процессов получения биотоплива через каталитическую переработку биожидкостей

В.А. Яковлев*, В.Н. Пармон

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

*E-mail: yakovlev@catalysis.ru

Потребление нефти сильно увеличилось в 20-ом веке, в основном из-за роста автомобильной промышленности. Сегодня ископаемые топлива – уголь, нефть и природный газ обеспечивают более $\frac{3}{4}$ от общего потребления энергии в мире. В настоящее время возобновляемые источники энергии привлекают все большее внимание из-за повышения стоимости ископаемых энергоносителей на фоне невосполнимого потребления. При этом технологический уровень переработки биомассы значительно ниже, чем в нефтепереработке, что является основной причиной высокой себестоимости биотоплива. Биодизель и биоэтанол в основном производятся из пищевого сырья, что играет отрицательную роль на распространении биотоплива. В связи с этим, перед научным сообществом стоит задача не только улучшить существующие биотехнологические процессы, но и разработать новые эффективные технологии для переработки разнообразного возобновляемого сырья. Применение каталитических технологий может сыграть ключевую роль в развитии биоэнергетики в целом.

В Институте катализа СО РАН проводятся интенсивные исследования в рамках международных и российских проектов по следующим направлениям:

- получение биодизеля в присутствии гетерогенных катализаторов;
- получение высокоцетанового дизеля из растительных масел через их гидрокрекинг;
- каталитическое облагораживание продуктов пиролиза биомассы;
- получение био-син-газа через паровой риформинг карбонизированной биомассы;
- получение микро- и мезопористых углеродных материалов из биомассы;
- сжигание низкокалорийного твердого топлива в кипящем слое катализатора.

Основная роль специалистов ИК СО РАН в рамках данных направлений заключается в разработке новых катализаторов и отработке технологических параметров целевых процессов, что и является темой презентации.

Передовые окислительные технологии для защиты окружающей среды

Д.В. Козлов*, А.В. Воронцов, Е.В. Пархомчук, Е.А. Козлова,
П.А. Колинко, А.С. Бесов, В.Н. Пармон

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

*E-mail: kdvd@catalysis.ru

Рост добывающего, перерабатывающего и промышленного производств в России, так же как увеличение количества автомобилей и ряд других факторов приводят к тому, что степень загрязненности окружающей среды и, в частности, воды и воздуха в городах известными и новыми химическими соединениями достигла критического уровня. Развитие птицеводства и животноводства тоже дает вклад в общую загрязненность среды за счет микроорганизмов и неорганических загрязнений, таких как аммонийные соединения. Растущая мобильность населения приводит к тому, что жители России всё чаще сталкиваются с новыми нехарактерными болезнями, прибывающими из «тёплых» стран. Всё вышперечисленное побуждает к поиску альтернативных способов очистки окружающей среды, которые были бы универсальными, т.е. работали бы на широком круге объектов; были бы эффективны

даже при низких концентрациях загрязнителей и просты с точки зрения технической реализации. К таким способам относятся так называемые «Передовые окислительные технологии» (AOT's или Advanced Oxidation Technologies).

AOT's включают в себя озонирование, фотокатализ, ультразвуковую обработку и каталитические реакции с использованием пероксида водорода. Общим во всех методах является то, что окисление субстрата идет под воздействием активных окислительных частиц, образующихся экологически безопасным способом без образования дополнительных токсичных продуктов.

Фотокаталитические процессы инициируются УФ излучением, поглощаемым полупроводниковым фотокатализатором. Энергия возбуждения, возникающая после поглощения света фотокатализатором, может быть использована для ведения процессов окисления, инактивации и минерализации микроорганизмов, а также разложения воды с образованием водорода. Наиболее активный фотокатализатор – диоксид титана – может быть эффективно использован для всех этих процессов. Перспективным является так же использование TiO_2 для получения водорода путем фотокаталитического восстановления воды [1].

Другой перспективной системой очистки воды является система Фентона, представляющая собой гомогенный раствор соли железа и пероксида водорода. Однако для практического использования гетерогенные аналоги системы Фентона, в которых активные ионы железа включены в твердофазные носители, имеют несомненные преимущества по сравнению с гомогенными растворами [2]. Гетерогенные системы позволяют легко отделять катализатор от реакционной смеси, многократно повторно использовать катализатор и, в случае необходимости, регенерировать его. Кроме того, можно обойти такие недостатки гомогенной реакции Фентона, как узкий диапазон pH ($[\text{H}^+] < 10^{-3}$ М), при которых система активна; дезактивация в присутствии комплексообразующих веществ; загрязнение обрабатываемых растворов ионами железа и, во многих случаях, образование большого количества шламового гидроксида железа.

В Институте катализа за 15 лет проведенных исследований показана высокая эффективность передовых окислительных технологий в процессах минерализации органических и гетероатомных соединений до CO_2 , H_2O и минеральных кислот [3]. При этом часто процессы минерализации протекают без образования токсичных промежуточных продуктов. За этот период разработан ряд приборов [4], использующих фотокаталитический принцип работы, предназначенных для очистки и дезинфекции воздуха во внутренних помещениях различного объема от комнаты до станции метрополитена и различного уровня загрязненности от бытового воздуха до промышленных газов.

Литература

1. Kozlova E.A., Korobkina T.P., Vorontsov A.V., Parmon V.N. Enhancement of the O_2 or H_2 photoproduction rate in a $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ - TiO_2 system by the TiO_2 surface and structure modification, *Appl. Catal. A*, 2009, v. 367, p. 130-137.
2. Makhotkina O.A., Preis S.V., Parkhomchuk E.V. Water delignification by advanced oxidation processes: Homogeneous and heterogeneous Fenton and H_2O_2 photo-assisted reactions, *Appl. Catal. B.*, 2008, v. 84, p. 821-826
3. Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирнотис П.Г., Пармон В.Н. Фотокаталитическое окисление на TiO_2 : 2. Процессы в газовой фазе, *КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ*, 2005, том 46, №3, 450-465.
4. Воронцов А.В., Козлов Д.В., Смирнотис П.Г., Пармон В.Н. Фотокаталитическое окисление на TiO_2 : 3. Газофазные реакторы, *КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ*, 2005, том 46, №3, 466-473.

Актуальные направления химической переработки возобновляемой растительной биомассы

Б.Н. Кузнецов

Институт химии и химической технологии СО РАН, 660049, г. Красноярск, ул. К. Маркса, 42

E-mail: bnk@icct.ru

В лекции рассматриваются актуальные направления химической переработки растительной биомассы, связанные с созданием интегрированных процессов комплексной утилизации ее основных компонентов: полисахаридов, лигнина, экстрактивных веществ.

Приведены примеры разрабатываемых процессов утилизации древесных отходов с получением ценных химических соединений (левулиновая кислота, гидроксиметилфурфурол, глюкоза, ксилоза, ароматические альдегиды, БАВ), востребованных материалов (биodeградируемые полимеры, сорбенты, нанокomпозиты) и углеводных субстратов для химических и биотехнологических синтезов.

Сопряженные полимеры: от полупроводников до сверхпроводников. Синтез, свойства, применение

А.С. Фисюк

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а

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

Последние два десятилетия полисопряженные системы (ПСС) являются объектами пристального изучения по причине их уникальных электрических, оптических и электрохимических свойств. При химическом или электрохимическом окислении (p-допировании) или восстановлении (n-допировании) макромолекулы этих соединений могут приобретать положительные или отрицательные заряды, способные свободно перемещаться по сопряженной цепи. Вследствие этого, в заряженном (допированном) состоянии ПСС обладают *электрической проводимостью*.

В нейтральном (недопированном) состоянии такие соединения являются *полупроводниками*, характеризуются низким потенциалом ионизации, высоким сродством к электрону и узкой энергетической щелью в спектре электронных возбуждений. Поэтому при сообщении энергии электрон может быть легко перенесен с ВЗМО на НСМО либо инжектирован с электрода. Ширина запрещенной зоны в сопряженных полимерах между валентной зоной (ВЗМО) и зоной проводимости (НСМО) составляет несколько электронвольт, что сравнимо с шириной зоны в кремнии и германии. Все это позволяет их использовать как компоненты в светоизлучающих диодах, фотоячейках, полевых транзисторах, электрохимических сенсорах и электрохромных устройствах, и т.д. Такие материалы объединяют свойства классических полупроводников и полимеров. В частности, они могут быть нанесены на поверхность в растворенном состоянии, что важно с технологической точки зрения. Кроме этого, существенным преимуществом органических материалов является возможность настройки их электронных уровней посредством построения необходимой полимерной цепи.

В первой части доклада будут рассмотрены основные типы полисопряженных систем, способы их получения и области использования.

Вторая часть лекции будет посвящена собственным исследованиям в этом направлении, а именно новым подходам к синтезу сопряженных гибридных полимеров.

Современные представления об устройстве и природе каталитического действия бифункциональных катализаторов превращения углеводородов

А.С. Белый

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

E-mail: belyi@ihcp.oscsbras.ru

В настоящем докладе сделана попытка рассмотреть обобщение многолетних фундаментальных исследований и их практическое воплощение в промышленные катализаторы бифункционального действия в реакциях превращения углеводородов (риформинг, изомеризация и селектокрекинг алканов, гидроизомеризация ароматических углеводородов). Полученные к настоящему времени эксплуатационные и фундаментальные результаты свидетельствуют о том, что развиваемые научные представления о природе активной поверхности действительно плодотворны как для усовершенствования известных каталитических систем, так и для создания новых. Развитие работ в этом направлении является перспективным для повышения эффективности промышленных катализаторов, а также для разработки новых каталитических систем, в том числе принципиального характера.

В работе осяцается история развития научных представлений о строении и природе каталитического действия нанесенных платиновых катализаторов превращения углеводородов. Отмечается многообразие возможных вариантов образования различных состояний платиновых центров (дисперсные частицы металлической платины Pt⁰, предельно дисперсные кластеры платины Pt^{δ+} и ионные формы в виде комплексов Pt(2+), встроенных в поверхностные дефекты алюмооксидных носителей) при вариациях химических составов и способов приготовления катализаторов. Приводятся результаты исследования различий физико-химических, адсорбционных и каталитических свойств данных активных центров.

Одним из значительных результатов исследований последних лет является установление важной роли природы оксидных носителей в реализации эффектов взаимодействия металл-носитель, которые являются главными регуляторами воздействия на состояние и однородность химических составов активных центров. Обобщаются данные по разработке методов целенаправленного регулирования дефектной структуры алюмооксидных носителей, регулирования их кислотно-основных свойств, а также оптимизации приемов нанесения предшественников активного компонента и условий их активации. В совокупности эти данные позволили разработать приемы и технологии приготовления катализаторов с заданным состоянием, физико-химическими и каталитическими параметрами.

Обобщение экспериментальных данных позволило установить важную роль в катализе бифункциональных реакций превращения углеводородов активных центров, содержащих пары Льюисовских основных и кислотных центров различной силы. В качестве таких парных центров выступают поверхностные комплексы платины (II) (Pt^σX)L_z, (где X - S, C или Se), выполняющие роль мягких Льюисовских основных центров, а L_z выполняют роль жестких Льюисовских кислотных центров и представляют собой координационно-ненасыщенные катионы Al³⁺, Zr⁴⁺, Sn⁴⁺ на поверхности кристаллитов алюмооксидных носителей [1, 2]. Парные центры являются продуктом взаимодействия предшественника активного компонента (галогениды Pt(4+)) с координационно-ненасыщенными катионами L_z в составе поверхностных дефектов алюмооксидных носителей.

Обнаружены уникальные свойства парных центров в реакциях изомеризации и ароматизации алканов. Одним из практически важных свойств данных центров является принципиально новая возможность переработки углеводородного сырья (включая малоценные C₃-C₄ углеводородные газы) в высокооктановые компоненты моторного топлива с селективностью, приближающейся к 100 %. На основании данных представлений

разработано и внедрено в промышленное производство новое поколение катализаторов риформинга (ПР-71, Ru-125), хорошо зарекомендовавших себя на 9-ти промышленных установках риформинга. Детальные исследования строения активных центров и их распределения в наноструктурированной дефектной матрице носителя на основе оксида алюминия позволило разработать новые технологии производства высокооктановых компонентов путем совместной переработки смеси алканов C₃-C₄ с C₅₊ в ароматические и изопарафиновые углеводороды. Разработаны и апробированы новые технологии производства высокооктановых компонентов моторных топлив с вовлечением в переработку C₃-C₄ углеводородных газов (процессы Биформинг, Иониформинг, Экоформинг).

Литература

1. Белый А.С. / *Кинетика и катализ*. 2008, т.49, №4, с.587.
2. Белый А.С. / *Катализ в промышленности*. 2010. №1, с.7.

Органические мезофазы: синтез, строение, свойства

Н.В. Поендаев*, Д.В. Штейнборн

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а

*E-mail: nick@orgchem.univer.omsk.su

Органические мезофазы – ротационные фазы и жидкие кристаллы – представляют отдельный класс самоорганизующихся надмолекулярных структур, физико-химические свойства которых, а также закономерности их образования, являются предметом изучения супрамолекулярной химии. Направленное получение мезофаз является результатом, во-первых, структурного проектирования и синтеза органических соединений, способных к их образованию (мезогенов), во-вторых, установление условий, определяющих их физическую стабильность и границы существования. Наиболее широко представленным видом органических мезофаз являются жидкие кристаллы.

В докладе представлена классификация жидких кристаллов как на основе рассмотрения степени и характера упорядоченности мезогенов, так и на основе влияния внешних условий на их образование и устойчивость (температура, растворитель).

На примере модельных соединений, π -замещенных гексаноатов кальция, рассмотрены методы их синтеза и физико-химические свойства.

Особое внимание уделено физическим методам исследования органических мезофаз, таким как дифракционные методы, дифференциальная сканирующая калориметрия, поляризационная оптическая микроскопия.

Производство современных бензинов на отечественных НПЗ: проблемы и пути решения

М.Д. Смоликов

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

E-mail: smolikov@ihcp.oscsbras.ru

В 2009 г. Российские компании произвели около 35,5 млн. т автомобильного бензина, в котором порядка 78 % составляет бензин с октановым числом 92 и выше, а 22 % - низкооктановый бензин. Практически все НПЗ увеличивают выпуск высокооктановых бензинов, однако полностью выпускают весь автомобильный бензин с октановым числом 92 и выше только два завода (ОАО «Уфимский НПЗ» и «Уфанефтехим»). В ОАО «Лукойл-

Нижегороднефтеоргсинтез», ООО «Лукойл-Пермнефтеоргсинтез», ОАО «Сызранский НПЗ», ЗАО «Рязанская НПК» на долю высокооктановых бензинов (октановое число выше 92) приходится 86-90 % выпускаемого бензина. На многих заводах преобладает производство низкооктановых бензинов.

В 2008 г. правительство Российской Федерации утвердило технический регламент на моторное топливо, который предусматривает запрет на производство, начиная с начала 2011 года топлив, соответствующих классу автомобилей Евро-2. Октановое число выпускаемых в оборот бензинов должно быть не ниже 95 пунктов. В то же время в России лишь некоторые НПЗ приступили к выпуску топлив в соответствии с требованиями Евро-3. Введение технического регламента потребует кардинальных перемен в структуре производства НПЗ и инвестиций от компаний (в зависимости от состояния НПЗ) на уровне от 1-2 млрд. долларов.

В докладе обсуждаются варианты переработки бензиновых фракций, которые позволяют перегруппировать углеводородный состав высокооктановых продуктов используемых на стадиях компаундирования товарного бензина в сторону увеличения содержания углеводородов изомерного строения, в том числе алкилциклопентановых углеводородов, и снижения содержания ароматических соединений, включая бензол. Регулирование углеводородного состава бензина в нужном направлении возможно путем переработки бензиновых фракций по следующим вариантам - изомеризацией головной фракции $nk \div 70^{\circ}C$ прямогонного бензина; гидроизомеризацией бензолсодержащей фракции ($nk \div 85^{\circ}C$) риформата; селективным гидрокрекингом *n*-парафиновых углеводородов в риформинг-бензине, а также комбинированием процессов изомеризации (гидроизомеризации) с селективным гидрокрекингом *n*-парафинов.

Приводятся разработки ИППУ СО РАН по катализаторам и процессам для производства компонентов современных экологически чистых бензинов. В ИППУ СО РАН разработаны катализаторы изомеризации C_5 - C_6 фракций на основе сульфатированного диоксида циркония с глубиной изомеризации в схеме «за проход» сопоставимой с показателями для низкотемпературной изомеризации.

Разработаны катализаторы для гидроизомеризации бензолсодержащей фракции $nk \div 85^{\circ}C$ риформата, которые позволяют удалять бензол и избежать снижения октанового числа продукта по сравнению с сырьем. Высокая селективность катализаторов в направлении образования метилциклопентана с одновременным увеличением глубины изомеризации парафиновой части сырья в совокупности приводит к увеличению на 1÷2 пункта октанового числа продукта при его выходе близком к 100 %.

Эффективным способом повышения октанового числа бензиновых фракций с одновременным улучшением экологических показателей до требований Евро-4-5 является комбинация процессов изомеризации (или гидроизомеризации) с селективным гидрокрекингом нормальных парафиновых углеводородов, содержащихся в бензиновых фракциях. Для селективного гидрокрекинга нормальных парафиновых углеводородов в смесях с изопарафиновыми и циклическими углеводородами разработаны бифункциональные катализаторы *Me*/цеолит на основе геометрически селективных цеолитов. Селективный гидрокрекинг парафиновой части изомеризата, полученного «за проход», позволяет увеличить октановое число продукта на 3÷7 пунктов. Комбинация селективного гидрокрекинга с целью превращения *n*-парафиновых углеводородов, оставшихся после гидроизомеризации бензолсодержащей фракции $nk \div 85^{\circ}C$ риформинг-бензина, в совокупности обеспечивает прирост октанового числа на 10÷12 пунктов.

Интегрирование процессов риформинга, изомеризации с селективным гидрокрекингом в общую технологическую цепочку позволит многим НПЗ приступить к выработке бензинов по требованиям Евро-4-5 в ближайшее время.

Молекулярные аспекты формирования углеродных наноструктур

В.А. Лихолобов

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

E-mail: val@ihcp.oscsbras.ru

В последнее десятилетие после открытия фуллеренов и углеродных нанотрубок резко возрос интерес к изучению молекулярных механизмов формирования таких строго упорядоченных структур. Этот интерес обусловлен как необходимостью решения задач практического применения ряда уникальных свойств этих и других основанных на них материалах, так и сугубо вопросов формирования теории гомоатомных наноструктур.

Представляемый доклад является обзором достижений, полученных при изучении закономерностей образования углеродных кластеров и свойств формирующихся на их основе материалов.

Обсуждены вопросы использования каталитических эффектов при синтезе углеродных структур и формирования вторичных упаковок (так называемых наноструктурированных пористых углеродных материалов). Показаны направления совершенствования методов и технологий получения ряда углеродных материалов на основе углеродных наноструктур и перспективы их практического применения.

Особое место в обсуждении этих вопросов отведено задачам целенаправленного синтеза таких углеродных материалов для исследования их в адсорбционных и каталитических технологиях будущего.

Бифункциональные катализаторы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки

О.В. Климов*, Г.А. Бухтиярова

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

*E-mail: klm@catalysis.ru

В настоящее время в России существует острая необходимость в высокоактивных отечественных катализаторах для вторичных процессов нефтепереработки, ориентированных на увеличение глубины переработки нефти и повышение качества получаемых продуктов. Как правило, такие процессы, за исключением каталитического крекинга и вариантов термического крекинга, проводятся в атмосфере водорода при высоких давлениях. Основным назначением этих процессов является облегчение фракционного состава исходного сырья, удаление из него нежелательных компонентов (соединений серы, азота, конденсированных ароматических соединений, низкооктановых или высококипящих n-парафинов) или их превращение в более ценные продукты. С точки зрения экономики, перспективными являются процессы, позволяющие решить несколько задач в одном реакторе с использованием одного катализатора.

В последние годы в мире широко используется и динамично развивается процесс гидрокрекинга, позволяющий получать малосернистые и малоазотистые бензиновые, керосиновые и дизельные фракции из сырья с началом кипения выше 360°C. При гидрокрекинге протекают реакции гидрирования ненасыщенных водородом соединений, реакции гидродециклизации, крекинга и гидрогенолиз гетероатомных соединений. Среди перспективных процессов, пока не имеющих широкого промышленного использования, можно отметить варианты совмещения гидроочистки и гидродепарафинизации дизельных фракций; варианты совмещения реакций гидрокрекинга тяжелых парафинов с

одновременной ароматизацией бензиновых фракций; совмещение гидроочистки с одновременным понижением температуры застывания и повышением цетанового числа дизельных фракций.

Превращение различных составляющих исходного сырья происходит на активных центрах различной природы. Гидрогенолиз C-S и C-N связи, гидрирование конденсированных ароматических соединений происходят на наноразмерных биметаллических сульфидных частицах, так называемой Co(Ni)-Mo(W)-S фазе; реакции крекинга, ароматизации легких и изомеризации тяжелых n-парафинов, изомеризации и дециклизации нафтенов идут на кислотных центрах, входящих в состав различных цеолитов. Соответственно, катализаторы, обеспечивающие протекание различных групп реакций, должны иметь бифункциональный характер, т.е. содержать в своем составе набор активных центров различной природы в заданных соотношениях. Кроме того, катализаторы должны быть сконструированы так, чтобы какие-либо составляющие активного компонента одного типа не оказывали отрицательного влияния на другие активные центры.

Таким образом, развитие современных и перспективных гидрогенизационных процессов нефтепереработки и катализаторов для них базируется на сочетании множества составляющих. В настоящей лекции рассматриваются:

1. Существующие процессы нефтепереработки, основанные на использовании бифункциональных катализаторов, их назначение, параметры и основные характеристики.
2. Строение активных центров бифункциональных катализаторов и механизм их действия.
3. Влияние текстурных характеристик носителей, свойств используемых цеолитов на приготовление и эксплуатационные свойства катализаторов.
4. Методы приготовления катализаторов, основанные на целенаправленном синтезе активного компонента и его оптимальной локализации в составе катализатора.
5. Промышленное оборудование, используемое для приготовления катализаторов.
6. Методы исследования бифункциональных катализаторов, методы изучения их активных компонентов.
7. Тестирование бифункциональных катализаторов в условиях, используемых на современных нефтеперерабатывающих заводах.
8. Аналитическое оборудование, необходимое для тестирования катализаторов и определения качества получаемых нефтепродуктов.
9. Перспективные гидрогенизационные процессы нефтепереработки и катализаторы для них.

Фторированные органические соединения бора: методы получения, реакционная способность и пути использования

Н.Ю. Адонин

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

E-mail: adonin@catalysis.ru

Борорганические соединения интенсивно изучаются последние 50 лет, и результаты этих исследований находят применение в органическом и элементоорганическом синтезе. Особое место занимают соединения, содержащие одну или несколько полифторированных органических групп, присоединенных к атому бора. Качественные изменения свойств органических групп при полной или почти полной замене атомов водорода на фтор в сочетании с многообразием химии органоборанов и органоборатов дают уникальные по свойствам соединения, реакционная способность которых существенно отличается от таковой соответствующих углеводородных аналогов. Эта особенность потребовала развития

новых, отличных от применяемых в химии борорганических соединений, методов генерирования фторированных реагентов, необходимых для образования связи между поли- или перфторированной органической группой и бором, получения и использования борсодержащих субстратов, способов проведения реакций, выделения и очистки целевых продуктов. Замена органических групп на их поли- или перфторированные аналоги привела к появлению ранее не известных свойств у фторированных органических соединений бора, что открыло возможности для их новых приложений.

В докладе анализируется современное состояние химии фторированных органических соединений бора, рассматриваются методы их получения и свойства, а также обсуждаются пути их использования.

Превращения металлокомплексного предшественника активного компонента в процессе приготовления катализаторов Pt/Al₂O₃

О.Б. Бельская

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54
Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а*

E-mail: obelska@ihcp.oscsbras.ru

В работе изложены результаты исследования трансформации хлоридных комплексов платины (IV) в пропиточном растворе и на поверхности оксида алюминия при синтезе катализаторов Pt/Al₂O₃. Приведены данные о влиянии химического состава и концентрации металлокомплексов на закономерности их взаимодействия с оксидной поверхностью, рассмотрены факторы, влияющие на глубину превращений хлоридных комплексов платины. Продемонстрировано влияние химического состава предшественника и природы его связи с носителем на адсорбционные и каталитические свойства конечных форм катализаторов.

Исследование растворов H₂PtCl₆ различной концентрации было выполнено с применением методов EXAFS, УФ-спектроскопии, ионометрии. Было показано, что световое и температурное воздействие значительно ускоряют гидролиз хлорплатината.

В качестве подхода к исследованию адсорбированных комплексов была использована их постепенная десорбция с последующим раздельным изучением десорбированных форм в растворе (электронная спектроскопия, ионометрия) и не десорбированных форм (ЭСДО, EXAFS) на поверхности оксида алюминия. Прочность закрепления соединений платины коррелировала с составом предшественника. Обогащенные хлоридными лигандами комплексы, общей формулы [PtCl₅(OH)]²⁻, связанные с носителем электростатическими силами, легко десорбировались с поверхности Al₂O₃. Более прочное взаимодействие металлокомплекс-носитель реализовалось в том случае, если платина присутствовала в виде частично гидролизованных форм хлоридных комплексов. Прочносвязанные не десорбируемые комплексы представляли собой соединения вида [PtCl₂(OH)₄], закрепленные на поверхности оксида алюминия по координационному механизму с замещением лигандов в координационной сфере платины. Их восстановление водородом происходило при температуре выше 300°C, а полученные активные центры отличались высокой изомеризующей активностью. Соотношение форм комплексов, различающихся природой связи с носителем можно менять, варьируя содержание комплекса на поверхности, а также используя специальную процедуру термического гидролиза. В работе предложен метод синтеза гидролизованных форм платины непосредственно на поверхности носителя через термический гидролиз предварительно адсорбированного хлоридного предшественника. Данный метод обеспечивает контролируемый гидролиз адсорбированных металлокомплексов и стимулирует координационное закрепление соединений платины с возможным образованием полядерных структур.

Катализаторы, полученные с использованием в качестве предшественника хлоридных комплексов платины (IV) с различной степенью гидролиза, были исследованы методом РФЭС и испытаны в модельных реакциях – в низкотемпературном гидрировании бензола (50-100°C), дегидрировании циклогексана (280-340°C) и превращении н-гептана (400-520°C).

Изучены превращения платиновых комплексов, адсорбированных на оксидной поверхности, во время сушки при 25 и 120°C, а также показана роль происходящих на данных стадиях химических процессов в формировании свойств металлических центров катализаторов. Установлено, что на стадии сушки системы Pt(IV)-Al₂O₃ процесс удаления воды сопровождается замещением внутрисферных лигандов иона Pt(IV) на OH-группы носителя и изменением природы связи адсорбированных металлокомплексов с носителем с электростатической на координационную.

На основании проведенных исследований предложена схема превращений хлоридных комплексов платины (IV) в процессе закрепления и последующих процедур при синтезе катализаторов Pt/Al₂O₃.

Литература

1. Бельская О.Б., Дуплякин В.К. *Российский химический журнал* (ЖРХО им. Д.И. Менделеева).- 2007.- Т. LI. №4.- С. 29-37.
2. Бельская О.Б., Карымова Р.Х., Кочубей Д.И., Дуплякин В.К. *Кинетика и катализ.* – 2008. – Т. 49 № 5. – С. 754-763.
3. Бельская О.Б., Карымова Р.Х., Кочубей Д.И., Дуплякин В.К. *Кинетика и катализ.* – 2008. – Т. 49 № 5. – С. 764-772.
4. Бельская О.Б., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Арбузов А.Б., Мороз Э.М., Зюзин Д.А., Паукштис Е.А., Ларина Т.В., Дуплякин В.К. *Кинетика и катализ.* – 2009. – Т. 50, № 6. – С. 916–921.
5. Бельская О.Б., Карымова Р.Х., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. *XXIV Международная Чугаевская конференция по координационной химии. Санкт-Петербург 15-19 июня 2009 г. Тезисы докладов С.19*
6. Бельская О.Б., Маевская О.В., Арбузов А.Б., Киреева Т.В., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. *Кинетика и катализ.*- 2010.- Т. 51, № 1. С. 106–113.



КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

Активированный алюминий: аспекты применения в реакциях каталитического превращения углеводов и хлоралканов

В.А. Дроздов^{1,2,*}, А.Б. Арбузов¹, М.В. Тренихин¹,
В.А. Лихолобов^{1,2}, М.О. Казаков¹, А.В. Лавренов¹

¹Институт проблем переработки углеводов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Омский научный центр СО РАН, ОмЦКП СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

*E-mail: drozdov@ihcp.oscsbras.ru

В последние годы алюминий, активированный специальными приемами для удаления пассивирующего оксидного слоя, рассматривается как перспективный материал в области нетрадиционной энергетики и катализа, так как при его растворении в воде или спиртах выделяется экологически чистый энергоноситель – водород и образуются соединения алюминия, которые могут выступать как предшественники оксидных носителей или катализаторов [1].

Другое важное химическое направление использования активированного Al – его способность взаимодействовать с галогенпроизводными углеводов, в частности, с хлоралканами, что дает возможность формирования *in situ* каталитически активных алюмохлоридных комплексов, определяющих протекание в мягких условиях ряда реакций кислотного превращения углеводов (изомеризации, олигомеризации, алкилирования, крекинга и др.) [2-4].

В представленной работе методами ИКС МНПВО *in situ*, ЯМР и ХМС изучена реакция взаимодействия активированного жидкой Ga-In эвтектикой алюминия с *трет*-бутилхлоридом при 20-25°C, протекающая с образованием широкого спектра газовых, жидких и смолообразных продуктов. Экспериментально установлено образование ионных форм алюмохлоридных комплексов типа $[Al_nCl_{3n+1}]^-$ ($n=1,2,3$), молекулярных форм $AlCl_3$ и комплексов $mAlCl_3$ х *трет*-C₄H₉Cl ($m=1,2$). Сравнение с традиционным катализатором – хлоридом алюминия показало, что отличительной особенностью взаимодействия активированного алюминия с *трет*-бутилхлоридом является образование преимущественно ионов $AlCl_4^-$, а при взаимодействии хлорида алюминия – образование полиядерных ионов $Al_2Cl_7^-$ и $Al_3Cl_{10}^-$. Рассмотрены пути их стабилизации карбениевыми ионами и/или ионами H^+ . Постоянно генерируемые на поверхности алюминия ионные алюмохлоридные комплексы определяют основное протекание реакции по направлению сопряженной олигомеризации образующегося промежуточного соединения – изобутилена.

На каталитической установке (автоклаве) проведены кинетические исследования взаимодействия активированного алюминия с *трет*-бутилхлоридом в среде жидкого изобутана (давление 1 МПа) при температурах 40-80°C и мольных отношениях Al / *трет*-C₄H₉Cl = 1:1; 1:4; 1:14. Показано, что длительность индукционного периода реакции существенно зависит от температуры. При 80°C индукционный период практически отсутствует, а при 60 и 40°C составляет 1 и 6 часов соответственно. Установлены наблюдаемый кинетический порядок по хлоралкану, равный 1, значения энергии активации (30,9 кДж/моль) и предэкспоненциального множителя (7×10^5 ч⁻¹). По данным хроматографического анализа с привлечением ХМС и ИКС показано, что формирование алюмохлоридных комплексов в данных условиях сопровождается частичным вовлечением изобутана в реакцию взаимодействия Al + *трет*-C₄H₉Cl с образованием жидких изоалканов C₅₊, а также ненасыщенных смолистых продуктов.

Сформированные *in situ* алюмохлоридные комплексы высокоактивны в процессе алкилирования изобутана бутенами, что обеспечивает полное превращение подаваемых бутенов при температуре 25°C с выходом жидких продуктов алкилирования в среднем близким к стехиометрическому (~ 2 г/г превращенных бутенов). При этом расход 1 г

активированного алюминия обеспечивает получение около 124 г алкилата. Методом ИКС МНПВО в смолообразных продуктах реакции, отлагающихся на стенках автоклава, подтверждено образование $[AlCl_4]^-$ и молекулярных комплексов типа $mAlCl_3 \times$ трет-бутилхлорид ($m=1,2$).

Таким образом, впервые показано, что, используя систему «активированный алюминий - трет-бутилхлорид», можно осуществлять регулируемую реакцию алкилирования изобутана бутенами при 20-25°C за счет генерируемых *in situ* активных алюмохлоридных комплексов.

Литература

1. Тренихин М.В., Козлов А.Г., Низовский А.И., Дроздов В.А., Лавренов А.В., Бубнов А.В., Финевич В.П., Дуплякин В.К. // *Российский Химический Журнал*. 2007. Т. LI. № 4. С.126.
2. Садыков Р.А., Самохина М.Г., Петров П.Н., Парамонов Е.А., Джемилев У.М. // *Журнал прикладной химии*. 2004. Т.77. № 7. С. 1144.
3. Шилина М.И., Бахарев Р.В., Петухова А.В., Смирнов В.В. // *Известия академии наук. Серия химическая*. 2005. № 1. С. 147.
4. Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Лихолобов В.А., Тренихин М.В., Талзи В.П., Кудря Е.Н. // *Кинетика и катализ*. 2010 (в печати).

Исследование стадий активирования алюминия сплавом Ga-In

М.В. Тренихин^{1,*}, В.А. Дроздов^{1,2}, А.Б. Арбузов¹, А.И. Низовский³, В.А. Лихолобов^{1,2}

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Омский научный центр СО РАН, ОмЦКП СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

*E-mail: tremv@ihcp.oscsbras.ru

В настоящее время известно, что взаимодействие алюминия и сплавов на его основе с жидкометаллической эвтектикой Ga-In приводит к резкому изменению физических и химических свойств исходного материала [1-3]. Одним из последствий такой обработки является его повышенная реакционная способность по отношению к воде, спиртам и хлорпроизводным углеводородов [4]. Однако практически отсутствуют систематические исследования процесса разрушения поверхностной оксидной плёнки (оксидных слоев) при активировании алюминия жидкими металлическими сплавами на основе галлия.

Комплексом спектральных, рентгеновских и электронно-микроскопических методов проведено исследование стадий активирования при 20°C различных алюминиевых сплавов жидкой эвтектикой Ga-In ($T_{пл}=16^\circ\text{C}$), включающих:

- распространение эвтектики по поверхности алюминия;
- разрушение поверхностной оксидной плёнки при контакте с жидкой эвтектикой;
- диффузию в приповерхностные слои компонентов Ga-In эвтектики;
- диффузию в объём алюминия галлия и индия.

Методами Оже-электронной спектроскопии и электронной микроскопии выполнен анализ химического состава и морфологии поверхности активированного алюминия. На основании совокупности полученных экспериментальных данных по активированию алюминия непосредственно в измерительных камерах приборов (эксперименты *in situ*) можно заключить, что в условиях вакуума $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. компоненты эвтектического сплава диффундируют через ювенильную оксидную плёнку алюминия по месту контакта капли эвтектики и алюминия через имеющиеся дефекты, затем распространяются под плёнкой в приповерхностных слоях алюминия, вероятно, отслаивая ее от металлической матрицы, и диффундируют в объём образца. Концентрация галлия и индия под оксидной плёнкой не всегда соответствуют стехиометрии эвтектического сплава. Возможно, это вызвано локальной структурной неоднородностью анализируемых областей поверхности

алюминия, что приводит к различию в скоростях диффузии компонентов эвтектического сплава.

Экспериментально наблюдаемые проявления взаимодействия алюминия с жидкометаллической эвтектикой Ga-In, указывают на наличие проникновения её компонентов, прежде всего, по границам зёрен алюминия. Последующая объёмная диффузия в алюминий имеет место только для атомов галлия, при этом, индий остаётся на границах зёрен алюминия и в объёмной (внутрикристаллитной) диффузии не участвует.

На основе результатов рентгено-флуоресцентного метода предложен способ оценки коэффициента объёмной диффузии жидкого галлия в зёрна сплавов поликристаллического алюминия различных марок. Рассчитанные значения коэффициента объёмной диффузии галлия в промышленных алюминиевых сплавах при температуре 35°C составляют: сплав А-5 – $1,1 \cdot 10^{-10}$ см²/с; сплав АК5М-2 – $1,5 \cdot 10^{-11}$ см²/с; сплав АД-1 – $6,1 \cdot 10^{-11}$ см²/с и $4,6 \cdot 10^{-11}$ см²/с (при 20°C).

Литература

1. Ludwig W. et al. *Acta Materiala*, 2005, Vol. 53, p. 151-162.
2. Arbuzov A.V., et al. *Inorganic Materials*, 2009, Vol. 45, № 12, pp. 1346–1350.
3. Пармурзина А.В. и др. *Известия АН. Серия химическая*, 2009, №3, С. 483-488.
4. Тренихин М.В. и др. *Российский Химический Журнал*, 2007, Т. LI, № 4, С.126 – 132.

Направленный синтез гетероэлементных карбонильных кластеров железа: от молекулярных форм до крупных кластерных агрегатов

Н.А. Пушкаревский*, И.Ю. Ильин, С.Н. Конченко

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

*E-mail: nikolay@niic.nsc.ru

Низковалентные кластерные комплексы интересны возможностью объединения атомов различных элементов (переходных и непереходных) в кластерном ядре, а также легкостью термического разложения, которое протекает с удалением органических лигандов и приводит, как правило, к фазам, содержащим все тяжёлые элементы кластерного остова. Такие кластеры активно изучаются в качестве модельных систем, например, как аналоги кофакторов ферментов, модели поверхностей твёрдых фаз, удобные объекты для синтеза определённых типов наночастиц. Использование молекулярных кластеров в качестве объектов исследования особенно удобно, поскольку существуют многочисленные и доступные методы характеристики их в растворах и в твёрдом теле.

В настоящее время методы синтеза большого числа кластеров достаточно хорошо разработаны и имеется богатый фактический материал по способам получения и химическим свойствам кластеров различного строения. Мы полагаем, что следующим этапом будет необходимо развивать направленные подходы к получению более сложных систем, в которых кластерные фрагменты объединены в надмолекулярные образования, с контролируемой плотностью кластерных частиц и их взаимным пространственным расположением. Такие подходы дадут возможность более детально проследить соотношения между строением кластерного предшественника и свойствами получающегося материала. Разработка методов синтеза таких систем позволит направленно создавать материалы с заданным строением, используя кластерные комплексы, а также использовать преимущества фиксации кластерных частиц на поверхностях различных носителей.

Ранее мы показали, что трёхядерные кластеры железа, содержащие связывающие элементы 15 и 16-й групп, могут быть использованы в качестве хороших объектов для изучения реакций кластерного синтеза, протекающих по различным путям. Для таких кластеров были исследованы реакции увеличения и трансформации кластерного остова, а также возможности присоединения к нему дополнительных фрагментов. В результате присоединения определённых функциональных групп удаётся получить соединения, молекулы которых содержат гидрофобное кластерное ядро, и одновременно полярные группы, способные координировать ионы металлов. За счёт координации удаётся добиться образования комплексных соединений, в которых упорядоченное расположение кластерных ядер обусловлено свойствами самой лигандной группы. Полярные группы могут быть также использованы для фиксации кластеров на поверхности твёрдых носителей.

В данной работе обсуждаются возможности получения кластерных ядер, содержащих атомы различных элементов (переходных и непереходных) и возможности функционализации их, ведущие к получению «кластерных лигандов», а также координационные свойства последних.

Работа поддерживалась грантами РФФИ (06-03-32946-а) и INTAS (05-109-5302).

Применение растровой электронной микроскопии для исследования морфологии и химического состава микро- и наноматериалов

А.Н. Саланов

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

E-mail : salanov@catalysis.ru

Растровая электронная микроскопия (РЭМ) один из наиболее широко применяемых методов в материаловедении. Популярность этого метода в значительной степени обусловлена возможностью получения изображений поверхности твердых материалов в широком интервале увеличений от 10 до 1 000 000 крат с разрешением 1-5 нм. Кроме того РЭМ широко востребован благодаря своей уникальной способности интегрироваться с другими методами, такими как рентгеновский микроанализ (РМА), дифракция обратноотраженных электронов и многими другими. Интегрированный комплекс образует единый исследовательский инструмент, позволяющий всесторонне анализировать и характеризовать материалы. В лекции подробно изложены основные положения, возможности и перспективы методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеновского микроанализа (РМА). Объединение этих методов в единый комплекс – это мощный инструмент для исследования морфологии и химического состава материалов на микро- и наноуровне. РЭМ позволяет получать микрофотографии, характеризующие трехмерное изображение поверхности материалов с увеличением 10 - 1 000 000 крат (разрешение 1-5 нм). РМА позволяет получать спектр характеристического рентгеновского излучения для элементов в периодической системе от Ве4 до U92. Из спектра можно извлечь качественный и количественный состав материала с минимальным содержанием вещества 0.1-0.01 вес.%. Детально представлены процессы взаимодействия электронов первичного пучка с твердым телом, механизмы генерации различных типов вторичных излучений – вторичных электронов, обратно отраженных электронов, характеристического рентгеновского излучения и др., и процессы формирования изображений поверхности твердых тел. Подробно рассмотрены возможности методов РЭМ/РМА при исследовании микро- и наноматериалов. Выделено влияние параметров электронного зонда на величину латерального разрешения и глубины анализа. Рассмотрен концептуальный подход для проведения качественного анализа, позволяющего определять с высокой степенью достоверности химический состав материалов.

Современные методы спектроскопии ЯМР в исследовании природных гликополимеров

Ф.В. Тоукач

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр-т 47

E-mail: never@server.ioc.ac.ru

Спектроскопия ЯМР является одним из наиболее часто используемых методов в структурной биохимии. Опыт предыдущих Всероссийских молодежных школ-конференций по органической и биоорганической химии, показал, что, несмотря на востребованность информации по применению спектроскопии ЯМР для исследования природных соединений, слушатели школ имеют недостаточно информации по этому вопросу и не могут самостоятельно интерпретировать данные ЯМР в структурном аспекте. Предлагаемая лекция направлена на восполнение этого пробела.

Лекция посвящена современным методам спектроскопии ЯМР в применении к установлению строения природных полимерных соединений, обладающих регулярной структурой и построенных из остатков (моносахаридов, аминокислот, полиолов и др.). Дается обзор по 10-15 наиболее востребованным экспериментам одномерного и двумерного ЯМР (COSY, TOCSY, ROESY, HSQC, HMBC и др. на ядрах ^1H , ^{13}C , ^{31}P), с особым упором на интерпретацию спектров и визуализацию процесса их отнесения. Возможности спектроскопии ЯМР рассматриваются на примере полного установления строения гликоконъюгата бактериального происхождения, т.е. установления мономерного состава, аномерных и абсолютных конфигураций остатков, позиций образования связей, последовательности остатков. В качестве объекта исследования выбран полимер бактерии *Edwardsiella* 1153 с повторяющимся звеном, содержащих четыре остатка моносахаридов и остаток аминокислоты (его структура установлена автором в 2009 г.).

Предлагаемый материал является обзором образовательной направленности. Он включает в себя информацию по существующим методам, активное использование которых стало возможным в последние 10 лет.

Твердотельная ЯМР спектроскопия для исследования строения локального окружения атомов неорганических материалов

Д.Ф. Хабибулин

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

E-mail: jalil@catalysis.ru

ЯМР спектроскопия в твердом теле является одним из самых информативных методов в определении строения локального окружения магнитных атомов и происходящих с их участием динамических процессов. Со времени первого экспериментального наблюдения явления ЯМР, метод ЯМР превратился в неотъемлемый инструмент исследования строения широкого круга материалов.

ЯМР твердого тела неорганических материалов прошел долгий путь от исследования монокристаллов и спектроскопии широких линий до многоимпульсной Фурье-спектроскопии и использования методики вращений угла под магическим углом 54.7° (magic angle spinning MAS). Технический прогресс за последние 10 лет значительно поспособствовал развитию метода: создание полей до 21 Тесла, высокие скорости вращения

до 75кГц, компьютерная обработка спектров – послужили появлению разрешения в твердотельных ЯМР спектрах, сопоставимым с жидкостными.

Информация, содержащаяся в твердотельных спектрах, чрезвычайно разнообразна и определяется взаимодействиями проявляющимися в спиновой системе. Знание параметров взаимодействий (диполь-дипольные, анизотропия химического сдвига, квадрупольные и т.д.) позволяет воссоздать картину локального окружения магнитного ядра. Для извлечения искомым параметров из спектров приходится разрабатывать разнообразные методики. За последние два десятилетия были разработаны десятки методик, опубликованы сотни работ, посвященных новым подходам и методам в ЯМР спектроскопии квадрупольных ядер. Однако до настоящего времени универсальных подходов для исследования квадрупольных ядер не существует. К наиболее признанным и распространенным методикам ЯМР спектроскопии высокого разрешения следует отнести многоквантовую ЯМР спектроскопию, спектроскопию сателлитов вращения, одновременный анализ статического и MAS спектров, спектроскопию отдельных переходов. В докладе на примере исследования ряда неорганических систем (стекловолокна, V-, Nb- поликристаллические соединения и катализаторы) будут обсуждены критерии выбора, возможности и ограничения ЯМР методик для различных задач и ядер.

Работа поддержана грантом РФФИ 10-03-00667.

Интерметаллиды как высокоактивные катализаторы конверсии природного газа

Л.А. Аркатова

Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: larisa-arkatova@yandex.ru

Быстрое развитие науки и техники выдвигает на первый план задачи создания материалов с особыми, подчас уникальными свойствами. Большими потенциальными возможностями в этом плане обладают интерметаллиды [1]. Среди них встречаются соединения с низкими температурами образования и температурами плавления, полупроводники и сверхпроводники, соединения, обладающие высокой прочностью и жаростойкостью при повышенных температурах и уникальным свойством «эффекта памяти». В настоящее время они все шире используются для практических целей (в электротехнике, радиоэлектронике, полупроводниковой промышленности, атомной энергетике и для создания изделий и защитных покрытий новой техники). Благодаря своим уникальным свойствам интерметаллиды могут применяться в качестве катализаторов в реакциях со значительными тепловыми эффектами, например, в процессах конверсии природного газа (метана) в синтез-газ [2, 3], что особенно значимо для России и регионов с большими запасами природного газа.

Главным фактором, ограничивающим масштабы химической переработки природного газа, является то, что практически все реализованные в промышленном масштабе пути его превращения в ценные химические продукты основаны на сложном энерго- и капиталоемком процессе его предварительного превращения в синтез-газ [4]. Поэтому необходимость проведения исследований, направленных на разработку высокоэффективных катализаторов каталитического окисления метана в синтез-газ, способствующих снижению энергозатрат при многотоннажной переработке природного газа, не вызывает сомнений.

Углекислотная конверсия метана (УКМ):



в промышленных масштабах не реализована. Подобно паровому риформингу, она является эндотермическим процессом, стоимость промышленной реализации обоих процессов сравнима [4]. При этом в результате конверсии метана с диоксидом углерода образуется синтез-газ с более низким отношением $n(\text{H}_2)/n(\text{CO})$ в продуктах и, следовательно,

оптимален для получения диметилового эфира, осуществления оксо-синтеза, а также углеводородов по Фишеру-Тропшу [5]. Появление дополнительного источника углерода при использовании CO_2 может способствовать разработке безотходных и экономичных технологий переработки природного газа [5]. К достоинствам углекислотной конверсии метана можно отнести также то, что эта реакция представляет практический способ потребления двух газов (CO_2 и CH_4), обуславливающих парниковый эффект.

Целью данной работы являлась разработка активных и стабильных катализаторов на основе интерметаллида Ni_3Al , модифицированного рядом переходных металлов. Модифицирование осуществлялось как на стадии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), выбранного в качестве метода получения данных материалов, так и методом ионной имплантации, осуществленной в вакуумно-дуговом ионном источнике (на усовершенствованной установке в ИСЭ СО РАН, разработанной в Национальной Лаборатории им. Лоуренса, г. Беркли, США (источники Mevva)).

Общий вид таких материалов представлен на рис. 1а, распределение промотора в виде дисперсно-имплантированной платины – на рис.1б, кристаллиты никеля, выделившиеся из интерметаллида в ходе высокотемпературного процесса УКМ – на рис. 1в.

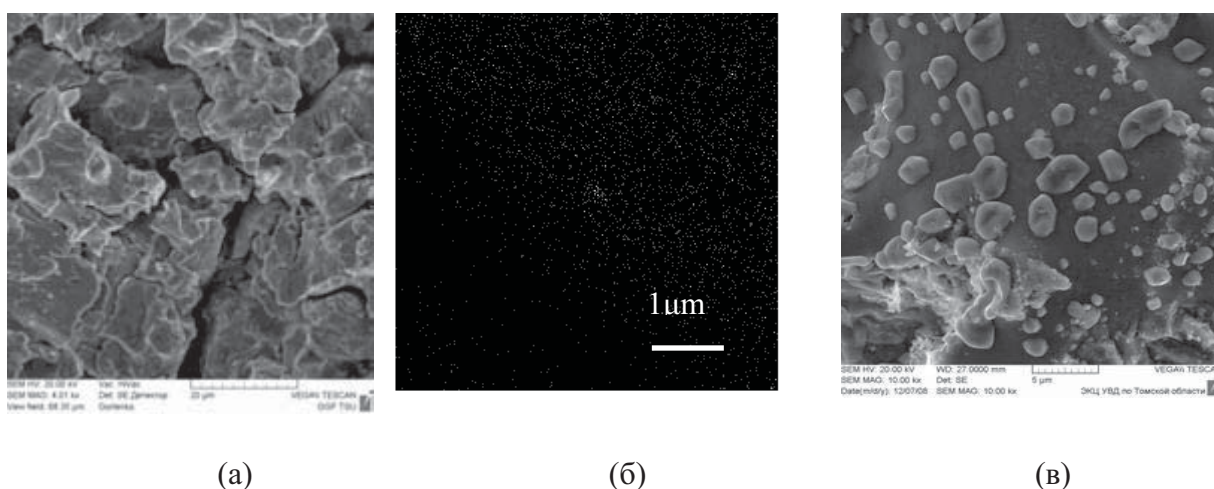


Рис. 1. SEM-микротографии интерметаллидов

В докладе будут детально освещены вопросы СВС, имплантации как эффективного метода модифицирования катализаторов, а также свойства, структура и поведение новых каталитических систем на основе интерметаллида Ni_3Al в процессе конверсии природного газа с приведением обширного теоретического и экспериментального материала.

Литература

1. Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л. В. и др. Углекислотная конверсия метана на алюминиды никеля// *Журнал физической химии*. 2006. т. 80. № 8. С. 1403-1406.
2. Аркатова Л.А., Курина Л.Н., Галактионова Л.В. Влияние модифицирующих добавок на каталитические свойства интерметаллида Ni_3Al в процессе углекислотной конверсии метана// *Журнал физической химии*. 2009. т. 83. № 4. С. 726-732
3. Аркатова Л.А., Курина Л.Н. Модифицирование хромом и вольфрамом Ni_3Al для углекислотной конверсии метана в синтез-газ// *Журнал физической химии*. 2010. т. 84. № 1. С. 24-29
4. Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.:Наука, 1998. 361 с.
5. Bradford M.C.J. and Vannice M.A. CO_2 reforming of CH_4 // *Catalysis Reviews, Science and Engineering*. 1999. V. 41. №1. P. 1-42.

Природные глины как компоненты современных катализаторов крекинга

Л.А. Белая*, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, П.В. Липин

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

*E-mail: lbelaya@ihcp.oscsbras.ru

Природная бентонитовая глина (монтмориллонит, активированный серной кислотой) была первым промышленным катализатором крекинга, использованным в 1936 г. в процессе Гудри. В составе современных катализаторов крекинга, активным компонентом которых являются более активные и селективные цеолиты, глины используют для обеспечения катализаторам прочности, насыпной плотности, термостабильности и формуемости. Из множества разновидностей природных глин в промышленных катализаторах ведущие фирмы мира используют каолин, в отечественных катализаторах крекинга используют бентонитовую глину [1], в многочисленных патентах упоминаются и другие природные глины галлуазит, лапонит и т.д.

Глины различных типов отличаются по структуре и свойствам, поэтому их функции в составе катализаторов могут несколько отличаться. Каолин и галлуазит обладают слабыми связующими свойствами, поэтому в катализаторах их используют совместно с золями алюминия и кремния, выполняющими функции связующего. Монтмориллонит – слоистый материал, способный диспергироваться в воде до частиц размером 2-3 мк, является эффективным связующим. При этом, обладая кислотностью, высокими показателями прочности и теплоемкости, монтмориллонит участвует в первичном крекинге крупных молекул углеводородов, не доступных внутренней поверхности цеолита, обеспечивает отвод тепла от цеолита и прочность катализатора.

В настоящее время монтмориллонит успешно применяется в составе микросферического катализатора крекинга разработанного в ИППУ СО РАН и эксплуатируемого на установке крекинга «Газпромнефть-ОНПЗ». В ходе многолетних исследований, направленных на создание катализаторов отвечающих современным требованиям, были, в числе прочего, получены новые знания о свойствах и роли монтмориллонита в их составе. Изучено влияние монтмориллонита на активность и селективность катализатора, а также на термостабильность цеолитов (Y и ZSM-5) в жестких гидротермальных условиях, характерных для процесса крекинга. Кроме того, монтмориллонит может использоваться при создании различных добавок к катализатору крекинга, например добавки для окисления СО, образующегося на стадии регенерации катализатора.

Более эффективного использования монтмориллонита в составе катализаторов крекинга можно достичь за счет модифицирования его природных физико-химических свойств. Методы ионного обмена, пилларирования и ультразвуковой обработки позволяют снизить содержание натрия в составе монтмориллонита, изменить его пористую структуру, повысить дисперсность частиц и прочность гранул.

Дальнейшие исследования монтмориллонита, а также других разновидностей природных и синтетических глин будут способствовать решению ряда актуальных задач, необходимому для дальнейшего развития отечественных катализаторов крекинга. К таким задачам относится повышение устойчивости катализаторов к отравлению тяжелыми металлами при переработке остаточных видов нефтяного сырья и увеличение насыпной плотности катализаторов.

Литература

1. Доронин В.П., Сорокина Т.П., Дуплякин В.К., Пармон В.Н., Горденко В.И., Храпов В.В. Отечественные микросферические катализаторы крекинга // *Катализ в промышленности*. – 2003. – Вып. 2. – С. 37- 48.

Особенности синтеза олефинов из диметилового эфира на цеолитных катализаторах

Р.В. Кулумбегов*, Е.Н. Бирюкова, Т.И. Горяинова, Н.В. Колесниченко, С.Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 29

*E-mail: kulumbegov@ips.ac.ru

В работе приведен сравнительный анализ способов получения низших олефинов, основанных на «метанольном производстве», и из синтез-газа через диметиловый эфир (ДМЭ).

Разрабатываются несколько направлений получения олефинов C_2 - C_3 из природного газа через метанол. Одно из них предполагает получение олефинов из метанола в одну стадию (Mobil Oil Corporation, UPO, Hydro Norsk, и др.). Другое включает стадию синтеза ДМЭ из метанола по реакции дегидратации CH_3OH с последующим превращением смеси метанола и ДМЭ в олефины (Lurgi совместно с немецкими компаниями MG Technologies AG, Metallgesellschaft AG, Sud-Chemie AG). Процесс проводят как на HZSM-5, так и на SAPO-34, при температурах от 400 до 500°C в стационарном или в псевдоожиженном слое катализатора. Процессы, базирующиеся на метанольном сырье, превосходят по своим показателям другие методы, в частности, позволяют производить низшие олефины с выходами ~ в два раза более высокими и по цене в 1,5-2 раза более низкой, чем традиционный промышленный способ (пиролиз легких нефтяных фракций).

Кроме того, эти процессы имеют еще несколько дополнительных преимуществ. Одно такое преимущество связано с возможностью совмещения процессов производства этилена и/или пропилена с выпуском других важных продуктов химической промышленности, что положительно сказывается на снижении себестоимости олефинов.

Метод получения этилена/пропилена из природного газа через метанол на сегодняшний день является единственным способом (среди альтернативных традиционному пиролизу нефти), который получил промышленное воплощение.

Параметры	Процесс		
	Lurgi	JGC Corp	ИНХС РАН
Катализатор	H-ZSM	SAPO-34	H-ZSM
Температура, °C	400	500	340-360
Давление, атм	1,0	1,5	1,0
ДМЭ/метанол, % масс	35/65	35/65	100/0
V_0 , ч ⁻¹	2000	3000	2000
Конверсия ДМЭ/метанола, %	98	97	96
Состав продуктов реакции, %			
этилен	4	33	30
пропилен	68	47	50
бутилен	1,5	9	10
метан	1,5	1,5	0,5
алканы C_2 - C_5	25	9,5	9,5
Селективность по C_2 - C_3			
олефинам, %	72	75	80
Время работы кат-ра, час	700	1-2	100

В настоящее время разрабатывается другой вариант получения олефинов C_2 - C_3 через промежуточную стадию синтеза диметилового эфира из синтез-газа (JGC Corp., ИНХС РАН). В ИНХС РАН разработан одностадийный способ получения ДМЭ из синтез-газа, который позволил пересмотреть схему переработки природного газа в олефины. Разработаны катализаторы синтеза олефинов из ДМЭ на основе высокомолекулярного пентасила, аналога

ZSM. Найдено, что в реакции с ДМЭ, в отличие от реакции с метанолом, более активны и стабильны не мелкопористые материалы, а среднепористые катализаторы. Разработанные катализаторы обладают высокой активностью и позволяют получать низшие олефины с селективностью выше 80 %. Разработанный в ИНХС РАН катализатор позволил впервые осуществить синтез низших олефинов из чистого диметилового эфира со столь же высоким выходом, что и в коммерческих «метанольных» процессах (в процессах фирм UOP (Norsk Hydro и Lurgi) (таблица), причем при более низкой температуре и с применением более стабильного катализатора.

Использование для получения олефинов, вместо метанола, чистого ДМЭ дало возможность более производительной утилизации природного газа, а использование стабильного катализатора исключило необходимость «дробления» процесса превращения ДМЭ в олефины на множество стадий (как это имеет место в случае Lurgi- метода). Так что процесс, разработанный российскими химиками, представляется на сегодняшний день наиболее экономичным методом получения низших олефинов из природного газа, хотя он и не доведен еще до промышленного внедрения. Процесс, предлагаемый ИНХС РАН, оказалось возможным сделать еще более эффективным, чему способствовало рассмотрение вероятного механизма превращения диметилового эфира в олефины на цеолитных катализаторах.

Адсорбционная осушка углеводородных жидкостей в процессах нефтепереработки и нефтехимии

Е.А. Булучевский

*Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54
Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11*

E-mail: bulu@ihcp.oscsbras.ru

Удаление влаги из жидких углеводородных сред в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности часто бывает необходимо для поддержания активности используемых катализаторов, осуществления эффективного ректификационного разделения, защиты оборудования от коррозии. Наиболее эффективными для глубокой осушки жидкофазных углеводородных потоков в настоящее время считаются адсорбционные технологии, основанные на использовании силикагелей, активированного оксида алюминия, природных и синтетических цеолитов, а также композитных материалов.

Многие технологические потоки в нефтепереработке и нефтехимии содержат в своем составе легкополимеризующиеся непредельные углеводороды. При осушке таких потоков перед технологами встает задача подбора эффективного сорбционного материала, который с одной стороны мог бы обеспечить высокую степень извлечения влаги из углеводородной жидкости, а с другой стороны не вызывал бы каталитических превращений компонентов осушаемой среды и сохранял свою стабильность в условиях многоциклового работы. Подход к решению данной проблемы, представленный в данной работе основан на использовании в качестве сорбента-осушителя для углеводородных жидкостей композитного материала $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

В первой части доклада рассмотрены основные физико-химические и эксплуатационных свойства традиционных сорбентов (силикагелей, оксида алюминия, цеолитов), а также композитных сорбентов типа «соль в пористой матрице» применительно к процессам осушки легкополимеризующихся углеводородных сред. Особое внимание уделено проблемам каталитической активности сорбционных материалов и стабильности их сорбционных характеристик при осушке непредельных углеводородов.

Вторая часть доклада посвящена вопросам математического описания процессов адсорбционной осушки жидкостей. В ней кратко рассмотрены основные подходы, используемые для моделирования равновесия и динамики сорбции воды из углеводородных

растворов. В рамках двухфазной изотермической модели «адсорбера идеального вытеснения» представлено математическое описание процесса осушки углеводородных жидкостей композитным сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ и проведена оценка влияния размера гранул и гидродинамики потока на соотношение скоростей внешне- и внутридиффузионного массопереноса.

В заключительной части доклада представлены результаты разработки и внедрения процессов глубокой осушки промышленно важных углеводородных фракций (сжиженных продуктов пиролиза (СПП), бутан-бутиленовой и пропан-пропиленовой фракций) композитным сорбентом $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Процессы парциального окисления спиртов: от лабораторного эксперимента к промышленному производству

А.С. Князев

Томский государственный университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: kas854@mail.ru

Синтез альдегидов и кетонов парофазным каталитическим окислением спиртов осуществляется во всех промышленно развитых странах. Таким путем получают ацетон, метилэтилкетон, глиоксаль, масляный, изовалериановый альдегиды и др. Разработка катализаторов и изучение условий протекания процессов парциального окисления спиртов – одно из основных направлений деятельности Лаборатории каталитических исследований ТГУ. Основываясь на результатах работ 70-80-х годов XX века по разработке и внедрению катализаторов синтеза формальдегида, а также современных тенденциях в области создания эффективных катализаторов, разработаны и внедрены в промышленность катализаторы окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Процесс окисления этиленгликоля внедрен в 7-ми странах с применением катализаторов подгруппы меди, главным образом, кристаллов серебра. Парциальное окисление диола протекает в узком температурном интервале, характеризуется сложным механизмом и большим количеством побочных продуктов. Селективность процесса не превышает 65-70 % при конверсии этиленгликоля 90-95 %. Особенностью реакции окисления этиленгликоля является стадия двухцентральной адсорбции спирта на катализаторе, которая в зависимости от внешних условий и природы поверхности может приводить к разрыву С-С связи, глубокому окислению и углеотложению.

Нами разработаны катализаторы, представляющие собой высокодисперсные медь и серебро, нанесенные на поверхность модифицированного фосфатами оксида кремния. Данный материал позволяет достигать 85 %-ной селективности по глиоксалу при практически 100 %-ной конверсии этиленгликоля (Рис. 1).

Высокая эффективность катализаторов обусловлена специфическим состоянием активного компонента: частицы металлов (5-20 нм) в условиях каталитического процесса оказываются окруженными слоем жидкого полифосфата. Это позволяет предотвратить их агрегацию и образование поверхностных оксидов, обуславливающих глубокое окисление этиленгликоля.

После оптимизации условий процесса синтеза глиоксаля были выработаны исходные данные на проектирование, разработан комплект технологической документации и создана опытная установка синтеза глиоксаля мощностью 1000 тонн в год. После отработки условий процесса установка была выведена на непрерывный режим производства высококачественного глиоксаля.

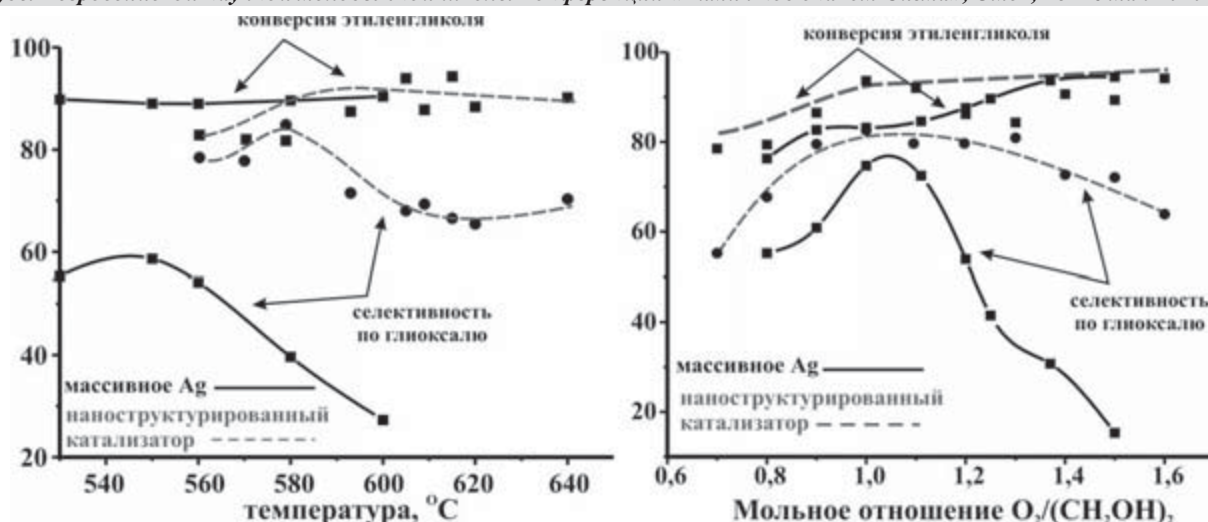


Рис. 1 Параметры процесса парциального окисления этиленгликоля на кристаллических и нанесенных катализаторах

Работа выполнена при поддержке Грантов фонда Президента РФ № МК-1571.2005.3, МД-243.2003.03, ГК ФАНИ № 02.442.11.7013, 02.442.11.7298, 02.523.12.3023, ФАО № П998, П249.

W-содержащие цеолитные катализаторы неокислительной конверсии метана: активность, дезактивация, регенерация

В.В. Козлов*, Л.Л. Коробицына, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмерилов

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

E-mail: kvv@ipc.tsc.ru

Неокислительная конверсия метана на цеолитных катализаторах, модифицированных переходными металлами, является перспективным способом эффективного использования природного и попутного газов. Одним из недостатков данного процесса, протекающего при высоких температурах (700-800°C), является быстрая дезактивация катализаторов в результате интенсивного коксообразования.

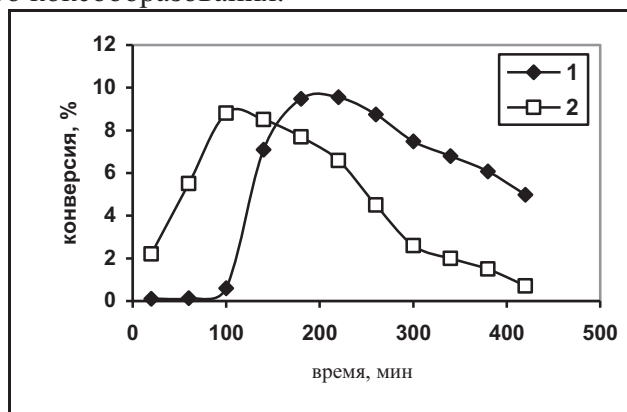


Рис. 1. Зависимость конверсии метана от времени работы катализатора 8.0 % W/HZSM-5 в первом (1) и во втором (2) межрегенерационных циклах.

Результаты исследования каталитической активности W-содержащего цеолита в процессе превращения метана приведены на рис. 1. Невысокие значения степени превращения метана в начальный период реакции связаны с наличием индукционного периода, а резкое ее снижение после достижения максимума – с интенсивным

зауглероживанием катализатора в ходе реакции. Следующим шагом было исследование влияние окислительной регенерации на активность катализаторов 8.0 % W/HZSM-5 проработавших 420 мин в процессе неокислительной конверсии метана. Видно, что активность катализатора после проведения окислительной регенерации восстанавливается, что связано с удалением углеродных отложений с поверхности катализатора.

Продолжительность индукционного периода катализатора, подвергнутого циклу «реакция-регенерация», уменьшилась по сравнению с исходным образцом.

Методом термопрограммированной десорбции аммиака изучены кислотные характеристики катализатора. Концентрация кислотных центров уменьшается со временем работы катализатора в процессе конверсии метана. Сила слабых кислотных центров снижается незначительно со временем работы катализатора (максимум пика на термодесорбционном спектре смещается со 180 до 175°C), а сила сильных центров изменяется существенно (с 370 до 310°C).

Проведение окислительной регенерации при 550-620°C позволяет заметно восстановить кислотные характеристики катализатора.

Значительное снижение величины удельной поверхности катализатора наблюдается после 10 мин его работы в процессе конверсии метана, дальнейшая продолжительность работы катализатора оказывает менее существенное влияние на величину его удельной поверхности. После 500 мин непрерывной работы удельная поверхность катализатора становится очень низкой, что связано, по-видимому, с тем, что со временем работы катализатора увеличивается количество образующихся на его поверхности в процессе конверсии метана продуктов уплотнения, которые постепенно закрывают выходные отверстия каналов, тем самым, сокращая объем открытой доступной поверхности цеолита.

Прокаливание дезактивированного катализатора в муфельной печи на воздухе не приводит к полному восстановлению удельной поверхности. При проведении окислительной регенерации непосредственно в каталитическом реакторе происходит практически полное восстановление величины удельной поверхности, что свидетельствует о выгорании кокса.

Причиной потери каталитической активности является образование на поверхности цеолита в ходе реакции конденсированных углеродных отложений, блокирующих активные центры.

Методом термического анализа изучены образцы катализатора 8.0 % W/HZSM-5, проработавшие различного времени в процессе конверсии метана. Наблюдаемые выше 440-480°C интенсивные экзотермические эффекты и пики на кривых ДТГ соответствуют выгоранию кокса. При температурах, предшествующих выгоранию кокса, отмечается незначительное увеличение массы образцов, связанное, по-видимому, с присоединением кислорода и образованием окисленных форм кокса на поверхности катализатора. Сравнительный анализ показывает, что температура начала выгорания кокса смещается в область более высоких температур, что свидетельствует об образовании более плотных (высококонденсированных) углеродных отложений со временем реакции. Наличие низкотемпературного плеча на кривых ДТГ и ДТА указывает на образование на катализаторе неоднородного по структуре кокса.

Изучено влияние окислительной регенерации на катализатор. Показано, что относительно невысокие температуры конца выгорания кокса не потребуют высокой температуры проведения окислительной регенерации, что не приведет к разрушению структуры и состава катализатора.

Работа выполнена при частичной поддержке Гранта Президента МК-896.2009.3 и Программы «УМНИК».

Микропористые углеродные материалы: способы получения и области применения

О.Н. Бакланова

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

E-mail: baklanova@ihcp.oscsbras.ru

В последние годы для разделения газовых смесей все более широкое развитие находят мембранные процессы. В связи с этим значительное число исследований посвящено синтезу мембран для разделения газов, обладающих лучшей селективностью, термической и химической стабильностью по сравнению с уже существующими полимерными мембранами. Углеродные микропористые сорбенты занимают особое место среди разделительных мембран различной природы, поскольку обладают такими свойствами, как: высокая селективность для плоских молекул, высокая гидрофобность, высокая термостойкость и высокая коррозионная стойкость.

В последние 20-30 лет наиболее интенсивно ведутся исследования по созданию технологий получения сорбентов специального назначения, в частности однородно-микропористых. Такие сорбенты принято называть углеродными молекулярными ситами (УМС). Подобные угли с микропористой текстурой (0.2-0.4 нм) могут рассматриваться как молекулярно-ситовые адсорбенты, поскольку углерод, обладая плоско-щелевыми порами, обнаруживают высокую селективность для несимметричных молекул.

Основной сложностью при синтезе УМС является формирование однородной текстуры углеродного материала с определенным радиусом микропор, поскольку от размеров микропор зависят основные разделительные свойства УМС, такие как селективность и скорость адсорбции. Текстура УМС обычно определяется рядом факторов, которые можно разбить на три группы: 1) природа предшественника, 2) условия карбонизации и газификации, 3) модификация поверхности.

В докладе будут представлены результаты, полученные в ИППУ СО РАН по синтезу однородно-микропористых углеродных мембран с использованием различных предшественников, таких как кедровая скорлупа, скорлупа маньчжурского ореха, гидролизный лигнин, углеродный мезопористый носитель Сибунит, будут приведены зависимости, связывающие условия термообработки выбранных углеродсодержащих матриц с развитием микротекстуры в сорбентах и показаны приемы модифицирования мезопористой углеродной матрицы, приводящие к перераспределению пор по размерам и получению углеродного материала, в текстуре которого преобладают микропоры.

Углеродные сорбенты в медицине и протеомике

Л.Г. Пьянова

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

E-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru

Известно, что белковые молекулы, накапливаясь в биологических средах, нарушают процессы метаболизма, изменяют внутреннюю среду человека.

Экологическое неблагополучие окружающей среды, различные заболевания, приводящие к накоплению в организме человека токсических веществ, потребовали нового подхода к решению проблемы сохранения внутренней среды, его здоровья, так как в данной ситуации медикаментозная терапия стала малоэффективной. Данная проблема была решена применением в медицинской практике методов сорбционной детоксикации организма. К ним относятся гемосорбция (очистка крови вне организма), энтеросорбция (детоксикация

организма через желудочно-кишечный тракт), удаление токсинов из плазмы, лимфы, спинномозговой жидкости (плазмосорбция, лимфосорбция, ликвосорбция). Наиболее перспективным методом сорбционной детоксикации организма является гемосорбция, основанная на способности активных сорбентов удалять из крови вредные вещества различной природы при определенных заболеваниях (онкологические, иммунные и т.д.).

В России и за рубежом разработаны сорбенты различной природы и структуры, направленные на комплексное решение современных задач медицины и протеомики (наука о выделении, разделении и идентификации белков в биологических жидкостях).

Гемосорбенты можно условно разделить на два основных класса в зависимости от преобладающего типа связей в системе извлекаемое вещество – сорбент: 1) нейтральные сорбенты (активированные угли, силикагели, алюмогели, нейтральные сополимеры, не обладающие ионогенными группами); 2) ионообменные сорбенты (органические и неорганические иониты синтетического и минерального происхождения).

Для целей сорбционной медицины широко используются углеродные, углерод-минеральные, специфические и иммуносорбенты. Особый интерес для сорбции токсических веществ различной молекулярной массы и природы представляют углеродные сорбенты, отвечающие требованиям медицины.

Пористость углеродных сорбентов определяет их направление применения в сорбционной медицине. Так микропористые углеродные сорбенты целесообразно применять с целью удаления из биологических жидкостей продуктов небольшой молекулярной массы, например, креатинина, алифатических оксикислот, аминокислот, мочевой кислоты и т.д.

Хорошо развитая мезопористость сорбентов удовлетворяет большинству задач гемосорбции, т.к. размеры молекул токсических веществ соответствуют диаметру мезопор.

Регулирование адсорбционной активности сорбента до недавнего времени производилось в основном путем изменения пористости поверхности, т.е. путем геометрической модификации их структуры. Недостатком этого пути является уменьшение прочности гранул сорбента.

Второй путь регулирования адсорбционных свойств сорбентов – изменение химии поверхности сорбентов, создание на поверхности сорбента химически связанных функциональных группировок, способных к сорбции патологических веществ различной природы.

В настоящее время актуален вопрос повышения эффективности сорбции патологических веществ белковой природы с высокой молекулярной массой на поверхности углеродных гемосорбентов, инертных по своей природе, за счет модификации их поверхности для целей протеомики.

Эффективность сорбции белковых соединений в значительной степени определяется химическими взаимодействиями их поверхностных групп с определенными группами поверхности сорбента (кислородсодержащие, азотсодержащие). В Институте проблем переработки углеводов СО РАН ведутся научные разработки по исследованию эффективности химического модифицирования поверхности углерод – углеродных композитов различными группами (карбоксильными, амидными, аминными и т.д.).

Природа дезактивации металлов платиновой группы в реакции окисления пропилена

А.В. Матвеев

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

E-mail: matveev@catalysis.ru

В результате работы проведено экспериментальное изучение методами РФЭС, ДМЭ и масс-спектрометрии механизмов воздействия реакционной среды на каталитические

свойства высокоиндексных граней Pt(410) и Rh(410) в промышленно- и экологически-важных реакциях $C_3H_6+O_2$, $CO+O_2$.

Обнаружено, что пропилен десорбируется и частично диссоциирует на чистых поверхностях Rh(410) и Pt(410) при $T \sim 150-300$ К. Дальнейшая дегидрогенизация молекул пропилидина сопровождается десорбцией водорода в интервале $T \sim 370 \div 440$ К с образованием этилидина, этиновых и метиновых частиц. При $T \sim 600$ К происходит процесс окончательной диссоциации углеводородных молекул типа $C_3H_{адс}$, $CH_{адс}$ с образованием на поверхности углеродного покрытия. Показано, что Rh(410) является более активным в разложении пропилена, чем Pt(410). Сравнение литературных и наших данных показывает, что поверхности, имеющие структуру (410) являются более активными в дегидрогенизации пропилидина (Pt) и этилидина (Rh), чем (111). Исследована диссоциативная адсорбция кислорода, сопровождаемая реконструкцией поверхности и образованием различных форм адсорбированного кислорода в виде атомарного $O_{адс}$, приповерхностного $O_{прип}$ и оксидного $O_{оксид}$. Реакционная способность форм была исследована в реакции с CO. Наиболее активным оказался атомарный кислород $O_{адс}$, наименее – в виде поверхностного оксида $O_{оксид}$. Установленный на Rh(410) механизм протекания реакций полного и частичного окисления пропилена оказался близким к наблюдаемому на грани Pt(410). Обнаружено, что селективность реакции на обоих металлах зависит от величины $R=(p(O_2)/p(C_3H_6))$ и температуры. Катализаторы являются более активными на ветке «охлаждения», чем на ветках «нагрева», что связано с блокированием поверхности атомами углерода и CO при низкой температуре, которые удаляются с поверхности при высокой температуре. При $R < 1$ активность обоих металлов низка по причине блокирования поверхности углеродом, молекулами пропилена и CO. Платина является активной в диапазоне 300-1000 К при $R > 2$. Однако для родия наблюдается нелинейная зависимость. При $R \div 1-2$ наблюдается увеличение активности в диапазоне 400-900 К, дальнейшее увеличение давления кислорода приводит к уменьшению скорости образования CO_2 и появлению нового пика CO_2 при ~ 400 К, что может быть объяснено образованием поверхностного оксида и частичной дезактивацией поверхности. Показано, что активным состоянием палладиевого катализатора (монокристаллы Pd(110) и Pd(551)) в реакции окисления пропилена при давлениях ~ 1 мбар является чистая поверхность. Образование поверхностного оксида палладия и фазы PdC_x приводит к дезактивации поверхности. Значительного структурного эффекта (Pd(110) и Pd(551)) в наших условиях проведения эксперимента (~ 1 мбар) обнаружено не было.

Работа поддержана грантом РФФИ 08-03-00454-а.

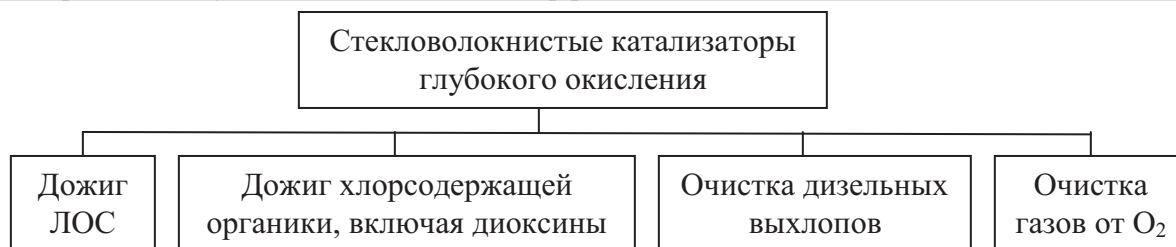
Новый тип катализаторов дожига органических соединений на основе стекловолоконистых материалов

Б.С. Бальжинимаев, Е.А. Паукштис, Т.В. Ларина, С.В. Ванаг,
А.П. Сукнёв*, В.Б. Гончаров, А.Н. Загоруйко

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

*E-mail: suknev@catalysis.ru

Стекловолоконистые катализаторы демонстрируют высокую удельную активность и селективность в ряде окислительных процессов [1-4]. Возможность стабилизации металлов в объеме стекломатрицы в высокодисперсном состоянии на глубине до 10 нм [5], а также особые условия тепло- и массопереноса, связанные с оригинальной геометрией материала, высокая гибкость, механическая прочность и термостойкость этих катализаторов открывают перспективы для разработки новых каталитических процессов и нового дизайна реакторов [6].



Показано, что Pd- и Pt-содержащие стекловолоконистые катализаторы проявляют активность в низкотемпературном глубоком окислении метана и пропана [7], а также крайне эффективны в дожиге более тяжелых углеводородов (см. рисунок на примере этилбензола) [3,6]. В результате разработан катализатор дожига летучих органических соединений (ЛОС) в отходящих газах производства изопрена, обеспечивающий остаточное содержание ЛОС не выше 3-6 ppm. Продемонстрирована высокая активность и устойчивость к дезактивации Pt-содержащих катализаторов в глубоком окислении Cl-содержащих углеводородов (хлорбензол, дихлорэтан, выбросы производства поливинилхлорида): практически полное превращение (остаточное содержание <1 ppm) при 100%-ной селективности окисления до CO₂, HCl и воды (нет CO, Cl₂, фосгена и диоксинов) [4]. Не менее эффективными эти катализаторы оказались и в окислительной деструкции диоксинов, обеспечивая остаточное содержание токсических продуктов на уровне 0.1 нг/л [6].

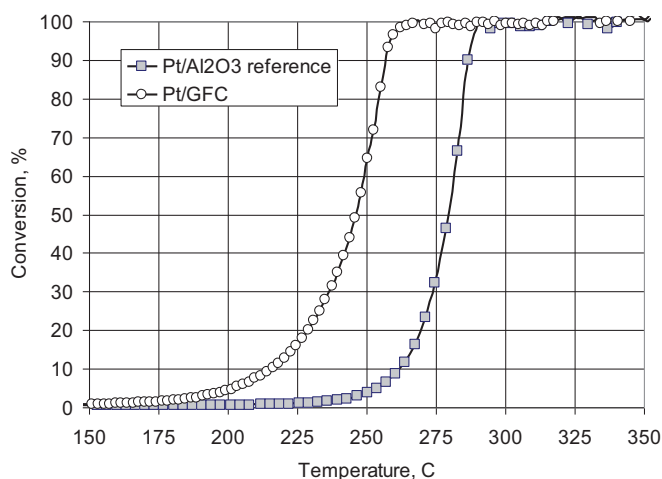


Рис. 1. Окисление этилбензола на промышленном (0.56%Pt/Al₂O₃) и стекловолоконистом (0.02%Pt/GFC) катализаторах

Показано, что стекловолоконистые катализаторы могут быть использованы для очистки дизельных выхлопов [8]. Каталитические нейтрализаторы на их основе продемонстрировали эффективность очистки, отвечающую отечественным и европейским (Euro-4) стандартам, являясь при этом более дешевыми и простыми в эксплуатации по сравнению с традиционными системами [6]. С другой стороны, эти катализаторы обеспечивают окисление углеводородов не только в избытке O₂ и, следовательно, могут применяться для очистки газовых смесей от кислорода. Действительно, недавние эксперименты показали, что введение стехиометрических количеств метана в такие смеси позволяет добиться на стекловолоконистых образцах практически 100%-ной конверсии обоих реагентов без образования CO.

Таким образом, катализаторы глубокого окисления на основе стекловолоконистых материалов являются весьма перспективными в решении задач экологического катализа: очистке автомобильных выхлопов, дожиге ЛОС в отходящих газах промышленных предприятий, включая хлорсодержащие соединения и диоксины.

Литература

1. Krauns Ch., Barelko V., Fabre G., Tredicce J. and Krinsky V. *Catal. Lett.*, 72 (2001) 161.
2. Matatov-Meytal Yu., Sheintuch M. *Appl. Catal. A*, 231 (2002) 1.

3. Симонова Л.Г., Барелко В.В., Токтарев А.В. и др. *Кинетика и катализ*, 43 (2002) 67.
4. Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А. и др. *Катализ в промышленности*, 5 (2004) 21.
5. Симонова Л.Г., Барелко В.В., Токтарев А.В. и др. *Кинетика и катализ*, 42 (2001) 917.
6. Balzhinimaev B.S. et al. *Catal. Today*, (2010) (принято в печать).
7. Бальжинимаев Б.С., Паукштис Е.А. и др. Патент РФ №2305090.
8. Арендарский Д.А. и др. *Химия в интересах устойчивого развития*, 13 (2005) 731.

О механизмах дезактивации трехмаршрутных катализаторов нейтрализации автомобильных выхлопов

А.А. Ведягин^{1,2,*}, А.М. Володин¹, В.О. Стояновский¹, И.В. Мишаков^{1,2}

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

²Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

*E-mail: vedyagin@catalysis.ru

В настоящее время проблема атмосферных загрязнений от автотранспорта все более обостряется ввиду непрерывного увеличения парка эксплуатируемых автотранспортных средств. Одним из решений данной проблемы является ввод в действие жестких экологических норм, регламентирующих выбросы оксида углерода, углеводородов и оксидов азота для каждого транспортного средства. В связи с этим разработка более эффективных и стабильных каталитических систем, способных выносить жесткие условия, возникающие в каталитическом конвертере при его нормальном функционировании, представляется весьма актуальной [1]. Трехмаршрутные катализаторы широко используются для одновременного снижения выбросов углеводородов, СО и оксидов азота в автомобилях с бензиновыми двигателями. В качестве активных компонентов в этих системах, как правило, выступают Rh, Pt и/или Pd. В последнее время палладиевые катализаторы привлекают особое внимание благодаря наиболее низкой стоимости палладия по сравнению с другими благородными металлами, а также благодаря его высокой активности в окислении углеводородов. Роль родия заключается в промотировании восстановления оксидов азота до N₂. Известно, что коммерческие катализаторы в ходе эксплуатации теряют свою активность в результате различных изменений в их структуре и химическом состоянии поверхности. Происходящие при этом процессы дезактивации можно разделить на три основные группы: химические, термические и механические. Химическая дезактивация является наиболее сложным из перечисленных процессов. Таким образом, понимание причин и механизмов дезактивации необходимо для разработки средств, позволяющих предотвратить эти нежелательные процессы, и, тем самым, улучшить стабильность катализаторов.

Диффузия ионов родия с поверхности носителя в его объем при прокаливании Rh/Al₂O₃ катализаторов в окислительной атмосфере является хорошо известным и часто обсуждаемым в литературе фактом. Однако большая часть исследований посвящена изучению катализаторов, содержащих высокие (более 0.5 мас.%) концентрации родия. В то же время, значительный интерес с практической точки зрения представляют катализаторы с очень низким содержанием родия. Такие катализаторы работают при высоких температурах (до 1000°C и выше). При этих условиях диффузия нанесенного металла сопровождается фазовыми переходами носителя, приводящими к образованию фазы корунда [2].

Степень превращения оксида алюминия в фазу корунда в основном зависит от наличия химических примесей и модификаторов в исходном носителе, а также от условий предварительных обработок. Таким образом, вполне естественно, что при высоких температурах ионы родия могут легко инкорпорироваться в частицы α -Al₂O₃. Данный процесс является необратимым, поскольку диффузия ионов в корунде при этих температурах

ничтожно мала. Исследование подобных явлений весьма затруднено, что связано с проблемами детектирования малых концентраций ионов родия в корунде при помощи традиционных физико-химических методов. В то же время, оптические методы, прежде всего люминесценция, могут быть эффективно применены для измерения как примесных ионов Cr^{3+} , так и ионов Rh^{3+} , специально введенных в корунд.

В докладе будут представлены результаты исследования $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов, содержащих 0.01 - 2 мас.% Rh после прокаливания в окислительной атмосфере. Особое внимание будет уделено явлению инкорпорации ионов родия в кристаллиты $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, образующиеся в катализаторе, а также влиянию родия на процесс образования фазы корунда.

Литература

1. Gonzalez-Velasco J.R. et al. *Catalysis Today*, 59(3-4) (2000) 395-402.
2. Stoyanovskii V.O. et al. *Appl. Catalysis B: Env.* 90 (2009) 141–146.

Селективное жидкофазное гидрирование ацетилена до этилена на нанесенных палладиевых катализаторах

Д.А. Шляпин*, Н.Б. Шитова, О.О. Шишкина, Н.С. Смирнова, П.Г. Цырульников

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

*E-mail: dash@ihcp.oscsbras.ru

Современные технологии окислительного пиролиза $\text{C}_1 - \text{C}_3$ углеводородов позволяют получать смесь, состоящую из H_2 (до 70 %), C_2H_2 (до 15 %), CO – до 10 % и небольшого количества примесей [1]. Непосредственное газофазное гидрирование ацетилена до этилена при таких концентрациях неприемлемо из-за большого теплового эффекта реакции гидрирования. Кроме того, большое отношения $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ приводит к преимущественному образованию этана. Поэтому ряд компаний разрабатывает процесс жидкофазного каталитического гидрирования ацетилена до этилена в присутствии CO , служащего модифицирующим агентом, повышающим селективность гидрирования ацетилена в этилен [2, 3].

В докладе представлены результаты изучения каталитических свойств катализаторов $\text{Pd}/\text{Сибунит}$ и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в реакции селективного гидрирования ацетилена до этилена в жидкой фазе. Рассмотрено влияние концентрации компонентов газовой смеси: CO , H_2 , C_2H_2 , а также влияние температуры и природы растворителя на динамику активности и селективности катализаторов.

Показано, что селективность процесса по этилену определяется конкурентной хемосорбцией исходных реагентов и продуктов реакции, что, в свою очередь, зависит от условий проведения гидрирования.

Найдено, что оптимальными условиями, обеспечивающими селективность до 90 % при степени превращения до 95 % являются: малая концентрация ацетилена в реакционной газовой смеси; повышенная температура, обеспечивающая наименьшую растворимость и наибольшую конверсию ацетилена и, следовательно, низкую концентрацию ацетилена в слое, непосредственно прилегающем к частице катализатора.

Литература

1. Харламов В.В, Алипов Н. Е, Коновалов Н. И. Окислительный пиролиз метана до ацетилена. – Уфа: Издательство УГАТУ, 2001. – 52 с.
2. Patent US № 7408091 B2.
3. <http://www.synfuels.com/>



УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Новые высокотемпературные регенерируемые сорбенты CO₂ на основе CaO

В.С. Деревщиков^{1,*}, А.И. Лысиков², А.Г. Окунев²

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

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

*E-mail: derevshchikov@mail.ru

Разработка процессов высокотемпературного связывания CO₂ вызывает большой интерес для снижения антропогенного воздействия на климат и борьбы с парниковым эффектом. Целью данной работы являлся синтез новых регенерируемых высокотемпературных сорбентов диоксида углерода для области температур 650–850°C, а также исследование их структуры и сорбционных свойств.

В ходе работы синтезированы 2 новых сорбента состава Li₂CO₃/CaO (сорбент 1) и CaO/Y₂O₃ (сорбент 2). Первый из материалов представляет интерес как поглотитель в котором хемосорбционный характер связывания CO₂ по реакции CaO + CO₂ → CaCO₃ сочетается с возможностью растворения образованного карбоната кальция в расплаве карбоната лития. Экспериментальное определение динамической емкости данного материала в циклах сорбция «CO₂-регенерация» как функции температуры и давления CO₂ позволило обнаружить, что указанный эффект действительно существует, однако емкость поглотителя в области термодинамической нестабильности CaCO₃ не превышает 2 вес. %.

Сорбент 2 был синтезирован с целью получить материал с высокой стабильностью при долговременном воздействии водяного пара и углекислого газа в условиях, когда массивный CaO переходит в соответствующую соль и теряет механическую прочность. Показано, что падение динамической сорбционной емкости образца 1 в ходе циклов происходит значительно медленнее, чем в случае чистого CaO, что объясняется промотирующим действием Y₂O₃.

Образцы охарактеризованы методом рентгенофазового анализа, получены данные по их пористой структуре с помощью ртутной порометрии и получены электронные микрограммы.

В докладе обсуждается возможность и перспективы использования новых материалов в сорбционно каталитической конверсии углеводородов в водород.

Природные цеолиты: состав, свойства, биологическая активность

К.С. Голохваст^{1,*}, И.Г. Данилова², М.С. Мельгунов², М.С. Мельгунов³, С.Г. Козлова⁴,
О.И. Семенова⁵, И.В. Мишаков², А.А. Ведягин²

¹Институт нефти и газа ДВГТУ, 690950, г. Владивосток, ул. Пушкинская, д.37

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

³Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. Академика В.А. Котюга, 3

⁴Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3

⁵Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 13

*E-mail: droopy@mail.ru

Цеолиты, со времени их открытия шведским исследователем Кронштедом более 250 лет назад, привлекают к себе особое внимание ученых всего мира. Высокие сорбционные, ионообменные молекулярно - ситовые, каталитические свойства позволяют рассматривать их в качестве перспективных материалов для использования в различных сферах деятельности человека, включая очистку воды, производство минеральных удобрений, производство цемента, земледелие, животноводство и птицеводство.

В настоящей работе был реализован комплексный подход к исследованию состава и свойств цеолитов различных месторождений Сибири и Дальнего Востока: Люльинского, Холинского, Вангинского, Лютогского, Чугуевского, Огоньковского. Породы данных месторождений были исследованы методами атомной абсорбции, рентгено-флуоресцентного анализа, ИК спектроскопии диффузного отражения (ИКС ДО), адсорбции азота при 77К и ртутной порометрии.

Было установлено, что указанные породы содержат от 16% (м. Чугуевское) до 71% (м. Люльинское) клиноптилолита. Также было определено содержание в образцах 8 породообразующих, 10 редкоземельных, 27 редких и радиоактивных элементов и тяжелых металлов. В цеолитах Лютогского, Чугуевского и Холинского месторождений преобладает вода, адсорбированная на поверхности микрокристаллов и пор, в то время как в цеолитах Сахалинского, Куликовского и Ванчинского (Приморье) месторождений присутствуют протонированные димеры воды, что свидетельствует о большей доступности кислотных ОН-групп этих цеолитов. Содержание льюисовских кислотных центров, связанных с Al^{3+} , в цеолитах варьируется от 4 мг/г (м. Сахалинское) до 30 мг/г (м. Куликовское).

При исследовании биологических свойств были получены результаты, свидетельствующие об отсутствии цитотоксичности у цеолитов вышеуказанных месторождений в дозе 1, 10 и 50 мг/мл *in vitro* на культуре клеток кожи мышей JB6 C141 и нейронов из гиппокампа. Стоит отметить цитопротективную активность природных цеолитов, вводимых при неблагоприятных условиях (охлаждение), по отношению к иммунным клеткам – альвеолярных макрофагам, лимфоцитам и клеткам Лангерганса.

Цеолиты разных месторождений и степеней измельчения (от 500 нм до 0,1 мм) обладают разными свойствами по отношению к культурам микроорганизмов *E. coli* и *St. aureus*. Например, при измельчении цеолита от 5 до 20 мкм, антимикробными свойствами обладали Ванчинское, Вангинское, Шивертуйское и ряд других месторождений. При более тонком измельчении, с помощью планетарной мельницы Fritch Pulverisette 4 до размеров порядка 500 нм, антимикробные свойства у перечисленных месторождений падают.

Также в образцах цеолитизированных туффитов риолит-дацитового состава с прослоями растительного детрита из Березового цеолитового проявления, расположенного в пределах Ванчинской кайнозойской впадины, в южном Сихотэ-Алине нами были обнаружены микрочастицы интерметаллида. Три образца туффитов, приготовленные в виде мелких сколов, исследовались на сканирующем электронном микроскопе ZEISS EVO 50 XVP, оснащенный энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA Energy 350. Всего найдено 8 микрочастиц Au-Cu-Ag размером от 500 нм до 3 мкм. Помимо природного сплава Au-Cu-Ag в цеолититах обнаружены отдельные микрочастицы самородного золота, серебра и хрома, а также многочисленные выделения минералов редкоземельных элементов (в основном фосфаты). В связи с этим, возникает новый аспект в объяснении антимикробной активности цеолитов Ванчинского месторождения, которая может быть обусловлена наличием частиц природного сплава Cu-Au-Ag, а также самородного золота и серебра.

Использование комплексного подхода позволило показать, что биологическая активность цеолита не может зависеть от какого-либо одного физико-химического параметра, а является сложной интегральной характеристикой. Не маловажную роль играет и порода, входящая в состав природного цеолитсодержащего материала (туффиты). Наибольшую биологическую активность проявляют цеолиты Вангинского, Лютогского, Люльинского и Ванчинского месторождений.

Работа поддержана Интеграционным грантом СО РАН №114.

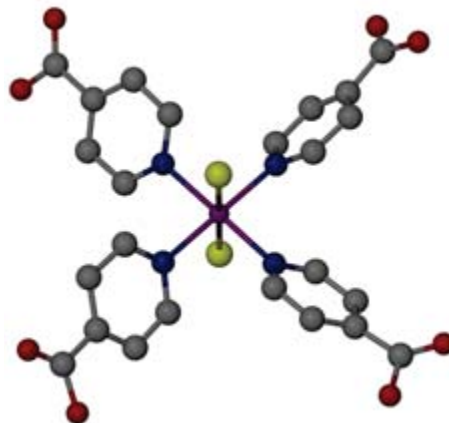
Синтез и исследование комплексов родия (III) с гетероциклическими лигандами производными пиридина

Д.Б. Васильченко*, А.Б. Венедиктов, С.В. Коренев,
И.А. Байдина, П.Е. Плюснин, Е.Ю. Филатов

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

*E-mail: scrubber@mail.ru

Производные пиридина (L) с различными заместителями образуют с ионом Rh(III) комплексные частицы $\text{trans-}[\text{RhL}_4\text{X}_2]^+$, где X = Cl или Br в зависимости от исходной формы родия. Комплексные соединения родия(III) характеризуются низкими скоростями реакций замещения лигандов, что в некоторых отношениях затрудняет их синтез. Однако открытое в 1929 году Марселем Делепином каталитическое действие ряда восстановительных агентов на такие реакции, позволяет проводить синтез комплексных солей родия(III) с гетероциклическими лигандами не только с высокими скоростями, но и практически избавиться от побочных продуктов реакций. Комплексы $\text{trans-}[\text{RhL}_4\text{X}_2]^+$ широко изучаются и привлекают исследователей своей каталитической, противораковой, антибактериальной активностью, уникальными светочувствительными, и другими свойствами. Кроме того, комплексные частицы $\text{trans-}[\text{RhL}_4\text{X}_2]^+$ характеризуются высокой химической стабильностью даже в агрессивных средах, что значительно расширяет области их возможного применения. Тем не менее, ряд вопросов, таких как общие закономерности кристаллического строения таких соединений, их термические свойства, реакционная способность координированного лиганда L, были изучены слабо.



В данной работе проведено исследование солей $[\text{RhL}_4\text{Cl}_2]\text{X}$ с такими лигандами L, как пиридин, γ - и β -пиколин, 4-гидроксипиридин, изоникотиновая кислота (i-NicH) и широким варьированием противоиона X (Cl, SCN, ClO_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , AuCl_4^- , AuBr_4^- , BPh_4^- , BF_4^-). Разработаны и оптимизированы методики синтеза солей, получены их спектральные и дифракционные характеристики. Методом РСА изучено их кристаллическое строение и основные факторы, влияющие на него (в качестве примера на рисунке представлено строение катиона $[\text{Rh}(\text{i-NicH})_4\text{Cl}_2]$). Методами ДТА и ДСК исследованы термические свойства солей и их зависимость от природы лиганда L и противоиона X.

Реакционная способность координированных лигандов L была изучена на примере двух реакций:

- 1) окисление метильных групп координированных γ - и β -пиколина в карбоксильные, без разрушения координационного узла
- 2) вторичное комплексообразование ионов переходных металлов с карбоксильными группами координированной к родию изоникотиновой кислоты; образование родийсодержащих биметаллических продуктов

Все полученные соли, а также продукты их химических превращений (твёрдофазных и жидкофазных) были охарактеризованы элементным анализом и широким кругом физических методов, таких как РФА, РСА, ЭСП, ИК, EXAFS, ЯМР, ЭПР, что позволило однозначно установить их состав.

Изучение высокотемпературной кислородной проницаемости в $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.8-y}\text{Nb}_y\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ перовскитах

И.А. Старков*, А.С. Кожемяченко, С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый

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

*E-mail: starkovster@gmail.com

В работе была изучена высокотемпературная кислородная проницаемость для мембран состава $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.8-y}\text{Nb}_y\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$. Показано что при введении ниобия в позицию В и лантана в позицию А перовскита $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ при увеличении термодинамической стабильности мембран, кислородные потоки уменьшаются, но остаются на высоком уровне. На основании кинетического анализа экспериментальных данных определены лимитирующие стадии кислородной проницаемости, определены кинетические параметры.

Кислород является одним из наиболее широко используемых химических реагентов в промышленности, энергетике и медицине. Основным способом получения кислорода является криогенная дистилляция воздуха, однако, это требует высоких энергетических затрат. Одним из обещающих технологических процессов является получение синтез газа в каталитических мембранных реакторах в результате парциального окисления метана. Применение каталитических мембранных реакторов позволяет уменьшить стоимость синтеза газа, так как очистка атмосферного кислорода от азота будет происходить непосредственно в реакторе при помощи кислород-проницаемых мембран.

Одним из наиболее перспективных материалов является $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$, однако данное соединение неустойчиво в восстановительной атмосфере и имеет фазовый переход «перовскит - браунмиллерит» при уменьшении парциального давления кислорода над образцом. Для модификации функциональных свойств данного соединения активно используется допирование в А и В подрешетке сложного оксида.

Цель данной работы – изучение механизма кислородной проницаемости в нестехиометрических перовскитах в условиях высоких температур состава $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{Co}_{0.8-y}\text{Nb}_y\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ и основных факторов, влияющих на кислородный транспорт в данных оксидах.

Стехиометрическую смесь оксидов и карбонатов отжигали при 900°C , после чего реакционный порошок прессовался в диски и спекался при различных температурах в зависимости от содержания допантов. Полученные мембраны были исследованы на собранной в лаборатории установке при температурах $700 - 1050^\circ\text{C}$. Для создания градиента химического потенциала, с одной стороны образец обдувался воздухом; смесью азота и кислорода, с другой газом – носителем He; Ar. Газ – носитель в свою очередь уносился в регистрирующее устройство, с помощью которого определялась концентрация кислорода.

В целях изучения структуры соединений были применены рентгеноструктурный анализ и электронная микроскопия. Для изучения кислородной проницаемости применялись хроматографические методы исследования. Согласно данным РФА в процессе образуется кубическая структура перовскита. Для этих образцов сохраняется высокий уровень высоких кислородных потоков по сравнению с исходным $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-x}$. Измерение кислородных потоков при различных температурах дает возможность изучить кинетику и механизм кислородного транспорта. В работе на основании формально-кинетического анализа экспериментальных данных сделан вывод о лимитирующих стадиях процесса, определены основные кинетические параметры.

Синтез и исследование ϵ -Fe₂O₃/SiO₂ нанокompозитов

М.А. Шуваева^{1,*}, О.Н. Мартыянов¹, С.С. Якушкин¹, А.В. Ищенко¹,
О.А. Баюков², Г.А. Бухтиярова¹

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

²Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50

*E-mail: mas@catalysis.ru

Магнитоупорядоченные наноструктуры на основе оксидов железа в последнее время привлекают повышенное внимание исследователей благодаря возможности их применения в качестве оптических сенсоров, магнитных и магнитооптических функциональных компонентов запоминающих устройств, адсорбентов и катализаторов. Одной из наиболее интересных систем являются ϵ -Fe₂O₃-SiO₂ нанокompозиты, однако до настоящего времени не опубликовано метода воспроизводимого синтеза однородных по размеру и фазовому составу наночастиц ϵ -оксида железа. Фаза ϵ -Fe₂O₃ является промежуточной при превращении γ -Fe₂O₃ → α -Fe₂O₃, и, как правило, наночастицы ϵ -Fe₂O₃ сосуществуют с частицами α - и γ -фазой.

В данной работе предложен воспроизводимый способ получения ϵ -Fe₂O₃-SiO₂ нанокompозитов, исследованы закономерности формирования и свойства наноразмерных частиц оксида железа ϵ -Fe₂O₃, синтезированных на поверхности силикагеля при использовании сульфата Fe (II) в качестве предшественника железоксидной фазы.

Синтезированы 2 серии образцов пропиткой силикагеля по влагоемкости водным раствором сульфата Fe(II), с последующей сушкой на воздухе при температуре 110°C и прокалкой при температурах 400, 500, 600, 700 и 900°C в течение 4 часов. Содержание железа в образцах составляет приблизительно 3 и 6 мас. %.

Состояние железосодержащих частиц в образцах исследованы с помощью методов РФА, ДТА, РФЭС и Мессбауэровской спектроскопии. Для исследования образцов методом Мессбауэровской спектроскопии при их приготовлении использовали сульфат Fe(II), обогащенный изотопом ⁵⁷Fe.

Согласно данным метода РФА, образцы, прокаленные при температурах 400-700°C, являются рентгеноаморфными. Увеличение температуры прокаливания до 900°C приводит к появлению рефлексов, характерных для ϵ -Fe₂O₃ фазы. По данным Мессбауэровской спектроскопии, в образцах высушенных при 110°C, на поверхности силикагеля образуются наночастицы гидрокси- и оксисульфатов трехвалентного железа. Появление спектров характерных для ϵ -Fe₂O₃ фазы, наблюдается при температуре прокаливания 700°C, формирование фазы завершается при температуре 900°C.

По данным метода ферромагнитного резонанса (ФМР), при температурах выше 500°C происходит образование суперпарамагнитных наночастиц с характерным размером ~ 2÷4 нм. Полученные данные о размере наночастиц согласуются с данными просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ) – средний размер частиц составляет ~ 3 нм. Сопоставление данных рентгеноструктурного анализа, Мессбауэровской спектроскопии с данными ФМР позволило сделать однозначный вывод об образовании при температуре 900°C наночастиц магнитоупорядоченной фазы со структурой ϵ -Fe₂O₃. Особенностью данного метода приготовления является однородность и высокая термическая устойчивость полученных наночастиц ϵ -Fe₂O₃: при использовании известных ранее методов прокаливания при температуре выше 700°C наблюдается фазовый переход ϵ -Fe₂O₃ → α -Fe₂O₃.

Таким образом, разработан оригинальный методически простой способ воспроизводимого синтеза нанокompозитов ϵ -Fe₂O₃/SiO₂, характеризующихся однородным распределением частиц ϵ -Fe₂O₃ и высокой термической устойчивостью.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта № 46 «Магнитоупорядоченные наночастицы в каталитических системах: синтез, эволюция и физико-химические

Механохимическое взаимодействие хелатирующих полифенольных соединений с диоксидом кремния для получения его растворимых форм

Е.Г. Шаполова^{1,2,*}, К.Г. Королёв^{1,2}, О.И. Ломовский¹

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

²Научно-образовательный центр «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» при Новосибирском государственном университете, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*E-mail: shapolova@solid.nsc.ru

Для нормального развития и функционирования организмов требуется ежедневное поступление диоксида кремния в биологически доступном виде. Наибольшей биологической активностью обладают органические производные ортокремневой кислоты: ортокремниевые эфиры с белками, а также с полисахаридами, эфиры оксикарбоновых и оксibenзойных кислот, а также комплексы с полифенолами в качестве хелатирующих лигандов.

Обычно для получения хелатных комплексов кремния с полифенолами используют методы, основанные на взаимодействии реагентов в водных растворах оснований при длительном нагревании. Полифенолы в жидкой фазе легко окисляются и полимеризуются, поэтому актуален поиск методов синтеза, лишенных побочных реакций. В ходе твердофазного механохимического синтеза реагенты и продукты находятся в устойчивой твердой форме, что позволяет предотвратить окисление и потери основных биологически активных компонентов.

Целью данной работы является экспериментальное изучение механохимической реакции аморфного диоксида кремния и полифенолов, протекающей с образованием растворимых хелатированных форм кремния.

В качестве модельных объектов были выбраны силикагель и пирокатехин, в качестве реальных – галлокатехины растительного сырья и биогенный диоксид кремния. Механическую обработку проводили в вибрационной мельнице SPEX и планетарно-центробежной мельнице АГО-2 с водяным охлаждением барабанов. Для анализа содержания мономерных форм применяли фотометрический метод, который был оптимизирован с учетом специфики используемых реагентов и механически активированных образцов.

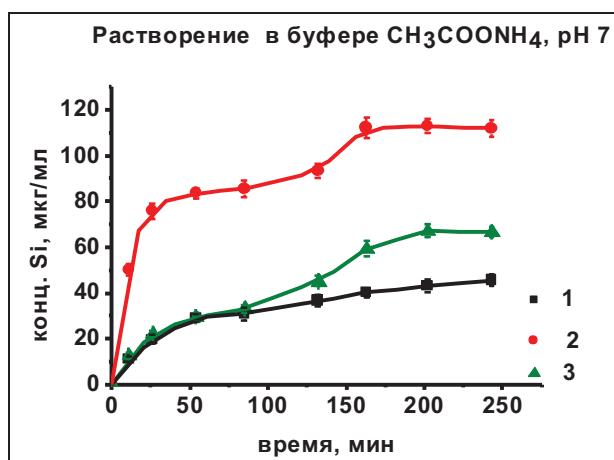


Рис. 1. Динамика растворения силикагеля после механической активации без добавок и в присутствии катехина: 1 - активированный силикагель, 2 - совместно активированный силикагель и пирокатехин, 3 - активированный силикагель в растворе пирокатехина.

Показано, что механическая обработка силикагеля с пирокатехином приводит к значительному увеличению скорости растворения диоксида кремния при нейтральном рН вследствие образования комплексных соединений (рис.1).

При совместной механической обработке катехинсодержащего сырья и силикагеля наблюдаются аналогичные эффекты. Предложен механизм взаимодействия пирокатехина с силикагелем, включающий взаимодействие гидроксильных групп на поверхности силикагеля с пирокатехином и образование поверхностных комплексов. Исходя из предложенного механизма, выбрана методика направленной модификации поверхности. Её применение приводит к увеличению эффективности процесса и увеличению скорости растворения.

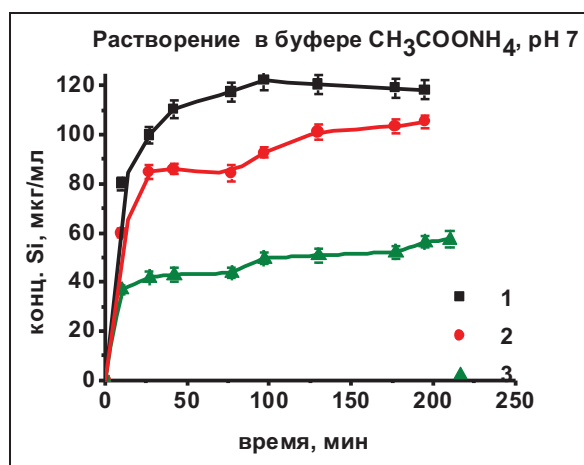


Рис. 2. Динамика растворения силикагеля: 1 - совместно активированные силикагель + пирокатехин + вода (10:1:0,004), 2 - совместно активированные силикагель + пирокатехин (10:1), 3 – совместно активированные прокаленный силикагель и пирокатехин (10:1).

Микроплазменный синтез на поверхности алюминия полиоксидных фаз, содержащих Cu, Cr, Fe, Ba в матрице из оксида алюминия

А.Б. Рогов

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

E-mail: alex-lab@bk.ru

Полиоксидные поверхностные структуры, получаемые на алюминии и его сплавах с помощью микроплазменной обработки, обладают рядом уникальных свойств, таких как высокая износостойчивость, коррозионная стойкость, теплостойкость и другие. Ключевым моментом микроплазменной обработки является множество функционирующих на поверхности образца микроузлов. Появление таких узлов обусловлено локализацией потока электрической энергии в ограниченном объеме вещества, что позволяет протекать высокотемпературным превращениям с участием компонентов покрытия, электролита и материала подложки. Как правило, покрытия, обладающие этими уникальными характеристиками, получаются в результате применения переменной поляризации электрода. Обычно такие покрытия представляют собой слоистую структуру: барьерный – наиболее близкий к алюминию слой, функциональный средний – обладающий высокими физико-механическими свойствами и внешний – рыхлый слой, находящийся в контакте с электролитом [1].

Покрывание на алюминии, полученное в водном растворе жидкого стекла и щелочи, так же обладает слоистой структурой, несмотря на то, что визуально идентифицировать границы

слоев не возможно за-за белой окраски. Основными компонентами такого покрытия являются $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , а так же их соединения [1].

В данной работе была исследована взаимосвязь состава электролита (подсистема анионных форм тяжелых металлов) с составом и свойствами получаемых поверхностных структур. В рамках общей задачи ставилась цель получения растворимых форм металлов при высоких значениях $\text{pH} > 9$ и при их совместном присутствии. В качестве комплексона применялся трилон Б.

Можно отметить, что в силикатно-щелочном электролите с добавкой 0,02 моль/л комплекса меди с ЭДТА, наблюдается образование насыщенно-черного среднего слоя покрытия и включение металлической меди в мелкодисперсном виде во внешний рыхлый слой.

Добавка хрома в силикатно-щелочной электролит в виде хромат-ионов, приводит к образованию ярко окрашенного рубино-подобного среднего слоя, отвечающего дефектной структуре корунда с CrAl^x .

Особенно интересна возможность получения ферритов щелочноземельных и редкоземельных элементов (например, Ba, Sr, Y, La и др.), потому что они обладают интересными магнитными свойствами.

Так же было замечено, что барьерный слой во всех исследованных условиях остаётся не окрашенным, что даёт дополнительную информацию, позволяющую полнее представить себе весь процесс микроплазменной обработки.

Электролиты, одновременно содержащие различные металлы в растворимых формах, позволят получать покрытия с заданным фазовым составом.

Литература

1. Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Марков Г.А. и др. Микроплазменные электрохимические процессы. Обзор. // *Защита металлов*. 1998. Т. 34. № 5. С. 469-484.

Наноструктурирование каталитически активного слоя мембран

М.С. Мякишева^{1,2,*}, А.А. Ведягин^{1,2}, С.С. Сигаева³, Ю.Д. Радько³, П.Г. Цырульников³

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

²Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

³Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

*E-mail: msmarty@catalysis.ru

Мембраны и мембранные технологии играют все более важную роль в решении глобальных проблем, стоящих перед человечеством, прежде всего как технологии, позволяющие навести мост через пропасть, разделяющую промышленность и экологию. Мембранные методы разделения жидких и газообразных сред уже сегодня заняли прочное место в промышленных процессах. Это обуславливают экологическая чистота, малая энергоёмкость и сравнительная простота технологического решения.

Данная работа посвящена синтезу наноструктурированного слоя активного компонента на поверхности керамических пористых мембран и исследованию полученных материалов в окислительных реакциях.

В катализе активность проявляют наноразмерные частицы, которые получают пропиткой носителя водным раствором соли-предшественника с последующим высокотемпературным прокаливанием. Однако при высокотемпературной обработке происходит спекание и, соответственно, укрупнение частиц активного компонента, приводящее к потере каталитической активности. Решением этой проблемы может быть использование нетрадиционных подходов к разложению солей-предшественников, позволяющих сохранить

исходные дефектность и наноразмерность частиц, и, следовательно, увеличить каталитическую активность.

Для определения кинетических характеристик и каталитической активности наноразмерного активного компонента используют традиционные проточные и проточно-циркуляционные реактора. Однако для исследования мембранных материалов с каталитически активным слоем необходимо сначала раздробить мембрану и испытать фракцию в реакторе с неподвижным слоем. Это представляется довольно трудоемким процессом и поэтому используют эластичные материалы-аналоги с нанесенным слоем наноразмерного каталитически активного компонента. В качестве материала-аналога для нанесения рабочего слоя был использован стекловолоконистый материал.

Каталитически активный слой оксида кобальта наносили пропиткой стеловолокнистого материала раствором ацетата кобальта с последующей сушкой при температуре 120°C в течение часа. Далее инициировали поверхностный самораспространяющийся термосинтез, локально нагревая один край образца до температуры 600°C. После прохождения теплового фронта на поверхности материала формировался слой оксида черно-серого цвета с металлическим блеском. Температура в тепловом фронте при этом составляла 400°C. Преимуществом метода поверхностного самораспространяющегося термосинтеза является кратковременная низкотемпературная обработка.

Для оценки эффективности используемой технологии нанесения было проведено исследование каталитической активности кобальтсодержащей компоненты композитных мембран. Концентрацию кобальта в синтезируемых образцах варьировали в интервале от 0.5 до 5 мас.%. Реакционная смесь содержала 0.15 об.% СО и 5 об.% кислорода в азоте. Концентрацию монооксида углерода определяли при помощи газового анализатора с интервалом регистрации 2 секунды.

Все исследованные образцы проявляли активность в реакции окисления СО. Было установлено, что наибольшую активность проявляет образец, содержащий в своем составе 2.5 % кобальта. Для данного образца температура пятидесятипроцентного превращения (T_{50}) СО составила 215°C. Увеличение содержания кобальта до 5 % приводит к формированию на поверхности стеклотканного носителя низкодисперсных частиц оксида кобальта, что, в свою очередь, сдвигает температуру зажигания катализатора до 260–280°C, а T_{50} при этом превышает 300°C. При уменьшении содержания кобальта до 0.5 % сохраняется удельная каталитическая активность каталитически активного компонента, однако эффективность катализатора в целом снижается. Также следует отметить, что по мере восстановления исходного оксида кобальта реакционной смесью до металлического состояния активность катализаторов увеличивалась, а T_{50} сдвигалась в низкотемпературную область в среднем на 30°C.

Простой метод варьирования диаметров мезопор в силикатах SBA-15

М.Е. Малышев¹, Е.А. Мельгунова^{1,*}, В.А. Парфёнов²,
С.Д. Кирик², А.Н. Шмаков¹, М.С. Мельгунов¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, 630090, пр. Лаврентьева, 5

²Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, 660049, ул. К.Маркса, 42

*E-mail: Melena@catalysis.ru

В настоящее время более 90% промышленных химических процессов осуществляются на адсорбентах и гетерогенных катализаторах. Эффективность их использования зависит не только от химического и фазового состава, но и от текстурных характеристик: удельной поверхности, объема пор и их распределения по эффективным размерам. Поэтому направленное регулирование текстурных параметров катализаторов и адсорбентов является важной задачей. С точки зрения катализа привлекательные и уникальные свойства

силикатных мезопористых мезофазных материалов (МММ), состоят в том, что эти материалы имеют большую удельную поверхность, достигающую 1000 м²/г и более, большую пористость (более 1 см³/г) и узкое распределение пор по размерам.

Один из типичных примеров МММ – силикат SBA-15, имеющий двумерную гексагональную упаковку однородных по диаметру цилиндрических пор. В работе показана возможность регулирования текстурных параметров таких материалов изменением температуры гидротермальной обработки (ГТО) до удаления структурообразующего агента ПАВ Pluronic P123.

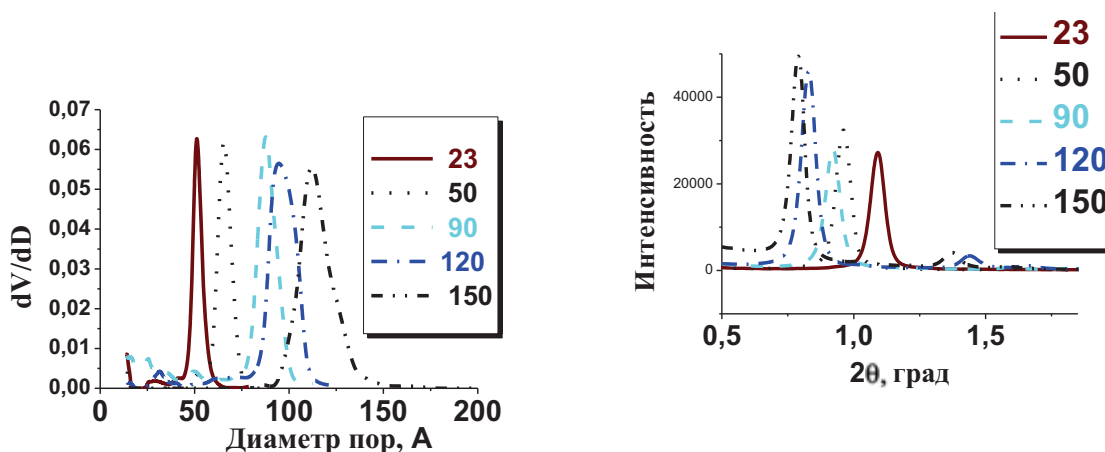


Рис. 1. Кривые распределение объема пор по размерам, полученные на основе данных по адсорбции азота, и рентгенограммы для синтезированных силикатных мезопористых мезофазных материалов.

Синтез проводили полимеризацией кремневой кислоты в присутствии Pluronic P123 при pH < 1, с мольным соотношением компонентов в синтезе: 1(SiO₂):1(NaOH):0,02(P123):150(H₂O):16(HCl). После образования мезофазы, смесь подвергали гидротермальной обработке при различных температурах в автоклаве. Длительность ГТО во всех случаях составляла 30 часов. После ГТО образцы отфильтровывали, промывали, сушили и прокаливали. Текстуальные характеристики полученных материалов были определены из изотерм сорбции азота, измеренных на приборе ASAP 2420 (Micromeritics), структурные – рентгеновской дифракцией. Распределения объемов пор по их размерам и рентгенограммы представлены на рис. 1.

Расчитанные по приведенным зависимостям текстурные и структурные характеристики полученных материалов представлены в табл. 1.

Табл. 1. Текстуальные и структурные характеристики образцов, полученные при разных температурах ГТО

Температура ГТО	Удельная поверхность, м ² /г			Объем пор, м ³ /г			d ₁₀ , нм	a ₀ , нм	Диаметр пор*, нм
	A _{БЭТ} , м ² /г	A _{вн} , м ² /г	A _{мезо} , м ² /г	V _Σ , см ³ /г	V _{микро} , см ³ /г	V _{мезо} , см ³ /г			
23°C	607	41	456	0,54	0,073	0,49	8,02	9,26	5,1
50°C	708	16	460	0,70	0,11	0,67	9,19	10,61	6,5
90°C	871	100	648	1,13	0,11	0,99	10,50	12,13	8,7
120°C	601	170	578	1,16	0,02	0,95	10,76	12,43	9,5
150°C	450	151	391	1,22	0,03	1,01	11,02	12,74	11,2

* Диаметр пор рассчитан из максимума распределений пор по размерам.

С увеличением температуры ГТО (от 23 до 150°C) происходит увеличение межплоскостного расстояния (от 8 до 11 нм), параметра супрамолекулярной ячейки (от 9,3

до 13 нм) и размера пор (от 6,5 до 12 нм) получаемых мезофазных материалов, также увеличивается объем мезопор и уменьшается объем микропор.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН (проект 27.43).

Исследование влияния природы межслоевого аниона на процесс термического разложения Mg-Al гидротальцита методом HTXRD

Н.Н. Леонтьева*, О.Б. Бельская, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов

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

*E-mail: n_n_leonteva@list.ru

Сложные алюмомагниево-оксиды широко используются как «ловушки» для NO_x газовых сред [1], для V и Ni в катализаторах глубокого крекинга [2], а также как собственно катализаторы некоторых реакций [3-5]. Как правило, в качестве предшественников смешанных Al-Mg оксидов используются слоистые двойные гидроксиды типа гидротальцита. При этом кислотно-основные свойства оксидов, их структурные характеристики и текстура, во многом, определяются химическим составом исходных двойных гидроксидов и условиями их терморазложения. Введение металло-комплекса приводит к заметному модифицированию свойств как исходной гидроксидной, так и формирующейся при термообработке смешанной оксидной фазы.

Объектами исследования в данной работе являлись алюмомагниево-оксидные слоистые гидроксиды, которые при постоянном соотношении Al/Mg отличались природой межслоевых анионов. Были изучены процессы термических превращений гидротальцита, содержащего карбонатные ионы CO_3^{2-} (ГТ- CO_3) и «активированного» гидротальцита с преимущественно гидроксильными ионами OH^- (ГТ-ОН). Для этих двух образцов далее был проведен анионный обмен CO_3^{2-} на $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ($[\text{PtCl}_6]/\text{ГТ-}\text{CO}_3$) и OH^- на $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ ($[\text{PtCl}_6]/\text{ГТ-}\text{ОН}$) соответственно.

Сравнение структурных характеристик показало, что при закреплении платиновых комплексов на образце ГТ-ОН по сравнению с ГТ- CO_3 наблюдается более выраженное увеличение межплоскостного расстояния d_{003} , характеризующего слоистую структуру. Так, значение d_{003} в среднем увеличивается от 7,72 до 7,88 Å, что, по-видимому, связано с вхождением аниона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в межслоевое пространство данного образца.

Для изучения процесса термического разложения алюмомагниево-оксидных слоистых гидроксидов был использован метод высокотемпературной рентгеновской дифракции (HTXRD) в камере НТК16 на рентгеновском дифрактометре D8 Advance, «Bruker».

По результатам HTXRD было установлено, что при разложении $[\text{PtCl}_6]/\text{ГТ-}\text{CO}_3$ аналогично исходному образцу ГТ- CO_3 , происходит образование метастабильного состояния гидротальцита в диапазоне температур 280-350°C. При температурах выше 350°C наблюдается образование фазы металлической платины и периклазоподобной структуры оксида магния.

Терморентгенографическое исследование показало, что введение платиновых комплексов влияет на динамику фазовых переходов в образце ГТ-ОН. Во-первых, базальные рефлексы, характеризующие слоистую структуру, сохраняются до температур порядка 500°C (d_{003} и d_{006}). Во-вторых, отсутствует, наблюдаемая для исходного образца, фаза низкотемпературной шпинели вплоть до температуры 900°C. Перечисленные структурные различия говорят в пользу термостабилизирующей роли металлокомплекса, закрепленного на ГТ-ОН.

Дополнительно, методом низкотемпературной адсорбции азота был проведен анализ текстурных характеристик образцов $[\text{PtCl}_6]/\text{ГТ-}\text{CO}_3$, $[\text{PtCl}_6]/\text{ГТ-}\text{ОН}$, прокаленных при 600°C, в сравнении с характеристиками соответствующих исходных образцов. Введение платины

приводит к небольшому уменьшению удельной поверхности обоих образцов без заметного изменения суммарного объема пор. Для образца ГТ-СО₃ введение платины также практически не влияет на распределения пор по размерам. В случае ГТ-ОН введение платиновых комплексов приводит к существенному изменению формы кривой распределения пор по размерам: наблюдается резкое снижение вклада пор с размером 6-15 нм, но узкие мезопоры с размером до 6 нм становятся преобладающими и составляют более 70 %. Таким образом, окислительная обработка образца [PtCl₆]/ГТ-ОН приводит к образованию оксидной фазы MgO с практически монодисперсным распределением пор с максимумом 5,5 нм.

В результате исследования установлено, что природа межслоевого аниона исходных образцов гидротальцита является важным параметром, влияющим на место локализации (внешняя, внутренняя) платиновых форм в структуре слоистого материала, его термостабильность и соответственно на текстуру образующихся оксидных форм.

Литература

1. Silletti B.A., Adams R.N., Sigmon S.M., Nikolopoulos A., Spivey J.J., Lamb H.H. *Catalysis Today* 114 (2006) 64-71.
2. Сорокина Т.П., Булчевская Л.А., Потапенко О.В., Доронин В.П. *НЕФТЕХИМИЯ*, том 50, № 1 (2010), с. 52–56 (в печати).
3. Cabello F.M., Tichit D., Coq B., Vaccari A., Dung N.T. *Journal of Catalysis* 167, 142-152 (1997).
4. Tichit D., Durand R., Rolland A., Coq B., Lopez J., Marion P. *Journal of Catalysis* 211, 511-520 (2002).
5. Tsyganok A.I., Inaba M., Tsunoda T., Suzuki K., Takehira K., Hayakawa T. *Applied Catalysis A: General* 275 (2004) 149-155.

Исследование кислородного транспорта в SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z}, допированном ниобием

А.С. Кожемяченко*, А.П. Немудрый

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

*E-mail: zheezh@gmail.com

Перспективными материалами для создания кислород проницаемых мембран являются смешанные электрон-ионные проводники со структурой перовскита. Известно, что SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z} обладает высокой кислородной проницаемостью [1], но неустойчив в восстановительной атмосфере, а также имеет фазовый переход «перовскит-браунмиллерит» при уменьшении парциального давления кислорода над образцом. Кроме того, при образовании браунмиллеритной структуры происходит упорядочение кислородных вакансий, их локализация, и как следствие, падение кислородной подвижности. Одним из эффективных способов модификации свойств материалов является допирование катионами со стабильной степенью окисления. Ранее было показано [2], что введение ниобия стабилизирует кубическую перовскитную структуру в широком интервале кислородной нестехиометрии при сохранении кислородной подвижности в образцах.

Целью данной работы является исследование кислородного транспорта в допированном ниобием SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-z} и влияния замещений в В-подрешетке на кислородную проницаемость SrCo_{0.8-x}Fe_{0.2}Nb_xO_{3-z} при высоких температурах.

Кислородная проницаемость измерялась в модельном мембранном реакторе. Газоплотный диск (плотность ~ 95 %) из исследуемого материала диаметром 15-17 мм и

толщиной 1.2-1.5 мм герметично запаивался в ячейку. С наружной стороны образец обдувался воздухом со скоростью 100 мл/мин, с внутренней стороны продувался гелий со скоростью 5-70 мл/мин. Измерения проводились в диапазоне температур 750-950°C.

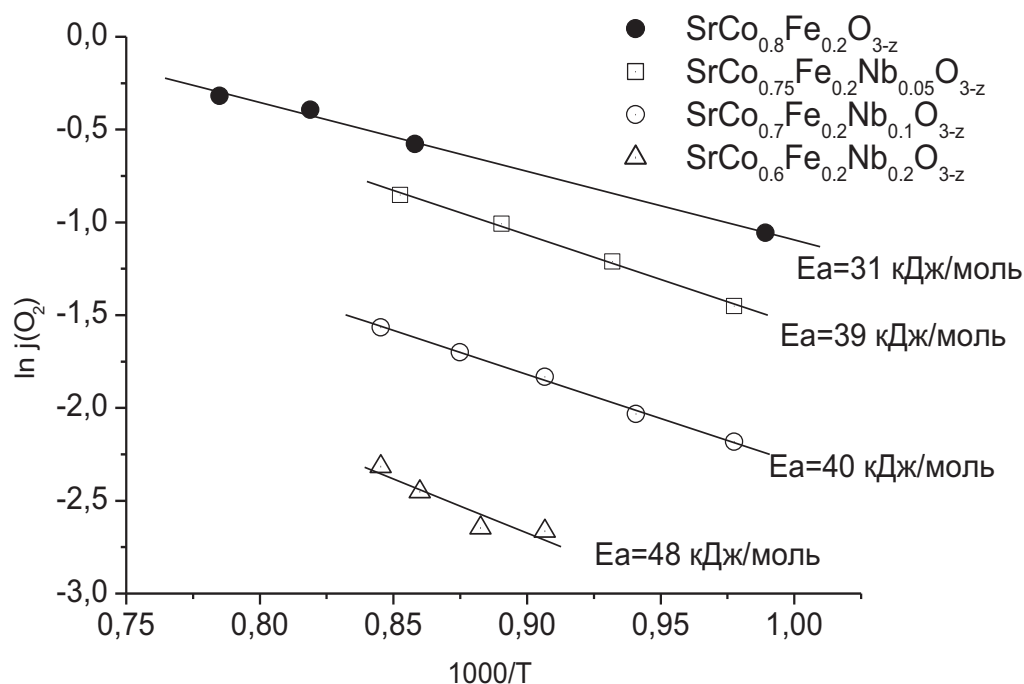


Рис. 1. Аррениусовские зависимости кислородных потоков через допированные ниобием образцы

Для образцов $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$, $\text{SrCo}_{0.75}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{3-z}$, $\text{SrCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-z}$, $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ кислородные потоки достигают 0.8, 0.64, 0.33 и 0.16 мкмоль/(см²*с) соответственно при 900°C и потоке инертного газа 70 мл/мин. На рис. 1. приведены аррениусовские зависимости кислородных потоков от обратной температуры для исходного $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-z}$ и ниобийсодержащих производных. Допирование ниобием приводит к понижению кислородной проницаемости, однако полученные значения кислородных потоков сопоставимы с данными для лучших из известных кислородных проводников. При этом энергия активации процесса практически не изменяется. По-видимому, это связано с тем, что при неизовалентном допировании $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.5}$ ниобием (5+) компенсация избыточного положительного заряда $\text{Nb}_{\text{Co}}^{5+}$ сопровождается как путем образования прочных NbO_6 – октаэдров, так и повышением координационного числа у соседних катионов В-подрешетки путем вхождения в решетку ионов кислорода – O_i^{2-} , занимающих пустоты браунмиллеритной структуры – «псевдомеждоузлия».

Составы $\text{SrCo}_{0.8-x}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$, $0 \leq x \leq 0.2$ совмещают высокие транспортные свойства и термическую устойчивость, что позволяет их рассматривать в качестве перспективных материалов для создания кислород проницаемых мембран.

Литература

1. Bouwmeester H.J.M., Gellings P.J. Dense ceramic membranes for oxygen separation. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. Enschede. CRC Press. (1996) 482.
2. Немудрый А.П., Королева О.Н., Павлюхин Ю.Т., Подьячева О.Ю., Исмагилов З.Р. Известия АН, Сер. физ., 2003, т.67, №7, с.952-954

Синтез и термические свойства нитратоамминокомплексов нитрозорутения

Е.В. Кабин^{1,2,*}, В.А. Емельянов^{1,2}, П.Е. Плюснин^{1,2},
В.А. Воробьев², А.В. Алексеев¹, Н.И. Алферова¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

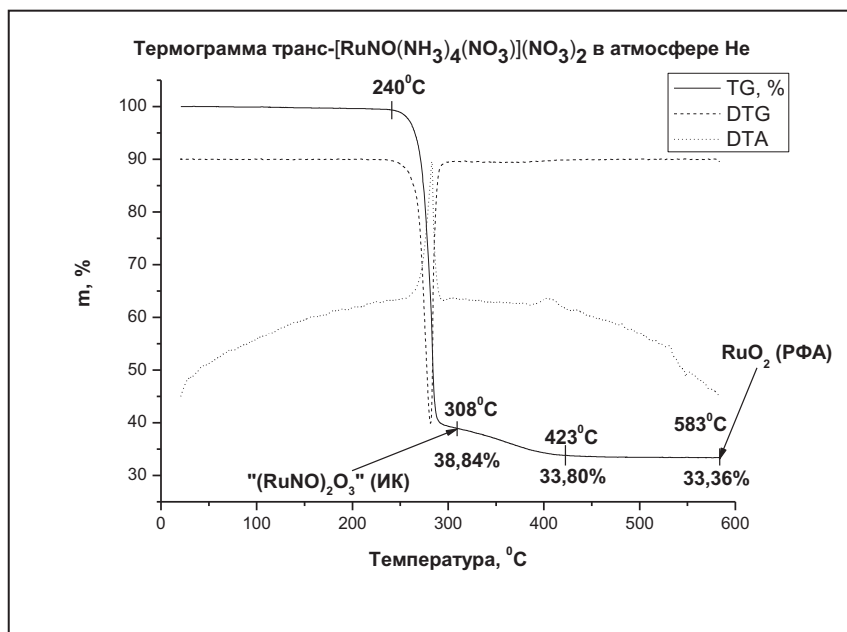
*E-mail: John_kabin@ngs.ru

Аминокомплексы нитрозорутения - перспективные прекурсоры полифункциональных фотоманнитных материалов, нанопорошков металлических сплавов и оксидных композитов. Образующийся при термическом разложении нитрозоаминокомплексов диоксид рутения является важным компонентом ряда каталитических систем и оксидных электродов. Для того чтобы успешно управлять процессами дизайна новых материалов, необходимо располагать фундаментальной информацией о строении, свойствах и реакционной способности комплексов-предшественников.

Фотохромные свойства нитрозокомплексов рутения обусловлены существованием долгоживущих метастабильных состояний, связанных с различной координацией NO-группы. Температура дезактивации, наиболее важная характеристика этих состояний, коррелирует с частотой валентного колебания $\nu(\text{NO})$ в основном состоянии. С увеличением частоты $\nu(\text{NO})$ нитрозогруппы наблюдается повышение температуры дезактивации. Среди нитрозокомплексов рутения наибольшие значения $\nu(\text{NO})$ наблюдаются для нескольких известных соединений, содержащих координированный нитрат-ион.

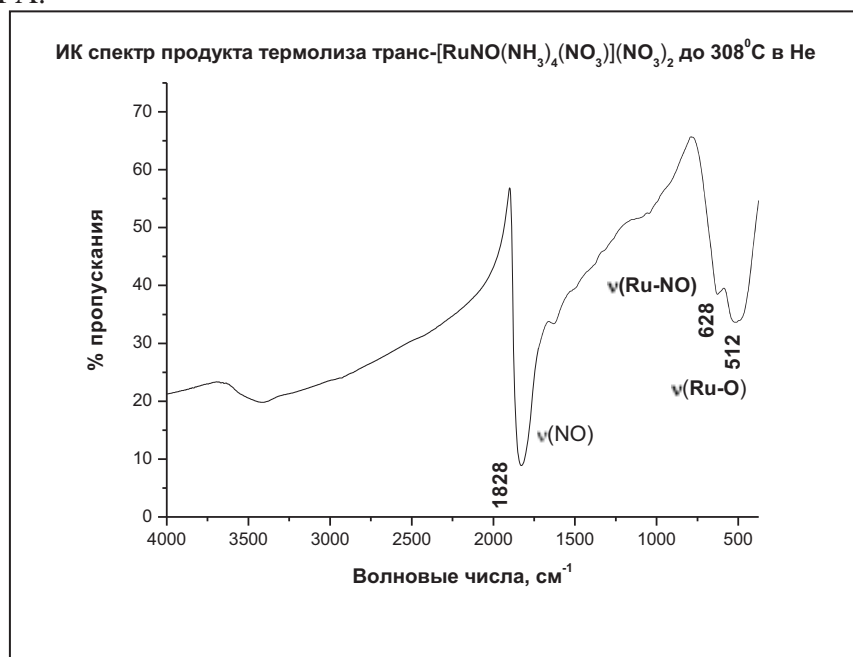
Помимо этого, наличие в составе одного комплексного соединения лигандов, являющихся сильными восстановителями (NH_3) и окислителями (NO_3^-), должно приводить к заметному понижению температуры термического разложения, вследствие чего образующиеся при термолитизе продукты будут иметь высокую дисперсность.

Целью настоящей работы являлся синтез и исследование процессов термолитиза координационных соединений нитрозорутения, содержащих координированный аммиак и нитрат-ион.



Обработкой аминокомплексов и нитроаминокомплексов нитрозорутения водными растворами азотной кислоты в различных условиях нами получен ряд новых нитратоаминокомплексов. В реакции $\text{trans-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4\text{OH}]\text{Cl}_2$ с концентрированной азотной кислотой в зависимости от условий получают $\text{trans-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$, $\text{trans-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)](\text{NO}_3)_2$ и $\text{гран-}[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$. Взаимодействие trans-

[RuNO(NH₃)₂(NO₂)₂OH] с HNO₃ приводит к образованию *ос*-[RuNO(NH₃)₂(NO₃)₃], *транс*-[RuNO(NH₃)₂(H₂O)(NO₃)₂](NO₃)·H₂O и *транс*-[RuNO(NH₃)₂(NO₂)(NO₃)₂]. В комплексе [RuNO(NH₃)₅]Cl₃ координированный аммиак полностью сохраняется даже при длительной обработке концентрированной HNO₃, а продуктом реакции с азотной кислотой является [RuNO(NH₃)₅](NO₃)₃. Полученные соединения исследованы методами PCA, XAFS, РФА, ИК, ЯМР, ААС и ТГА.



Термолиз нитратоаминокомплексов проводили в атмосфере гелия. На всех полученных термограммах наблюдается сильный экзотермический эффект с большой ступеней потери массы в области 190-270°С. Продуктом термолитиза на этой стадии является высокодисперсный нитрозооксид рутения (RuNO)₂O₃. Дальнейшее нагревание сопровождается постепенной потерей массы и при ≈ 450°С заканчивается слабым экзотермическим эффектом. Конечным продуктом термолитиза всех исследованных соединений является наноразмерный RuO₂.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке ОХНМ РАН (проект 5.9).

Кислородная проводимость, каталитическая активность и структурные особенности кислородпроницаемых мембран на основе кобальтитов стронция

М.Г. Иванов^{1,*}, А.Н. Шмаков^{1,2}, О.Ю. Подъячева¹,
В.В. Кузнецов¹, З.Р. Исмагилов¹, В.А. Дребущак^{1,3}

¹Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Коптюга, 3

*E-mail: mr.ivanov@ngs.ru

Благодаря свойству смешанной электронно-ионной проводимости перовскитоподобные оксиды с общей химической формулой ABO₃ могут быть использованы в качестве электродов в топливных элементах и кислородпроницаемых мембран для сепарации чистого кислорода из воздуха. Обнаружение высокой кислородной проводимости в кобальтитах стронция привело к интенсивному исследованию данных составов. Однако оказалось, что большой дефицит по кислороду обеспечивающий высокую кислородную проводимость, приводил также к структурным изменениям (упорядочение кислородных вакансий), негативно сказывающимся как на проводимости, так и на механической стойкости мембран.

Таким образом, стоит задача найти наиболее подходящий состав, демонстрирующий как высокую проводимость, так и механическую и структурную стабильность.

В данной работе исследовались мембраны на основе кобальтитов стронция, допированные железом и ниобием, $\text{SrCo}_{0,8-x}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_x\text{O}_{3-z}$. Рассматривались структурные особенности образцов совместно с исследованием кислородных потоков через мембраны. Исследования проводились как для порошков, так и для мембран, отработавших после проводимости.

Частичное замещение кобальта ниобием должно приводить к уменьшению кислородной проводимости. Однако эксперименты по проводимости для ряда $x=0; 0.1; 0.2; 0.3$ выявили, что кислородный поток при 800°C следует следующей последовательности: $x=0.2 > x=0 > x=0.1 > x=0.3$ (см. рис. 1). То есть, оказалось, что образец с содержанием ниобия $x=0.2$ выбивается из предполагаемого ряда. Кроме того, образец показал высокую стабильность потока во времени. Но этому можно найти объяснение, если обратиться к результатам высокотемпературного рентгеноструктурного анализа, продемонстрировавшего наибольшую структурную стабильность состава $x=0.2$ по сравнению с другими оксидами в интервале температур $20-1000^\circ\text{C}$ на воздухе и в вакууме. Более того, особо следует отметить близость параметров элементарной ячейки в интервале рабочих температур при нагреве на воздухе и в вакууме (10^{-6} бар). Это является весьма важным условием, поскольку для системы, находящейся на границе между областями с высоким и низким парциальным давлением кислорода, близость параметров элементарной ячейки в этих средах является необходимым условием для того, чтобы не возникало механических напряжений в мембране.

Таким образом, выявлено, что для состава $\text{SrCo}_{0,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Nb}_{0,2}\text{O}_{3-z}$, обладающего близкими параметрами элементарной ячейки в средах с высоким и низким парциальными давлениями кислорода, и, следовательно, обладающего наименьшими механическими напряжениями, наблюдается наибольшая кислородная проводимость из исследуемого ряда, более того, превышающая кислородный поток недопированного $\text{SrCo}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-z}$ в условиях стационара.

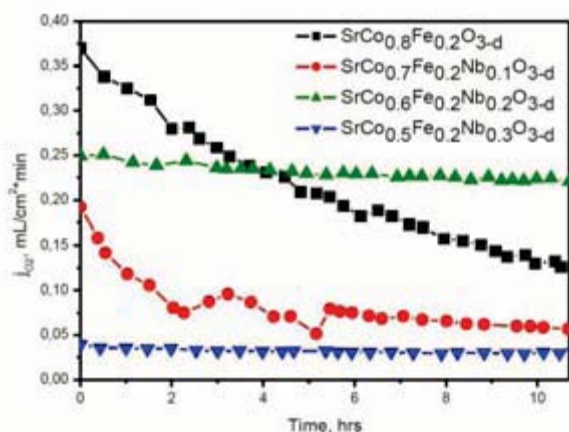


Рис. 1. Зависимость кислородного потока через мембраны ($d=1.5$ мм) от времени при $T=800^\circ\text{C}$.

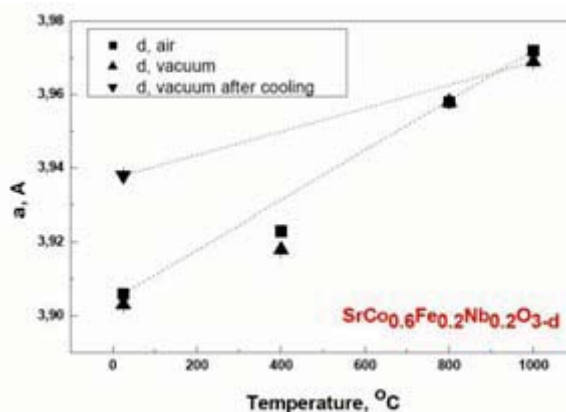


Рис. 2. Зависимость параметра элементарной ячейки образца $x=0.2$ от температуры на воздухе и в вакууме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Междисциплинарного Интеграционного проекта СО РАН №82.

Синтез и исследование нанокристаллических оксидов VO_x/MgO – деструктивных сорбентов дихлордифторметана

Е.В. Ильина*, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин

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

*E-mail: chebka@bk.ru

Аэрогельные VO_x/MgO системы находят широкое применение, как в качестве катализаторов, так и адсорбентов. Результаты исследований показывают, что именно размер первичной частицы оксидов оказывает решающее влияние на их адсорбционные, химические и каталитические свойства. Наиболее наглядным примером эффективного использования аэрогельных VO_x/MgO систем в качестве катализаторов является реакция окислительного дегидрирования пропана, в которой данные системы проявляют высокую активность и селективность по пропилену [1]. С другой стороны, нанокристаллический оксид магния MgO-AP способен играть роль и деструктивного сорбента, реагируя с достаточно инертной молекулы фреона-12 (CF_2Cl_2), что является его характерным отличием от массивных систем [2]. В этом случае наблюдается выраженный индукционный период, продолжительность которого крайне чувствительна к размеру и форме первичной частицы MgO . За периодом индукции следует быстрая объемная трансформация MgO в MgF_2 , глубина которой также определяется исходным размером частицы. Необходимо отметить, что «обычный» оксид магния при тех же условиях не вступает во взаимодействие с CF_2Cl_2 [2, 3].

Из литературы известно, что реакционная способность нанокристаллического оксида магния в реакции деструктивной сорбции фреона-12 может быть увеличена за счет введения промотирующих добавок. Японскими учёными было показано [3], что активность в разложении CF_2Cl_2 убывает в ряду оксидов металлов следующим образом: $\text{V} \gg \text{Cu} = \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Co} \gg \text{Ni}$. Также ими было показано, что V_2O_4 , V_2O_5 , MgV_2O_6 и $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ не активны в разложении фреона.

Нами был разработан аэрогельный способ синтеза бинарной системы VO_x/MgO , позволяющий получать нанокристаллические материалы с размером первичных частиц около 5 нм [4]. Предложенная схема синтеза VO_x/MgO позволяет формировать устойчивый гель в широком диапазоне концентраций ванадия, что в итоге дает возможность получить равномерное распределение ванадия в структуре оксида магния с сохранением высокой удельной поверхности (до 400 м²/г). При исследовании влияния различных параметров синтеза на удельную поверхность, морфологию и структуру образцов физико-химическими методами (РФА, ЯМР, СЭМ, ПМВР, BET и др.) было установлено, что атомы ванадия внедряются в решетку нанокристаллов MgO . Это приводит к искажению исходной кубической симметрии в орторомбическую. Данное наблюдение подтверждается данными ЯМР, согласно которым доля атомов ванадия в тетраэдрическом окружении возрастает с увеличением его содержания в образце.

Синтезированные нанокристаллические оксиды VO_x/MgO были исследованы в реакции деструктивной сорбции фреона-12. Полученные данные показывают, что добавка небольшого количества ванадия (~ 1%) в структуру MgO приводит к резкому сокращению индукционного периода реакции и позволяет значительно увеличить полноту превращения оксида магния.

Авторы выражают благодарность фонду CRDF (проект RUE1-2893-NO-07) за финансовую поддержку.

Литература

1. Mishakov I.V., Ilyina E.V., Bedilo A.F., Vedyagin A.A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2009, 97, 355.

- Mishakov I.V., Zaikovskii V.I., Heroux D.S., Bedilo A.F., Chesnokov V.V., Volodin A.M., Martyanov I.N., Filimonova S.V., Parmon V.N. and Klabunde K.J. // *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 6982.
- Tamai T., Inazu K., Aika K. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2005, 78 (8), 1565.
- Ильина Е.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А. // *Неорган. матер.* 2009, 45 (11), 1353.

Синтез высокомолекулярного цеолита ZSM-5 с использованием различного кремнийсодержащего сырья

А.Ф. Гизетдинова^{1,*}, М.И. Целютин¹, С.А. Скорникова², О.М. Посохова¹

¹ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», 665830, г. Ангарск, ОАО «АЗКисОС»

²Иркутский государственный технический университет, 664074, Иркутск, ул. Лермонтова 83

*E-mail: GizetdinovaAF@anhk.rosneft.ru

Целью работы явилась разработка технологии синтеза высокомолекулярного цеолита ZSM-5 на различном кремнийсодержащем сырье, позволяющая получить цеолит, соответствующий следующим требованиям: принадлежность к структурному типу (пентасил), высокая степень кристалличности, минимально возможный размер кристаллов, доступность и дешевизна сырья, минимально возможные производственные затраты.

Основное условие, предъявляемое к цеолитным катализаторам для процессов ароматизации и олигомеризации, обладающих высокой активностью и устойчивостью к коксообразованию – определенный размер кристаллов цеолита. Чем меньше размер кристаллов, тем выше активность и выше устойчивость к коксообразованию катализатора. Нами установлено, что одним из основных факторов, влияющих на размер кристаллов цеолита, является продолжительность синтеза цеолита.

Цеолит ZSM-5 получали гидротермальной кристаллизацией реакционной системы $x \text{SiO}_2 \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot w \text{B}_2\text{O}_3 \cdot n \text{C}_4\text{H}_9\text{OH} \cdot m \text{Na}_2\text{O} \cdot k \text{H}_2\text{O}$. Синтез проводили в автоклавах при температуре 150-170°C, время синтеза, в зависимости от природы кремнийсодержащего сырья, варьировали от 6 до 120 часов.

Снизить время растворения твердой фазы и, следовательно, повысить реакционную способность силикагеля удалось путем его предварительной обработки раствором щелочи в автоклаве при повышенной температуре (модифицированием). Подобраны условия модифицирования силикагеля – обработка при 100°C в течение 8 часов.

Проведена оценка использования различного кремнийсодержащего сырья (кремнегеля, аэросила, силикагеля, модифицированного силикагеля) в синтезе цеолита ZSM-5. Определено минимальное время синтеза цеолита на основе кремнегеля, аэросила и модифицированного силикагеля. Оптимальные условия синтеза цеолита ZSM-5 и характеристики полученных образцов представлены в табл. 1 и 2.

Табл. 1. Оптимальные условия синтеза цеолита ZSM-5 с использованием различного кремнийсодержащего сырья.

Источник кремния	Кремнегель	Аэросил	Силикагель	Модифицированный силикагель
Температура, °C	170	170	170	170
Время, ч	24	12	96	6

Табл. 2. Характеристики образцов цеолита ZSM-5.

№ синтеза	Источник кремния	Время синтеза, час	Содержание кристаллической фазы, %	Статическая емкость, см ³ /г	
				по парам воды	по парам гептана
20(35)	Кремнегель	24	103	0,05	0,12
21(30)		24	95	0,05	0,12
25		24	93	0,06	0,14
27		24	96	0,04	0,12
30		24	104	0,04	0,15
24(30)	Аэросил	12	88	0,05	0,14
24(31)		12	98	0,05	0,14
22(32)		24	111	0,04	0,13
22(30)		48	112	0,05	0,14
31	Силикагель	96	72	0,04	0,12
17		120	69	0,03	0,14
33(32)	Модифицированный силикагель	6	102	0,04	0,15
33(36)		12	100	0,04	0,15
32(35)		18	102	0,04	0,14
28(35)		24	93	0,05	0,13
37		24	97	0,03	0,15

Получены образцы цеолита, характеризующиеся высоким содержанием кристаллической фазы - 93-112 % и статической емкостью, характерной для цеолитов данного структурного типа. Результаты по содержанию кристаллической фазы в табл. 2 приведены относительно стандартного образца. Принадлежность образцов цеолита к структурному типу ZSM-5 подтверждена данными рентгенофазового анализа. В результате модифицирования силикагеля время синтеза цеолита сокращено до 6 часов.

Детализация процесса формирования силикатно-фосфатных золь-гель систем

А.А. Епифанова*, О.В. Магаев, О.В. Водянкина

Томский государственный университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 36

E-mail: epiphanovaaa@mail.ru

Модифицирование систем на основе оксида кремния добавками фосфатов позволяет получить материалы, обладающие ион-селективной проводимостью, высоким коэффициентом рефракции и т.п. Такие материалы применяются в качестве топливных элементов, металл-гидратных батарей, суперконденсаторов, сенсоров, катализаторов и др. В литературе практически отсутствуют данные по исследованию процесса формирования структуры силикатно-фосфатных материалов. Детализация процесса структурообразования позволит получать системы с заданными функциональными свойствами.

Целью настоящей работы стало определение кинетических характеристик процесса формирования бикомпонентных силикатно-фосфатных систем и установление их химического состава при варьировании природы и количества катализатора гидролиза.

В данной работе исследованы системы, полученные золь-гель методом, с содержанием фосфата от 5 до 50 мас.%. Исследование кинетических зависимостей формирования гелевой структуры проводилось путем измерения вязкости с одновременным контролем pH смеси. Химический состав синтезированных образцов исследован методом ИК – спектроскопии. Анализ удельной поверхности и пористости проводили методом БЭТ. Морфология и внутренняя структура систем изучены методами ПЭМ и РЭМ.

При исследовании кинетики процесса формирования систем было показано, что кинетические кривые изменения вязкости носят сложный немонотонный характер: наблюдается возрастание и падение вязкости во времени, что может быть связано с процессами зародышеобразования. При использовании слабой кислоты в качестве катализатора гидролиза гелеобразование происходит быстрее, чем для систем, содержащих смесь сильной и слабой кислот. Обнаруженная зависимость сохраняется при введении ионов металлов в реакционную смесь. Однако процесс формирования геля протекает гораздо быстрее, что связано с ключевой ролью катионов металлов. Исследования кинетики гелеобразования при изменении мольного соотношения ТЭОС:С₂Н₅ОН показали, что рост соотношения реагент : растворитель приводит к увеличению скорости гелеобразования, при этом поведение вязкости системы сохраняется.

В процессе формирования геля значение рН в системе для всех образцов $\leq 1,8$ ед. рН, что говорит о том, что процесс протекает в сильно кислой среде, где скорость поликонденсации силанольных групп минимальна [1]. Изменение рН во времени, в процессе формирования геля, происходит немонотонно аналогично изменению вязкости.

Данные ИК-спектроскопии показали, что для систем в присутствии сильной кислоты в качестве катализатора гидролиза встраивание фосфата в силикатную структуру не происходит, ортофосфорная кислота распределяется в пористом пространстве матрицы. При использовании ортофосфорной кислоты в качестве катализатора гидролиза в процессе золь-гель синтеза происходит образование связей Si-O-P, т.е. Н₃РО₄ взаимодействует с кремниевой кислотой на стадии синтеза. Анализ морфологии и структуры методами ПЭМ и РЭМ показали, что полученные материалы представляют собой мезопористую, открытопористую матрицу, пористое пространство которой заполнено полифосфатным компонентом. При высокотемпературной обработке происходит перераспределение полифосфата в структуре матрицы с выходом его на поверхность.

Работа выполнена при поддержке проекта ФЦП «Научные и научно – педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы».

Литература

1. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии. Харьков. – 1997. – 144с.

Мезопористые силикатные носители с морфологией «ядро-оболочка» и регулируемые текстурными характеристиками

Е.И. Елькина^{*}, М.В. Барматова, В.Б. Фенелонов, М.С. Мельгунов

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

*E-mail: elkina@catalysis.ru

Уникальные текстурные характеристики мезопористых мезофазных материалов, впервые описанных в 1992 году группой сотрудников исследовательского отдела фирмы Mobil [1, 2], в последние годы вызывают всевозрастающий интерес ученых в различных областях естествознания. Материалы обладают упорядоченной системой пор фиксированного на стадии приготовления диаметра (2-30 нм). Такие поры являются достаточно крупными, что делает их перспективными для использования в реакциях с участием больших молекул. В отличие от диаметра, длина каналов внутри одного образца сильно различается и не контролируется в традиционном синтезе таких материалов. Возможность варьировать длину каналов может быть полезной как при планировании реакции, так и для экономии дорогостоящих поверхностно-активных веществ. В частности, во внешнедиффузионных реакциях значительная часть пористого пространства не

используется в связи с затрудненным массо-переносом больших молекул. Поэтому часто возникает вопрос о целенаправленном подборе толщины рабочего слоя.

В 2007 году впервые удалось синтезировать сферические силикатные частицы, состоящие из непористого ядра и мезопористой оболочки, которые одновременно обладали рядом важных качеств [3]. Среди этих качеств: монодисперсность, радиальное направление калиброванных цилиндрических мезопор, однородная толщина пленки на поверхности ядра, а также одинаковая толщина пленки для всех частиц образца. Совокупность указанных характеристик позволяет сделать идентичными условия внутреннего массопереноса для каждой частицы материала, что должно повысить селективность в адсорбции и катализе. Например, изменение толщины мезопористой пленки, а значит и длины цилиндрических каналов, позволит синтезировать катализаторы с оптимальной длиной каналов, как с точки зрения каталитической активности и селективности, так и с точки зрения экономии дорогостоящих компонентов, используемых при синтезе материалов. Поэтому исследование влияния параметров синтеза на характеристики материала с морфологией «ядро-оболочка» и разработка методики направленного синтеза частиц с заданными параметрами является чрезвычайно актуальной и недостаточно изученной задачей.

В рамках данной работы исследовано влияние состава синтетической смеси на размер частиц. Показано, что изменение концентрации реагентов позволяет независимо варьировать толщину мезопористой пленки в диапазоне 10 – 50 нм (Рис. 1), которая может быть рассчитана *a priori* исходя из простой геометрической модели.

В модельной ситуации, когда целостная мезопористая пленка однородно покрывает поверхность ядер, верна формула:

$$\frac{H}{R_0} = \frac{R - R_0}{R_0} = \left(\frac{V}{V_0} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 = \left(\frac{X}{1-X} \cdot \frac{\rho_0}{\rho_H} \cdot \frac{1 - V_{meH}\rho_H}{1 - V_{me0}\rho_0} + 1 \right)^{\frac{1}{3}} - 1, \text{ где}$$

H – толщина оболочки, R – общий радиус частицы, R_0 – радиус непористого ядра, V_0 – объем ядер в материале, $V = V_0 + V_H$ – общий объем частиц ядро-оболочка, как целого, X – массовая доля мезопористой пленки в материале, ρ_H и ρ_0 – истинная плотность оболочек и ядер соответственно, V_{meH} и V_{me0} – объемы пор пленки и ядра, соответственно.

Изменения удельной поверхности и объема пор показывают, что длина каналов действительно растет с увеличением толщины пленки, что подтверждает доступность пористого пространства. Дисперсия распределения диаметров пор по размерам составляет около 15 %. Данные просвечивающей электронной микроскопии показали, что распределение частиц по размерам является узким (дисперсия не более 10 %). Рентгеновская дифракция в области малых углов подтверждает наличие мезофазного строения поверхностного слоя.

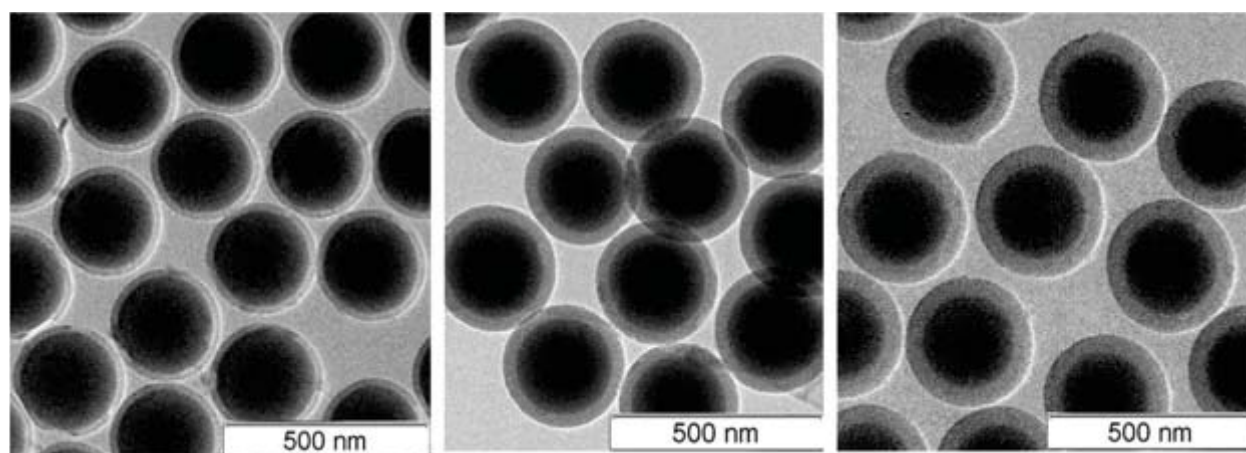


Рис. 1. Микрофотографии частиц с морфологией ядро-оболочка: образцы с различной толщиной мезопористой пленки.

Литература

1. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C. and Beck J.S. *Nature*, 1992, 359, 710-712.
2. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T. et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1992, 114(27), 10834-10843.
3. Yoon S.B., Kim J.-Y., Kim J.H. *J. Mater. Chem.*, 2007, 17, 1758-1761.

Двойные комплексные соли элементов III группы и лантаноидов с тиоцианатохроматным(III)-анионом

Е.В. Черкасова^{*}, И.П. Горюнова

Кузбасский государственный технический университет, 650000, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

*E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Создание новых функциональных материалов, в том числе наноматериалов, привело к развитию направления, связанного с получением соединений – прекурсоров. В качестве предшественников перспективно использование двойных комплексных солей (ДКС), термическое разложение которых позволяет получать смеси порошков металлов в восстановительной атмосфере и смеси оксидов металлов в окислительной среде. Причём состав ДКС определяет соотношение компонентов в продуктах термолиза. В этом плане интерес представляют ДКС с тиоцианатохроматными(III)-анионами $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ (А) и $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ (В), получение и исследование которых являлось целью данной работы.

Синтез комплексов составов $[\text{LnL}_8]\text{A}$ ($\text{Ln}=\text{La}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Pr}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$; $\text{L}=(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})$), $[\text{LnL}'_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{B}_3$ ($\text{L}'=(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) и $[\text{ML}_6]\text{B}_3$ ($\text{M}=\text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}$) осуществлён из водных растворов, состав установлен методами химического анализа, способ координации лигандов определён ИК-спектроскопически. Методом РСА монокристаллов показано, что комплексы лантаноидов кристаллизуются в двух структурных типах: триклинном (пр. гр. $\text{P}\bar{1}$) и тетрагональном (I4/m) с общим мотивом упаковки NaCl , соединение индия (III) имеет триклинную сингонию, пр. гр. $\text{P}\bar{1}$.

Определены растворимости в воде, плотности, магнитные восприимчивости веществ и электропроводности их неводных растворов. Термический анализ комплексов проведён в инертной атмосфере и на воздухе. Обнаружен обратимый термохромный эффект с изменением окраски из бледно-сиреневой в тёмно-зелёную в комплексах лантаноидов, необратимый – в остальных веществах. Обратимое изменение окраски связано, по-видимому, со структурными изменениями в кристаллах комплексов при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядоченности ε -капрлактамовых фрагментов. Продукты разложения на каждой стадии термолиза изучены методами ИКС, РФА и масс-спектрометрии. Конечными продуктами термолиза являются смеси оксидов металлов и хрома (III).

Структурные особенности поведения оксидной алюмомарганцевой системы (Mn:Al=1:1) при температурном воздействии

О.А. Булавченко^{1,2,*}, С.В. Черепанова^{1,2}, Е.Ю. Герасимов^{1,2},
Т.Н. Афонсенко³, П.Г. Цырульников³, С.В. Цыбуля^{1,2}

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Институт проблем переработке углеводородов СО РАН, 644040 г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

*E-mail: isizy@catalysis.ru

Алюмомарганцевые системы представляют интерес как катализаторы глубокого окисления. Авторами [1] было обнаружено значительное увеличение каталитической активности при прокаливании системы 6-10 мол.% $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$ при 900-1000°C. Активный компонент имеет дефектную структуру, близкую к структуре тетрагональной шпинели $\beta-Mn_3O_4$, допированной до 15 % ионами Al^{+3} . В работе [2] показано, что алюмомарганцевая активная фаза представляет собой наногетерогенную систему, являющуюся продуктом частичного распада твердого раствора $Mn_{3-x}Al_xO_4$. Этот твердый раствор термодинамически стабилен при температуре синтеза 950°C ($Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$), но метастабилен при низких температурах, в результате чего происходит фазовое превращение при $x < 0.9$ «кубическая \rightarrow тетрагональная шпинель» [2,3].

Вследствие экспериментальных затруднений, связанных с относительно малым содержанием алюмомарганцевой фазы в образце катализатора (6-10 % $MnO_x/\gamma-Al_2O_3$), структурный механизм распада высокотемпературной фазы детально не изучался. Поэтому целью данной работы было исследование процесса формирования наноструктурированного состояния при окислении на воздухе алюмомарганцевой шпинели.

Модельный активный компонент – однофазный образец $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ невозможно получить на воздухе, он образуется при низком парциальном давлении кислорода (условия вакуума до $\sim 10^{-3}$ Торр, либо среда инертного газа) и стабилен при охлаждении в этих условиях, но расслаивается при охлаждении на воздухе [4].

Исследовались фазовые превращения шпинели $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ при поэтапном нагреве и охлаждении на воздухе в диапазоне температур 25-950°C. При нагреве до 600-700°C наблюдается расслоение кубической шпинели и образование нанокристаллической фазы со структурой тетрагональной шпинели типа $\beta-Mn_3O_4$ и дефектной кубической шпинели $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$. При дальнейшем увеличении температуры до 950°C образец восстанавливает структуру и состав исходной шпинели. При поэтапном охлаждении от 950°C до комнатной температуры, так же как и при нагреве, происходит распад $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$ до тетрагональной шпинели на основе типа $\beta-Mn_3O_4$ (с размерами частиц по данным ТЕМ 10-15 нм) и кубической шпинели $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$.

Эти процессы, нагрев и охлаждение, сопровождаются различным изменением параметра ячейки исходной кубической шпинели. Нагрев образца до 500°C приводит к уменьшению параметра решетки от 8.285Å до 8.152Å, что свидетельствует о выходе из структуры ионов марганца, которые в дальнейшем формируют $\beta-Mn_3O_4$. При охлаждении от 950°C наблюдается иная ситуация, параметр решетки увеличивается от 8.285Å до 8.316Å, это говорит об уходе ионов алюминия из структуры шпинели в аморфизованную фазу, которая затем превращается в $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$. Кубическая же шпинель переходит в $\beta-Mn_3O_4$. Эти данные подтверждаются методом РФЭС, который показывает, что при нагреве до 300°C происходит обогащение поверхности ионами марганца, при охлаждении от 950 до 800°C, наоборот, происходит обогащение поверхности ионами алюминия. Таким образом, результаты РФЭС и in situ РФА показали, что при нагреве и охлаждении наблюдаются

различные структурные механизмы расслоения шпинели $Mn_{1.5}Al_{1.5}O_4$. Тем не менее, продукт распада при нагреве и охлаждении один, приводящие в области температур 600-700°C за счет частичного окисления Mn^{2+} до Mn^{3+} образец представляет собой наноккомпозит, состоящий из частиц β - Mn_3O_4 эпитаксиально связанных с поверхностью алюминий обогатенной шпинели $Mn_{0.4}Al_{2.4}O_4$.

Работа поддержана Интеграционным проектом СО РАН №36 и грантом Министерством образования и науки по программе «Развитие научного потенциала высшей школы» №2.1.1/729.

Литература

1. Цырульников П.Г., Сальников В.А., Дроздов В.А., Стукен С.А., Бубнов А.В., Григоров Е.И., Калинин А.В., Зайковский В.И. *Кинетика и катализ*, 32, С. 439, (1991)
2. Kriger T.A., Tsybulya S.V., Tsyrulnikov P.G. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 75, P. 141, (2002)
3. Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Кригер Т.А., Цырульников П.Г. *Кинетика и катализ*, 44, № 2, С. 318, (2003)
4. Булавченко О.А., Цыбуля С.В., Черепанова С.В., Афонасенко Т.Н., Цырульников П.Г. *Журн. структур. химии*, 50, № 3, С. 485, (2009)

Синтез и характеристика плёнок BC_xN_y , полученных из летучих боразотных соединений методами CVD и PECVD

В.С. Суляева*, М.Л. Косинова, Ю.М. Румянцев

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

*E-mail: veronica@che.nsk.su

Особый интерес для исследователей в настоящее время представляют материалы с уникальными свойствами, существующие в системе В–С–N: графит, алмаз, гексагональный и кубический нитриды бора, карбид бора, нитрид углерода, а также тройное соединение – карбонитрид бора (BC_xN_y). Традиционно для синтеза плёнок карбонитрида бора методами химического осаждения из газовой фазы (CVD) используются смеси токсичных и взрывоопасных галогенидов и гидридов бора с различными углеводородами, нитрилами, аммиаком и азотом. Использование молекулярных предшественников, содержащих в себе все необходимые для синтеза тройного соединения элементы: бор, азот и углерод, значительно оптимизирует процедуру эксперимента. К таким предшественникам относятся элементоорганические летучие соединения типа алкиламинборанов $R_3N \cdot BH_3$ и алкилборазинов $V_3H_3N_3R_3$, которые использовались в данной работе.

Целью данной работы было изучение влияния исходной газовой фазы – типа предшественника и дополнительных газов – на состав и свойства получаемых слоёв BC_xN_y .

Синтез плёнок карбонитрида бора осуществлён за счёт термического разложения триметиламинборана $(CH_3)_3N \cdot BH_3$ (ТМАБ), триэтиламинборана $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$ (ТЭАБ) и плазмохимического разложения N-триметилборазина $V_3N_3H_3(CH_3)_3$ (ТМБ). Соотношения атомов В:С:N в их молекулах равны 1:3:1, 1:6:1 и 1:1:1, соответственно. Предшественники использовались также в смесях с азотом, аммиаком, гелием и водородом. Синтез проводился при пониженном давлении (10^{-2} - 10^{-1} мм.рт.ст.) и сравнительно низкой температуре (373-973 К). Для характеристики полученных плёнок BC_xN_y применялся комплекс современных физико-химических методов исследования.

Карбонитриды бора в этих процессах были получены в виде тонких плёнок (100-500 нм) на различных подложках. Методом EDS было обнаружено наличие следующих элементов в плёнке: В, С, N и О в качестве примеси. Элементный состав плёнок BC_xN_y , синтезированных

из ТМБ, слабо зависит от температуры синтеза и химического состава исходной газовой смеси. В тоже время состав слоёв, синтезированных из ТМАБ и ТЭАБ, существенно меняется при добавлении в газовую фазу аммиака, происходит увеличение концентрации азота в полученных плёнках.

Исследование типов химических связей в плёнках проводилось с помощью ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и метода ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (NEXAFS) в комбинации с полным внешним отражением рентгеновской флуоресценции (TXRF). При добавлении NH_3 в газовую фазу в процессе роста плёнок в спектрах появляются пики, характерные для h-BN. По данным просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и РФА с использованием СИ структура плёнок может быть аморфной или содержащей нанокристаллы в аморфной матрице.

Измеренная с использованием наноиндентора максимальная микротвёрдость плёнок карбонитрида бора, синтезированных из смеси ТМАБ с гелием, составляла 34 ГПа. Слои BC_xN_y , синтезированные из смеси ТЭАБ с азотом, имели микротвёрдость 40 ГПа. Исследование электрофизических характеристик проводилось с помощью вольт-фарадных и вольт-амперных измерений. Плёнки BC_xN_y , синтезированные методом PECVD при низких температурах (473–723 К), обладают хорошими диэлектрическими свойствами. В исследованном интервале условий синтеза материалов величина диэлектрической проницаемости изменялась от 3.8 до 6.0, а удельное сопротивление от $5.0 \cdot 10^{12}$ до $1,3 \cdot 10^{15}$ Ом·см. Коэффициент оптического пропускания плёнок на кварцевых подложках, полученных из ТМБ в температурном интервале 373–973 К и для плёнок, осажденных из смеси ТМАБ с аммиаком в интервале температур 773–973 К, очень высокий и составляет 92 % в видимой области спектра (400–800 нм). Использование ТЭАБ для синтеза слоёв BC_xN_y приводит к уменьшению прозрачности до 80 % в аналогичных условиях. Оптическая ширина запрещённой зоны полученного материала, оцененная из данных спектроскопии, варьировалась в интервале 2–5 эВ в зависимости от типа исходного вещества и условий синтеза.

Таким образом, показано, что дизайн исходного вещества предшественника наряду с использованием дополнительных газов (N_2 , NH_3 , He и H_2) определяет состав и функциональные характеристики получаемых плёнок BC_xN_y .

Авторы благодарят президиум СО РАН за финансовую поддержку (Интеграционный проект СО РАН № 97).

Объемные эффекты при возбуждении триплетных экситонных состояний тетрафенилборат аммония

О.В. Антонова^{1,*}, В.А. Надолинный¹, Е.Г. Ильинчик¹, М.К. Ковалев²,
М.С. Мельгунов², О.П. Юрьева¹, М.И. Рахманова¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

*E-mail: antonovaov1987@yandex.ru

Одним из интенсивно развивающихся направлений современного материаловедения является поиск материалов для наноэлектроники и спинтроники, свойства которых меняются при воздействии внешних полей. Тетрафенилборат ион BPh_4^- , (ТФБ) широко используется в аналитических целях и в качестве противоиона, позволяющего эффективно стабилизировать катионные комплексы металлов. Соли ТФБ являются важными модельными системами при изучении связей $X - \text{H} \cdots \pi$ с сильным ионным вкладом, играющими важную роль в структурной химии и структурной биологии. В качестве противоиона ТФБ широко используется в материалах оптоэлектроники, нелинейной оптики и интенсивно

флуоресцирующих соединений, подходящих для проведения исследований в области биологии и биохимии. Тем не менее, о люминесцентных свойствах солей ТФБ в твердом состоянии известно мало. Установлено, что интенсивность люминесценции тетрафенилборат трифенилгуанидиния $[\text{Ph}_3\text{GH}]\text{BPh}_4$ зависит от времени экспозиции под УФ излучением, однако природа этого явления не объяснялась.

Выбор тетрафенилборат аммония NH_4BPh_4 (ТФБА) среди солей ТФБ обусловлен тем, что его кристаллическая структура хорошо изучена и является модельной системой, в которой простейший аммонийный катион имеет экстремально короткие связи $\text{N-H}\cdots\text{Ph}$. Было показано, что при облучении светом поликристаллических образцов ТФБА при низких температурах образуются долгоживущие триплетные экситонные состояния, обладающие интенсивной люминесценцией. Исследования BPh_4NH_4 методом ЭПР показали, что в процессе фотовозбуждения при низких температурах образуется целый набор парамагнитных состояний с электронным спином $S=1$. Образующийся набор парамагнитных центров с $S=1$ и с разными параметрами тонкой структуры обусловлен локализацией возбужденного электрона на ловушках – других комплексах BPh_4NH_4 , а наблюдаемая тонкая структура в спектрах ЭПР диполь-дипольным взаимодействием между электроном и «дыркой». Полученные результаты показали, что воздействием света удастся переключать состояние молекул BPh_4NH_4 в кристалле из состояния с $S=0$ в состояние с $S=1$ и обратно, что делает этот материал перспективным для спинтроники.

При исследовании зависимости концентрации образующихся триплетных экситонов от дозы облучения светом было обнаружено, что при большой дозе образуются диамагнитные биэкситоны, которые проявляются в ЭПР спектрах при отжиге в темновых условиях за счет гибели одной из составляющих биэкситона. Также, было обнаружено образование экситонов с большим набором расстояний между дыркой и электроном. Предполагая, что увеличение расстояния между локализацией дырки и электрона связано с захватом электрона на дырку уже существующего экситона, в данной работе проведены исследование влияния объема пленочных структур и наночастиц ТФБА, локализованных в мезопорах разного размера, на образование биэкситонов и экситонов с разбросом расстояния между дыркой и электроном. Исследования проводились на пленках ТФБА, нанесенных на кварцевые подложки, и на кварцевых подложках с тонкими мезопористыми пленками, в поры разных диаметров которых наносился ТФБА.

Обнаруженные свойства NH_4BPh_4 образования при фотовозбуждении долгоживущих экситонных состояний во многом похожи на свойства аморфного нитрида кремния, являющегося основой для элементов флэш-памяти. Возможность получения пленок NH_4BPh_4 на различных подложках при низких температурах позволяет рассматривать это соединение как возможного кандидата для создания элементов памяти. В результате проведенных исследований показано существование размерных эффектов в образце ТФБА. Они связаны с тем, что при уменьшении диаметров пор до 3 нм. для ТФБА уменьшается вероятность образования экситонов с большим расстоянием в парах электрон-дырка, соответственно, система быстро приходит в равновесие между рождением экситонов и образованием биэкситонов. А спад интенсивности ЭПР сигнала от экситонов отвечает преобладанию процесса образования диамагнитных биэкситонов при большой концентрации экситонов. Низкотемпературный отжиг облученных мезопористых структур с размерами пор 3 нм с нанесенным ТФБА показывает быструю рекомбинацию электрон-дырочной пары и объясняется превалированием экситонов с короткими расстояниями между электронами и дырками экситонов в ансамбле таких наноразмерных мезопор. Из проведенных экспериментов следует, что запись информации эффективней производить на наноразмерных частицах ТФБА, так как в таком случае отсутствуют экситоны с большим расстоянием между электроном и дыркой, которые препятствовали быстрому стиранию записанной информации.

С другой стороны переключение светом состояний ТФБА с $S = 0$ на $S = 1$, должно представлять интерес для спинтроники.

Синтез и оптические характеристики градиентных пленок карбонитрида бора

В.Р. Шаяпов*, В.С. Суляева, М.Л. Косинова, Б.М. Аюпов

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

*E-mail: shayapov@ngs.ru

Пленки карбонитрида бора BC_xN_y [1] обладают рядом важных для практических применений свойств, таких как высокая твердость, химическая устойчивость, прозрачность в видимом диапазоне спектра. В ИНХ СО РАН развивается направление по синтезу и исследованию свойств тонких пленок BC_xN_y , полученных методом CVD из исходных элементоорганических соединений – алкиламинборанов и производных боразина. При изменении параметров процесса осаждения можно получить пленки, состав и оптические свойства которых меняются в широких пределах [2]. Если параметры процесса меняются непосредственно во время синтеза, то формируется пленка с заданным распределением состава по толщине. Таким образом, имеется возможность получения слоев с градиентом показателя преломления. Такие слои могут использоваться как покрытия для оптических приборов, работающих в неблагоприятных условиях внешней среды.

В данной работе представлены результаты исследования градиентных пленок карбонитрида бора, полученных из триметиламинборана и триэтиламинборана. Для изучения состава и структуры пленок использовались методы энергодисперсионной спектроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, электронографии. Для исследования химических связей в пленках применялась ИК-спектроскопия.

Оптические характеристики пленок исследовались методами монохроматической и спектральной эллисометрии, а также методом спектрофотометрии на отражение и пропускание. Показано, что при эллисометрических расчетах оптических характеристик пленок сложного строения необходимо учитывать результаты послойного элементного анализа и изображения просвечивающей электронной микроскопии.

Литература

1. Kawaguchi M. *Advanced materials*. 9 (1997) 615.
2. Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. *Российский химический журнал*. XLV (2001) 101.

Исследование процесса активирования сплавов на основе алюминия жидким металлическим сплавом In – Ga методом оптической микроскопии

А.Я. Стасюк*, М.В. Тренихин, А.Б. Арбузов

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

*E-mail: antony.stasuk@gmail.com

В настоящее время не существует универсального механизма, удовлетворительно описывающего взаимодействие жидкометаллической среды с твердыми сплавами на основе алюминия. Кроме того, алюминий представляется перспективным материалом в области гетерогенного катализа и альтернативной энергетики [1].

В настоящей работе, для изучения процесса взаимодействия алюминия с жидкометаллическим сплавом (ЖМС) In – Ga использовался промышленный сплав АД-1,

содержание алюминия 99.3 % (ГОСТ 4784 – 74), АК5М-2, содержание алюминия 91.17 % (ГОСТ 1583 – 93), А-5, содержание алюминия 99.5 % (ГОСТ 11069 – 74).

Подготовка образцов проводилась по соответствующей методике [2].

Для исследования взаимодействия на полированный участок наносили каплю ЖМС (объем $\sim 1 \text{ мм}^3$) и при помощи стеклянной трубки обеспечивали максимально возможное растекание для уменьшения значения контактного угла, что способствовало проникновению сплава вглубь твердого металла. Подготовленный таким способом образец кондиционировался в течении 2 - 3 часов в бюксе с силикагелем, при температуре 40°C.

В данной работе нами были определены средний размер зерен и характер их распределения по размерам, для сплава АД-1 – 50 мкм, АК5М-2 – 60 мкм, А-5 – 85 мкм, а также проведена оценка мгновенной скорости распространения фронта жидкометаллического сплава по поверхности образцов, которая составила около 80 мкм/мин.

Наблюдаемые в данном эксперименте проявления взаимодействия алюминия с ЖМС, а также изменения морфологии образцов, позволяют предположить наличие поверхностной и объемной диффузии. Достаточно высокие скорости распространения фронта взаимодействия обусловлены, по-видимому, межграницной диффузией, так как именно она, многократно превышая диффузию через зерна [1], является определяющим временным фактором для проникновения диффузанта вглубь твердого образца.

Литература

1. Тренихин М.В. и др. *Российский Химический Журнал*. 2007. Т. LI. №4. с. 126 – 132
2. Арбузов А.Б. и др. *Неорганические материалы*. 2009. Т. 12 №45. с. 1441 – 1445

Потенциалы нулевого заряда стеклоуглеродного электрода в расплавах галогенидов щелочных металлов

Л.В. Ситников

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, Екатеринбург, ГСП-146, ул. С. Ковалевской, 22

E-mail: l.sitnikov@ihite.uran.ru

Ранее было изучены свойства двойного электрического слоя на золотом и стеклоуглеродном электродах в расплавах ГЦМ при поляризации. Обнаружено аномальное поведение систем в анодной области потенциалов [1]. Цель данной работы — углублённое изучение явлений на межфазной границе стеклоуглерод — расплав в зависимости от состава солевой фазы и температуры, методами импеданса, дифференциального поверхностного натяжения (эстанс), электрокапиллярности (вес мениска). В работе использовали очищенные зонной плавкой соли, способы подготовки которых изложены в [2]; методики измерений в приведены в [1, 2]. Рабочим электродом при измерениях импеданса и веса мениска служил стеклоуглерод в виде полупогруженного цилиндрического стержня. Эстанс измерялся на нижней поверхности L-образного фрагмента, вырезанного из стеклоуглеродного конического тигля. Во всех случаях применялся свинцовый электрод сравнения.

Получены частотные зависимости импеданса, ёмкости $C_{\text{дифф}}$ электрода. Сходные зависимости $C_{\text{дифф}}$ получены в работе [3] в расплавах NaCl и KCl. Понижение частоты переменного тока при измерениях приводит к повышению $C_{\text{дифф}}$, и сдвигу потенциала минимума ёмкости (пме), в сторону положительных значений, как и в случае золотого электрода [1, 2].

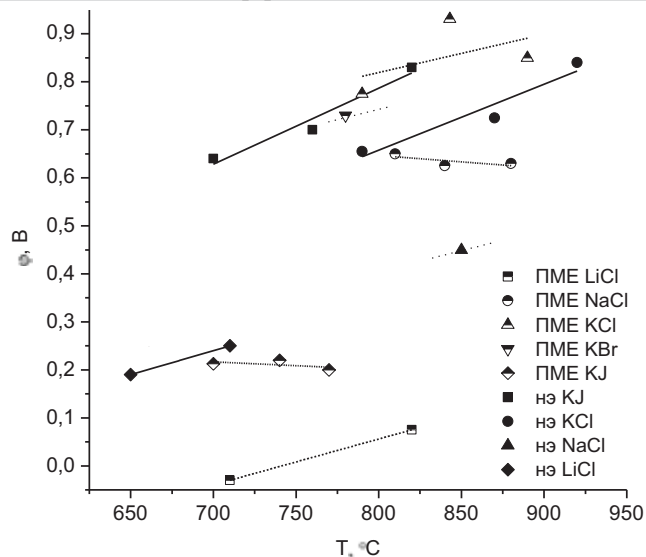


Рис. 1. Потенциалы минимумов ёмкости и нулей эстанса в зависимости от температуры.

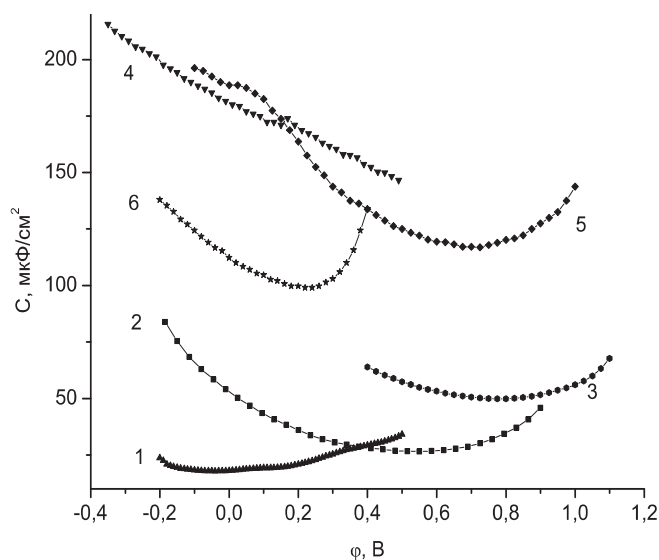


Рис. 2. Ёмкость СУ электрода в расплавах:
 1 – LiCl (710°C); 2 – NaCl (840°C); 3 – KCl (790°C);
 4 – CsCl (670°C); 5 – KBr (780°C); 6 – KJ (740°C). 50–90 кГц.

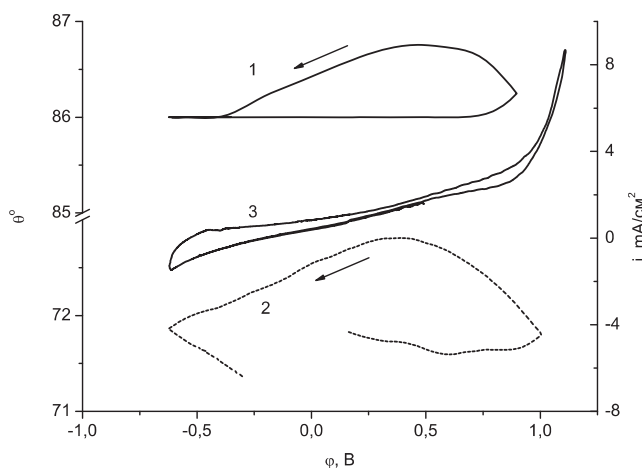


Рис. 3. Зависимость Θ от потенциала:
 1 – NaCl (850°C); 2 – KCl (800°C); 3 - поляризационная кривая в KCl. 5 мВ/с.

Нули эстанса совпадают с потенциалами минимумов ёмкости в пределах 0,2 В. Различие может быть вызвано рядом факторов, среди которых упругая деформация при измерении эстанса [1], энергетические и структурные различия в рабочих поверхностях электродов.

Температурная зависимость положения нулей эстанса аналогична поведению катодного нуля в системах Au — галогениды щелочных металлов [1, 2].

Получены значения краевых углов смачивания Θ стеклоуглеродного электрода без поляризации:

	NaCl	KCl	KBr
Угол, ° (T, °C)	86 (850)	71 (800)	81 (770)

Измерения Θ в потенциодинамическом режиме показали плохую воспроизводимость. Одной из причин может быть значительная разница в углах натекания и оттекания.

По совокупности данных, пме и нули эстанса можно отождествить с потенциалами нулевого заряда в этих системах. Они расположены значительно положительнее таковых в системах с золотым электродом, разница пме достигает 1 В для KCl. Это позволяет предположить, что стеклоуглерод в исследованных солях покрыт хемосорбированным слоем соответствующего галогена, сохраняемого в широком диапазоне поляризации электрода. Положение нулевых точек стеклоуглерода существенно зависит от состава солевой фазы.

Литература

1. Степанов В.П. Физическая химия поверхности твёрдых электродов в солевых расплавах. Екатеринбург: УрО РАН, 2005.
2. Докашенко С.И., Степанов В.П., Кириллова Е.В. Импеданс границы раздела поликристаллического золота с расплавленным хлоридом калия. *Расплавы*. № 4. 2004. С. 47–61.
3. Букун Н.Г. и др. Ёмкость двойного слоя графитового электрода в расплавленных хлоридах. *Электрохимия*, 1969, т. 5, 596-598.

Золь-гель синтез неорганических материалов на основе оксида алюминия с контролируемой наноархитектурой

В.В. Виноградов, А.В. Агафонов*

Институт химии растворов РАН, 153045, г. Иваново, ул. Академическая, 1

*E-mail: ava@isc-ras.ru

Оксид алюминия весьма перспективный материал с широким спектром практического применения в качестве носителя, модифицированного различными каталитически активными фазами, который используется в различных технологических процессах промышленности. Одним из ключевых направлений развития науки по созданию высокоактивных каталитических материалов является тонкое регулирование пористой структуры, как по размеру, так и по форме, а также подбор оптимального расположения каталитических реакционных центров и их природы. Поскольку каждый из этих процессов происходит в нанометровом диапазоне и, зачастую, с точностью до 1 нм, то вся внутренняя структура таких материалов получила название наноархитектура.

Авторами развивается подход по наноконструированию каталитически активных материалов с применением метода послойной супрамолекулярной самосборки материалов на поверхностях мицеллярных систем поверхностно-активных веществ или надмолекулярных структур полимеров в растворах. Он основан на поэтапном проведении золь-гель синтеза в присутствии координационно-активного темплата, вводя на первой стадии соединения допирующих добавок в раствор и формирование первого каталитического слоя, а затем, последующее введение прекурсора основного каталитически активного материала, который, помимо каталитических функций, играет конструкционную роль.

По результатам малоуглового рентгенофазового анализа показано, что на непрокаленных образцах в области значений 2θ 2-3° присутствуют максимумы,

свидетельствующие о наличии в структуре упорядоченных периодических областей. После прокаливания интенсивность максимумов резко усиливается и происходит смещение рефлексов в область 2θ 1-1,5°, связанное с увеличением размера поры.

Методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота произведены измерения удельной площади поверхности по методу ВЕТ и распределения пор по размерам по ВН модели, учитывающей десорбционную ветвь изотермы. Все образцы, приготовленные по темплатному механизму, обладают узким распределением пор по размерам с максимумами находящимися в различном положении в зависимости от типа применяемого темплата. Наибольшей площадью поверхностью обладают образцы полученные с использованием полиэтиленimina, равной для Al_2O_3 и Cu/Al_2O_3 457 и 474 м²/г соответственно, что существенно превышает показатели оксида алюминия, применяемого в промышленности.

Изучены закономерности формирования nanoархитектуры синтезированных образцов в зависимости от условий синтеза. Показано, что бестемплатный золь-гель синтез оксида алюминия ведет к формированию труднодоступных пор в форме конуса с вогнутыми стенками. Вместе с тем, применение ПАВ в качестве темплата может приводить к формированию как цилиндрических, так и ламеллярных пор. Использование полиэлектролитов ведет к формированию цилиндрических пор.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №09-03-097553-р_центр_а.

Исследование процесса десорбции метана из органической массы угля

С.А. Свириденко*, И.А. Коробецкий

ОАО «Центр новых технологий глубокой переработки углей и сертификации «Уголь-С»,
650044, г. Кемерово, ул. Гравийная, 40/1

*E-mail: svirsa@bk.ru

Проблема десорбции метана с поверхности органической массы угля прямо связана как с безопасностью добычи углей и продуктивностью скважин при добыче метана. Согласно нашим предположениям, метан в углях находится в виде клатратного соединения – широко известного метанового гидрата. Термодинамические условия в угольных пластах соответствуют условиям жизни гидрата метана в слое так называемой твердой воды на поверхности органической массы угля (ОМУ). Результаты исследований взаимодействия электромагнитного излучения с углеродистыми материалами, выполненные в ОАО «Уголь-С», дали возможность разработать принципиально новый метод дегазации массива угольных пластов. Суть метода заключается в разрушении газового гидрата метана и десорбции газообразного метана под воздействием токов высокой частоты, индуцированных в поверхностном слое графитоподобных фрагментов ОМУ.

Количество энергии, переносимой электромагнитной волной в единицу времени через единицу поверхности, перпендикулярной направлению распространения волны характеризует плотность потока электромагнитной энергии или вектор Пойтинга (ВП). Наличие ненасыщенных связей в системах полисопряжений ОМУ обуславливает достаточно высокую электропроводность вещества за счет непланарных электронов, образующих Ферми-газ. Рост систем полисопряжения в процессе углефикации приводит к росту электропроводности и, следовательно, к росту индуцированных токов, вызванных воздействием ВЧ излучения. То есть сила воздействия ВЧ излучения на уголь будет расти с переходом от марки Д к марке Т, достигая максимума на антрацитах и графитах.

ВЧ излучение индуцирует микротоки, протекающие по системам полисопряжения ОМУ. Диссипация энергии происходит на дефектах решетки графитоподобных структур, трансформируя ВЧ энергию в Джоулево тепло. Эта низкочастотная составляющая подведенной к системе энергии разрушает гидрат метана и препятствует сорбционным процессам. Ранее была показана обратная зависимость скорости окисления углерода ОМУ в холодной кислородной плазме степени углефикации, т.е. степени графитизации ОМУ. Это подтверждает предложенное объяснение явления дегазации ОМУ под действием ВЧ излучения.

Так как эксперимент по дегазации нескрытого угольного пласта сопряжен с высокими рисками и очень дорог, первоначально было изучено влияние ВЧ поля на дегазацию образца угля, выбуренного с 35 метров угольного массива в среде метана. Практически оценивалось влияние не на прямое разрушение гидрата, а на вторую стадию – десорбцию высвободившегося метана. Образец подвергался воздействию ВЧ излучения в потоке аргона и проводилась оценка концентрации метана ИК-детектированием. На рис. 1 а, видно, что после первичной термодесорбции метана концентрация его в газе выравнивалась. Она возрастала при наложении ВЧ поля на 50 минуте и, далее наблюдался длительный процесс десорбции. Было изучено влияние частоты электромагнитного излучения, величины вектора Пойтинга, направления излучения к плоскости напластования угля.

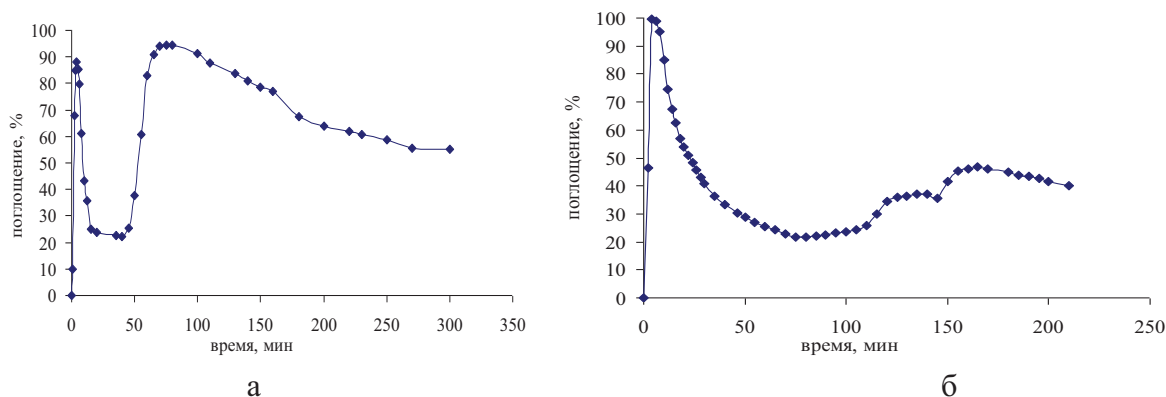


Рис. 1. Влияние ВЧ поля (а), величины вектора Пойтинга и частоты (б) на десорбцию метана с поверхности угля в газовую фазу.

Как показали результаты исследований, зависимость скорости десорбции метана с поверхности ОМУ от вышеназванных параметров имеет нелинейный характер. Это дает возможность говорить о наличии резонансных явлений при взаимодействии ВЧ электромагнитного излучения с ОМУ. Это дает надежду на высокую эффективность воздействия на процесс дегазации угольных пластов, при низких энергозатратах. Для сравнения можно упомянуть, что сейчас проводится обустройство подготовленного к выемке пласта через каждые 10 метров и стоимость дегазации составляет 100 – 150 млн. руб. на один пласт.

Для проверки данных полученных в лаборатории был проведен эксперимент по дегазации пласта на участке Хмелевской в Кузбассе. Две разведочных скважины на расстоянии 500 метров при глубине 420 метров были обсажены трубами на 120 метров. Так как скважины не осушались, столб воды в них составлял около 110 м от края обсадной трубы, служившей электродом. При воздействии электромагнитного поля концентрация метана в приустьевой зоне скважины, измеряемая хроматографом АХТ-ТИ, выросла на 66%. Следует учитывать, что большая часть метана, десорбированного из области облучения ушла по кливажу пласта, так как в скважине газ был заперт столбом воды.

Таким образом, можно сделать вывод, что и лабораторные и полевые исследования процесса дегазации угольного вещества подтвердили теоретические предположения о существовании метана в угольных пластах в виде газового гидрата и возможность удаления метана из угольного пласта путем воздействия электромагнитным излучением.

Разработка ИСП-АЭС методики анализа высокочистого кремния с предварительным отделением основы

А.В. Шаверина, А.Р. Цыганкова, Т.А. Чанышева, А.И. Сапрыкин*

Институт неорганической химии им. А.В.Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, просп. акад. Лаврентьева, 3
Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*E-mail: saprykin@che.nsk.su

Кремний – один из основных материалов современной микроэлектроники. Его используют для изготовления интегральных схем, диодов, транзисторов, солнечных батарей, детекторов частиц в ядерной физике и др. [1]. Работа многих современных приборов основана на легированном монокристаллическом высокочистом кремнии, поэтому особое внимание уделяют его чистоте. Качество приборов во многом определяет чистота монокристаллов кремния. Для контроля качества и разработки методов глубокой очистки кремния необходимы методики количественного химического анализа, позволяющие определять примеси на уровне 10^{-6} – 10^{-8} мас.% и ниже.

Требования по химическому составу полупроводникового кремния регламентирует ГОСТ 26239.1-84. Методика подразумевает атомно-эмиссионное спектральное определение

18 примесей с предварительным отделением основы отгонкой в виде тетрафторида кремния SiF₄ с возбуждением спектров в дуге постоянного тока [2]. В аналитической лаборатории в эту методику были внесены существенные изменения, расширен круг определяемых примесей и снижены пределы обнаружения. С широким распространением в аналитической практике нового источника возбуждения – индуктивно-связанная плазма, возникает необходимость адаптации соответствующей методики, что обуславливает актуальность настоящей работы.

Методика отгонкой основы пробы подробно описана в [3], процесс концентрирования проводили по предложенным рекомендациям (в вытяжном боксе при нагреве до 80°C под ИК лампой; в качестве фторирующего агента использовали перегнанную фтористоводородную кислоту HF). Твёрдый концентрат примесей переводили в раствор небольшими количествами азотной и плавиковой кислот, переносили в одноразовую пробирку и разбавляли деионизованной водой до объёма 6 мл.

ИСП-АЭС анализ проводили на спектрометре фирмы «Thermo Scientific» iCAP 6500 по водным образцам сравнения. Для учёта неспектральных влияний использовали внутренний стандарт Sc.

Для подтверждения правильности методики проводили эксперимент «введено-найдено» и сопоставление с независимым методом.

Литература

1. Химическая энциклопедия. – М. Из-во. Советская энциклопедия. – 1988. – Т. II. – С. 1010.
2. Кремний полупроводниковый, исходные продукты для его получения и кварц. ГОСТ 26239.1-84.
3. Уточнение и передача атомно-эмиссионных спектральных методик анализа платины, кремния и оксида кремния особой чистоты. Отчёт по хоздоговору № 416-038-90д от 20.09.1990г.

Исследование влияния природы А-катиона на каталитическую активность и стабильность перовскитов состава LnFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-δ} и наноккомпозитов на их основе в процессе углекислотной конверсии метана

Л.Г. Капокова^{1,*}, С.Н. Павлова¹, Р.В. Бунина¹, Г.М. Аликина¹, Т.А. Кригер¹,
А.В. Ищенко¹, В.А. Рогов¹, В.А. Садыков^{1,2}

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*E-mail: Kapokova@catalysis.ru

Проблема сокращения объемов нефтедобычи приводит к необходимости использовать природные и попутные нефтяные газы, в частности, метана в качестве сырья для химической промышленности. Хотя в промышленности практически используется лишь метод паровой конверсии метана, внимание исследователей привлекает реакция углекислотной конверсии. Это обусловлено не только возможностью использовать продукты реакции с соотношением H₂/CO близким к 1 в качестве сырья в процессах Фишера-Тропша, но и экологической стороной процесса, поскольку как метан, так и углекислый газ являются парниковыми газами. Однако при окислении метана существует проблема, связанная с протеканием реакций глубокого окисления и снижением селективности по целевым продуктам, в связи с чем стоит задача получения активных катализаторов с высокой селективностью и стабильностью. Достоинством никелевых катализаторов является высокая первоначальная

активность, а также низкая стоимость. Однако при высоких температурах никелевые катализаторы быстро закоксовываются, помимо этого частицы никеля могут спекаться, что значительно снижает активность таких катализаторов. Для решения этой проблемы частицы никеля внедряются в матрицу смешанных оксидов с высокой подвижностью кислорода, таких как перовскиты и флюориты. В реакционной среде формируется активная дисперсная фаза металлического никеля, а участие кислорода оксидной решетки предотвращает процессы коксообразования. Подвижность кислорода оксидной матрицы можно варьировать путем замещения катионов в узлах решетки, что позволяет увеличить эффективность никелевых катализаторов углекислородной конверсии метана.

Таким образом, целью настоящей работы явилось исследование влияния природы А-катиона перовскита на структурные характеристики на их основе, а также на подвижность кислорода и каталитическую активность перовскитов и нанокompозитов на их основе в углекислотной конверсии метана.

Перовскиты состава $\text{Ln}^{1-y}\text{Ln}^y\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Sr}; y=0-0.4$) и флюорит $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ были приготовлены методом Пекини. Нанокompозиты были приготовлены ультрадиспергированием смеси перовскита и композита в изопропиловом спирте. Образцы были исследованы методами РФА, БЭТ, ПЭМ, ТПВ H_2 и CH_4 , ТПД O_2 и другими. Каталитические испытания в процессе углекислотной конверсии проводились в проточном реакторе на предварительно окисленных/восстановленных катализаторах в термопрограммированном режиме.

По результатам РФА все образцы состава $\text{Ln}^{1-y}\text{Ln}^y\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ содержат фазу перовскита, причем структурные особенности фазы определяются природой лантанида. По данным РФА и ПЭМ нанокompозиты состоят из наноразмерных доменов перовскитной и флюоритной фаз. Сдвига перовскитных и флюоритных пиков при прокаливании не наблюдается, что говорит об отсутствии распределения компонентов между фазами. Результаты ТПВ- H_2 и CH_4 указывают на то, что восстановление перовскитов происходит с образованием металлического никеля и определяется природой лантанида, что также влияет на подвижность и реакционную способность поверхностного и решеточного кислорода.

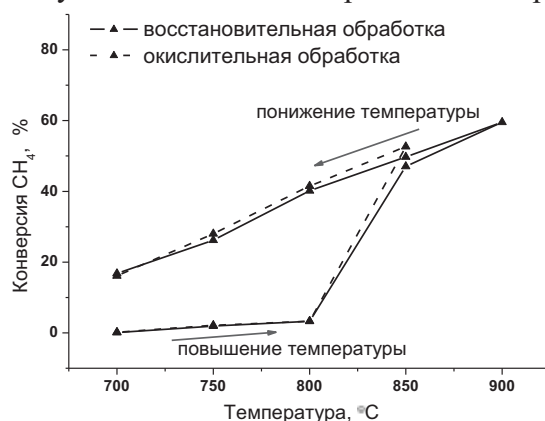


Рис. 1. Активация $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ в реакционной среде 10% CH_4 + 10% CO_2 .

По данным углекислотной конверсии метана природа А-катиона и типы предварительной обработки влияют на степени конверсии реагентов и соотношение H_2/CO . Замечено, что катализаторы на основе перовскитов активируются в реакционной среде как при окислительной, так и в случае восстановительной обработки. Наиболее активным оказался катализатор на основе перовскита $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{La}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, что обусловлено высокой подвижностью кислорода на Pr-содержащих образцах и согласуется с результатами ТПВ H_2 и CH_4 . С ростом температуры процесса соотношение H_2/CO увеличивается во всех случаях и превышает 1 при 850°C, что указывает, вероятно, на образование кокса, который при понижении температуры газифицируется CO_2 . По результатам исследования срока стабильной работы наиболее активный катализатор на основе $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ достаточно стабилен на протяжении более 13 часов.

Работа выполнена при поддержке проекта OCMOL FP7 и РФФИ– CNRS 09-03-93112.

Натурное моделирование фиторемедиации водоемов, загрязненных кадмием

Т.Е. Романова, М.В. Курбатова

Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: olga@che.nsk.su

Очистка водоемов от загрязнений различными поллютантами является актуальной проблемой, связанной с сохранением природных экосистем. Одним из наиболее простых и эффективных приемов для этой цели представляется фиторемедиация с применением растений-аккумуляторов тяжелых металлов, например, водного гиацинта *Eichornia crassipes*.

В настоящей работе представлены результаты исследований по натурному моделированию процесса фиторемедиации водоема, искусственно загрязненного кадмием. Известно, что в пресных водах кадмий преимущественно находится в ионной форме Cd^{2+} , около 20 % сорбировано на взвешенных частицах, в меньшей степени – в виде органических и неорганических коллоидов. Для незагрязненных вод характерно содержание кадмия на уровне 0,01 – 0,1 мкг/л. В загрязненных же водах содержание кадмия может достигать десятков микрограммов на литр.

Цели эксперимента были определены следующим образом:

- оценить в естественных условиях способность водяного гиацинта к фиторемедиации водоема;

- выявить различия в активности и динамике поглощения поллютанта исследуемым растением при различных схемах введения кадмия

- сравнить способность различных частей растения (корней, утолщений стебля, листьев) к аккумуляции кадмия;

- изучить влияние кадмия в процессе его аккумуляции на жизнедеятельность растения;

- оценить состояние биоты в миникосмах по уровню первичной продукции.

Натурные эксперименты проводились в июле 2009 года на полигоне в акватории Новосибирского водохранилища. Для исследования аккумуляции кадмия водными растениями использовали миникосмы специальной конструкции, содержащие заборную воду и добавки кадмия в виде нитрата или сульфата, в которые помещали по три растения. Один из миникосмов использовался в качестве контрольного. Продолжительность эксперимента составляла 8 суток.

Состояние процессов жизнедеятельности растения оценивали как по приросту массы растения за время эксперимента, так и по некоторым параметрам азотного обмена (накопление нитратов, активность нитратредуктазы – основного лимитирующего фермента азотного обмена).

Для определения нитратредуктазной активности применяли метод Худякова, расчет валовой суточной первичной продукции (ВПП) производили на основе данных по суточной динамике рН, при этом фиксировали температуру воды и воздуха, освещенность, а также содержание нитрат-ионов в воде. Концентрацию нитрат-ионов в воде и растениях определяли ионометрическим методом с использованием ионселективных электродов.

Содержание кадмия в воде оценивали с помощью метода инверсионной вольтамперметрии. Для определения концентрации кадмия в различных частях растений растения предварительно высушивали, гомогенизировали, затем подвергали процедуре сухого озонения в присутствии графитового коллектора при 450°C, после чего анализировали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с дуговым возбуждением спектров (ДПТ АЭС).

В результате проведенных исследований было показано, что:

- зависимость концентрации металла в воде миникосма от времени в режиме единовременной добавки близка к экспоненциальной;

- основная часть тяжелого металла накапливается в корневой части растения (около 70 % от поглощенного)
- концентрация металла в растениях зависит от условий, созданных в миникосме;
- прирост первичной продукции в миникосмах и содержание металла в растениях связаны обратной зависимостью;
- влияние Cd заметно сказывается на суммарном приросте первичной продукции в миникосмах.

Исследование сорбции ионов хрома на модифицированных силикатных упорядоченных материалах

М.К. Ковалев^{1,*}, К.П. Могильников², О.И. Семенова²,
В.Н. Кручинин², М.С. Мельгунов¹

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

²Институт физики полупроводников СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 13

*E-mail: mkovalev@catalysis.ru

В литературе химические сенсоры подразделяют на 2 основные группы – электрохимические и оптические [1]. В обоих случаях на поверхности сенсора имеются некоторые рецепторы (чувствительные группы). Электрохимические сенсоры наиболее удобно использовать для детектирования простых молекул в газовой фазе, а в жидкой (особенно в водной) среде их использование затруднено из-за возможной проводимости самих жидкостей. Оптические сенсоры могут работать как в газовой, так и в жидкой фазах.

Чувствительность химических сенсоров зависит от количества рецепторов на поверхности, соответственно, немаловажную роль играет доступная поверхность носителя. Пленки на основе силикатных мезопористых мезофазных материалов обладают наиболее высокими значениями удельной площади поверхности для силикатных материалов и их стенки могут быть модифицированы различными функциональными группами [2,3]. В связи с этим, получение сенсоров на их основе является перспективным.

На рис. 1 показаны зависимости изменения показателя преломления в пленках от длины волны ($n(\lambda)$), рассчитанные для: 1 – модифицированной пленки; 2 – пленки после обработки в растворе Cr^{3+} ($C = 0.02$ мг/л). В результате сорбции Cr^{3+} , время выхода на стационарные значения показателя преломления составило менее 5 мин. Как видно из рисунка, обработка образца в растворе Cr^{3+} приводит к увеличению совокупного значения показателя преломления. Это увеличение неоднородно по спектру: оно максимально при $\lambda \sim 450$ нм и минимально в длинноволновой части спектра, уменьшаясь почти до 0 при $\lambda \sim 800$ нм. Максимальная величина увеличения совокупного показателя преломления не превышает 1.1 %.

После добавления в систему раствора HCl спектр показателя преломления релаксировал к спектру исходной модифицированной пленки. Время релаксации (регенерации чувствительно элемента) составило 2 мин.

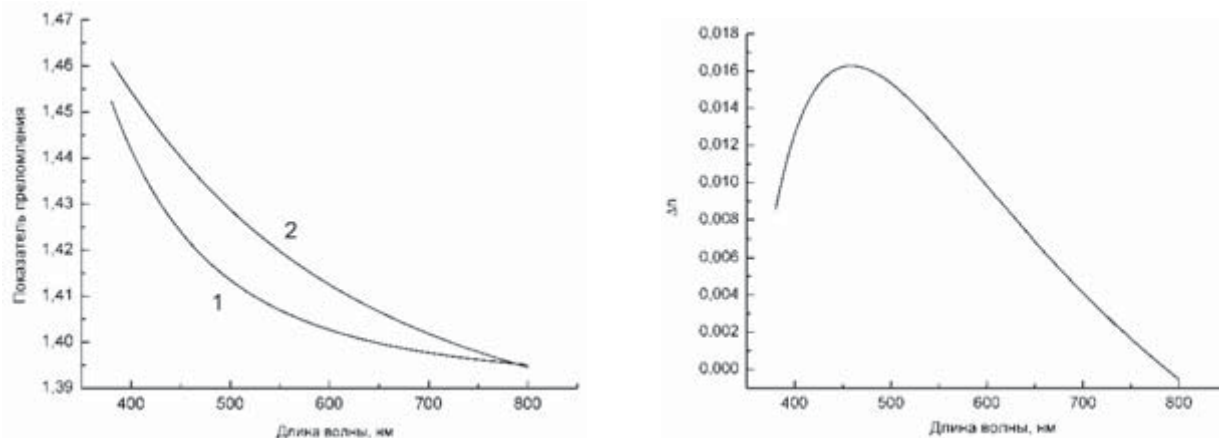


Рис. 1. Зависимость показателя преломления от длины волны $n(\lambda)$:

1 – модифицированная пленка; 2 – пленка после обработки в растворе Cr^{3+} ($C = 0.02$ мг/л) (слева) и изменение показателя преломления $\Delta n(\lambda)$.

Оценки показывают, что использованная методика имеет предел детектирования Cr^{3+} на уровне 0.1 мкг/л. При этом чувствительный элемент легко регенерируется и может быть использован в динамических условиях. Современные методы обеспечивают такую чувствительность только после предварительного концентрирования растворов. Мы считаем, что предложенный метод может быть использован для *in-situ* контроля концентраций ионов *d*-металлов в растворах, а также исследования их взаимодействия с модифицированными силикатными мезопористыми системами.

Авторы выражают благодарность «Фонду содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» грант 2008/№8775, СО РАН интеграционный проект №114, РАН проект 27.5.

Литература

1. Sanchez C., Boissière C., Grosso D., C Laberty., Nicole L. *Chem. Mater.*, 2008, 20, p.682–737
2. Ogawa, M. *Langmuir* 1995, 11, 4639.
3. Ferrer, M.; Lianos, P. *Langmuir* 1996, 12, 5620.

Изучение строения и свойств поверхностного слоя силикагелей, модифицированных моноэтаноламином

О.В. Филистеев*, А.В. Шаров

Курганский государственный университет, 640000, Курган, ул. Гоголя, 25

*E-mail: filisteev@kgsu.ru

Тест-системы становятся все более распространенными инструментами определения концентрации компонентов природных сред, благодаря своей доступности, простоте и экспрессности проведения анализа [1]. Существует достаточно большое количество исследований, например [1, 2], посвященных приложению линейно-колористического метода к определению концентрации ионов металлов в водах с величиной относительного стандартного отклонения, не превышающей 10 %. Однако, применение многих индикаторов (например, на ионы Ca^{2+} , Mg^{2+}) в тест-средствах для линейно-колористического анализа ограничено необходимостью создания щелочной среды для протекания реакции. В этих условиях в тест-средстве целесообразно разделить процессы смешивания индикатора и пробы с последующим проведением индикаторных реакций в щелочной среде и

одновременной адсорбцией окрашенных продуктов на носителе. В качестве носителя возможно использование силикагеля с поверхностью, оптимизированной для создания основной среды и адсорбции окрашенных продуктов. В литературе описано взаимодействие моноэтаноламина (МЭА) с силанольными группами аэросилов [3]. Показано, что аминспирт закрепляется на поверхности за счет образования сложноэфирной связи Si–O–C. Свободные аминогруппы придают поверхности свойства основания. Применение силикагеля в качестве матрицы требует дополнительного изучения механизмов адсорбции, строения и свойств поверхностных структур, что связано с большим содержанием вицинальных силанольных групп на поверхности по сравнению с аэросилами.

В данной работе методами ИК-спектроскопии, термического анализа и потенциометрического титрования исследовано взаимодействие моноэтаноламина с поверхностью силикагелей с различным размером пор, строение и кислотно-основные свойства образующихся структур, а так же взаимодействие полученных материалов с водными растворами индикаторов кальмагит и арсеназо I в присутствии ионов кальция.

Использовались промышленные силикагели марок КСКГ и КСМГ с площадью удельной поверхности 232 и 460 м²/г соответственно [4]. Модифицирование указанных силикагелей моноэтаноламином проводилось из жидкой и паровой фазы МЭА при нагревании.

Методами инфракрасной спектроскопии и потенциометрического кислотно-основного титрования показано, что взаимодействие силанольных групп с моноэтаноламином проходит по типу реакции этерификации аналогично аэросилам [3]. Установлено участие вицинальных групп поверхности в реакции хемосорбции, чего не было зафиксировано при изучении монослоев МЭА на поверхности аэросилов [3].

Методами термического анализа установлено, что поверхностные структуры устойчивы при нагревании на воздухе до температуры 250°C. Следы поверхностных аминогрупп обнаруживаются после нагревания до 500°C.

Установлено, что поверхность модифицированных ксерогелей обладает свойствами слабого основания. Водные суспензии изученных силикагелей способны создавать рН=9.

Индикаторы кальмагит и арсеназо I в водных растворах взаимодействуют с поверхностными структурами модифицированных силикагелей с образованием основных форм, способных реагировать с ионами кальция и магния. Окрашенные продукты адсорбируются на силикагелях за счет сил электростатического притяжения между отрицательно заряженными центрами их молекул и ионами –NH₃⁺ поверхности, которые образуются в ходе аналитических реакций.

На основании результатов исследований разработаны индикаторные средства и методики определения ионов кальция и магния в водах.

Литература

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М. : Едиториал УРСС. 2006. 304 с.
2. Линейно-колористическое определение кобальта (II) и железа (III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных на гидрофобных носителях / И.М. Максимова [и др.] // *Журнал аналитической химии*. 1994. № 7. С. 695-699.
3. Киселев А.В., Лыгин В.И., Соломонова И.Н. Исследование монослоев моноэтаноламина на кремнеземе и алюмосиликагеле методом инфракрасной спектроскопии // *Журнал физической химии*. 1970. № 5. С. 1249 – 1255
4. Гладышева С.А., Филистеев О.В., Воронцов Б.С. Структурно-сорбционные характеристики золь-гель силикагелей и силикагелей, модифицированных ионами Fe³⁺ // Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов: труды IX Российского семинара, 2008. С. 67-68.

Сравнение образцов зеленого чая по хроматограммам

А.А. Чернова^{1,*}, Л.А. Кожанова²¹Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2²ЗАО "Институт хроматографии "ЭкоНова", 630090, г. Новосибирск, ул. Николаева, 8

*E-mail: chernova.88@mail.ru

Характеризация образцов сложного состава является важной аналитической задачей. Особенно это касается образцов растительного происхождения: сборы трав, настойки, чай, кофе и др. В основном их характеризуют по содержанию одного - двух компонентов, что, очевидно является их далеко не полной характеристикой.

Сравнение образцов по их сложному компонентному составу в английской литературе называется «fingerprint» [1] (метод «отпечатка пальца»). Подавляющее количество соединений в этих образцах не может быть идентифицировано, но метод «отпечатка пальца» проблему стандартизации решить может. Данная работа посвящена развитию этого метода на примере образцов зеленого чая.

Была разработана методика экстракции, позволяющая извлечь большое число компонентов, с последующим их разделением методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Пример хроматограммы приведен на рис. 1.

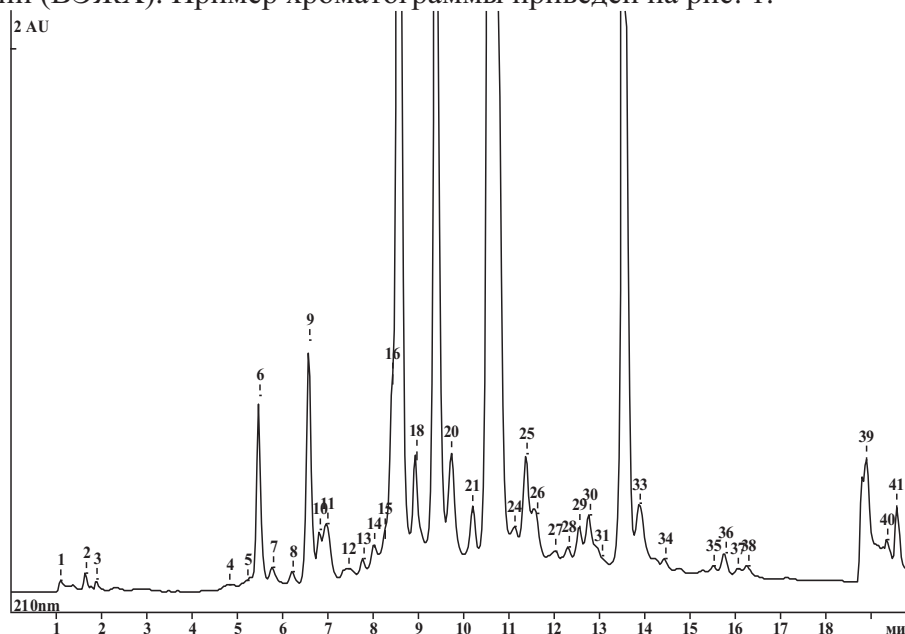


Рис. 1. Хроматограмма водно-спиртового экстракта образца зеленого чая.

Хроматограф: «Милихром А-02» (ЗАО Институт хроматографии «ЭкоНова», Новосибирск); колонка: 2x75 мм с ProntoSIL-120-5-C18 AQ; элюенты: А – [4 М LiClO₄—0.1 М HClO₄]:H₂O (5:95), Б – CH₃CN; температура 40°C; объем пробы 4 мкл экстракта. Экстракт готовили следующим образом: 20 мг чая экстрагировали 1 мл 60 % C₂H₅OH 60 мин при 60°C, смесь центрифугировали, отбирали 100 мкл раствора и разбавляли его в 5 раз водой. Фотометрическое детектирование проводили при восьми длинах волн: 210, 220, 230, 240, 270, 280, 290 и 300 нм.

Программа обработки данных «МультиХром» («Амперсенд», Москва) автоматически определяет на хроматограмме более 40 пиков. Каждому пику соответствует свое время удерживания (V_R), площадь пика (S_{210}) и семь спектральных отношений (S_λ/S_{210}).

Совокупность параметров V_R , S_{210} , S_λ/S_{210} всех пиков представляет собой интегральную характеристику («отпечаток пальца») данного образца и, тем самым, может являться «паспортом» образца.

Нами были получены хроматограммы разных сортов чая и определены их метрологические характеристики для сравнения между собой образцов одного сорта и разных сортов зеленого чая по методу «отпечатка пальца».

Литература

1. Gan F., Ye R. New approach on similarity analysis of chromatographic fingerprint of herbal medicine // J. Chromatogr. A, 2006. V 1104. PP 100-105

Газовая хроматография как метод исследования структуры пористых полимеров

В.Ю. Белоцерковская*, Е.Ю. Яковлева

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

*E-mail: vera@catalysis.ru

В последние годы все больше расширяется неаналитическое применение газовой хроматографии, связанное с исследованием физико-химических характеристик хроматографируемого вещества и сорбента. Изучение характеристик удерживания соединений различных классов дает возможность строить предположения о механизмах взаимодействия между молекулами сорбатов и неподвижной жидкой фазы (или твердым носителем) и о их структурных особенностях. Таким образом, газовая хроматография может служить методом исследования структурных характеристик различных соединений, которые удовлетворяют требованиям, предъявляемым к неподвижным жидким фазам или твердым носителям. Большим классом соединений, подходящих под эти требования являются пористые полимеры, которые нашли широкое применение в качестве хроматографического материала в практике газовой хроматографии.

В данной работе проведено исследование адсорбционных, хроматографических и структурных характеристик пористого полимера поли(1-триметилсилил-1-пропина) (ПТМСП). Этот полимер обладает наибольшими среди известных полимеров коэффициентами проницаемости и диффузии, что обусловлено необычно высоким неравновесным свободным объемом этого материала (~ 30 %). Однако со временем в полимере происходит процесс старения, заключающийся в уменьшении свободного объема и снижении проницаемости на несколько порядков. Множество исследователей занимаются изучением механизма старения ПТМСП, однако однозначного объяснения этого явления пока не найдено.

ПТМСП является пленкообразующим полимером, что сделало возможным его нанесение на диатомитовый носитель Хромосорб Р NAW и приготовление хроматографической колонки Хромосорб Р NAW + 10 мас.% ПТМСП. На данной колонке изучали характеристики удерживания насыщенных и ненасыщенных углеводородов, ароматических, серо- и кислородсодержащих соединений. Аналогичные измерения провели после 1,5 лет эксплуатации колонки в условиях газохроматографического анализа. Полученные данные свидетельствуют о том, что ПТМСП является пористым полимером, в котором присутствуют мезо- и микропоры. На поверхности отсутствуют активные центры и функциональные группы. В результате процесса старения полимера происходит сужение или исчезновение мелких пор и начинают преобладать мезопоры, за счет чего поверхность становится намного более однородной. Вследствие уменьшения объема микропор полимера процессы сорбции-десорбции начинают протекать в основном в мезопорах. При этом эффективность и селективность хроматографической колонки заметно повышаются.

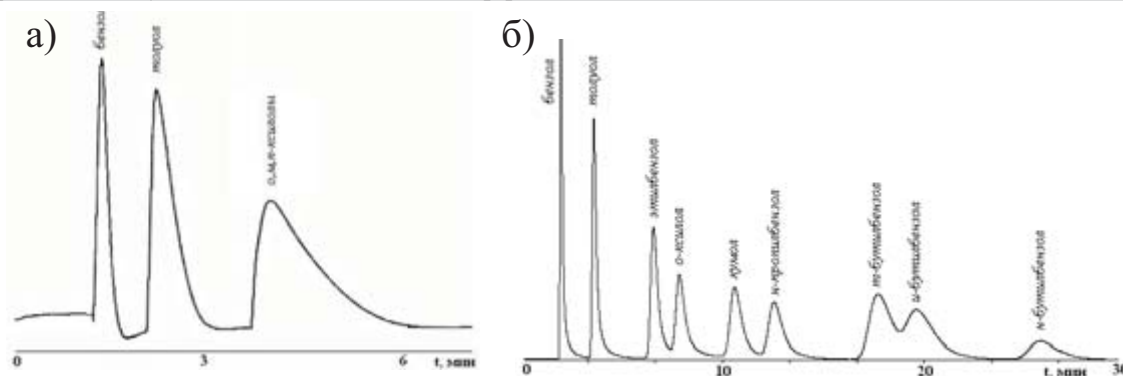


Рис. 1. Хроматограммы разделения ароматических углеводородов, полученные на колонке со свежеприготовленным (а) и состаренным (б) ПТМСП.

Паровая конверсия диметилового эфира в водородсодержащий газ на бифункциональном $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе

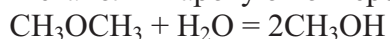
С.Д. Бадмаев^{1,2,*}, Г.Г. Волкова¹, В.Д. Беляев^{1,2}, В.А. Собянин^{1,2}

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

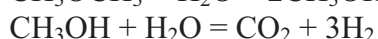
²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*E-mail: sukhe@catalysis.ru

Диметилловый эфир (ДМЭ) является перспективным источником водорода для питания топливных элементов. ДМЭ относится к синтетическому топливу и может с высокой селективностью конвертироваться в водородсодержащий газ при относительно низкой температуре (250 – 350 °С). Одним из наиболее эффективных способов получения водородсодержащего газа из ДМЭ является его паровая каталитическая конверсия. Эта реакция может протекать по двухстадийной схеме, включающей две реакции - гидратацию ДМЭ в метанол и паровую конверсию образовавшегося метанола в водородсодержащий газ:



Гидратация ДМЭ



Паровая конверсия метанола

Для осуществления этой реакции разрабатываются два типа катализаторов, а именно: 1) механически смешанные системы, состоящие из катализаторов гидратации ДМЭ в метанол и паровой конверсии образовавшегося метанола в водородсодержащий газ; 2) бифункциональные катализаторы, содержащие активные центры, на которых обеспечивается протекание реакций гидратации ДМЭ и паровой конверсии метанола. Следует отметить, что механически смешанные системы, имеют существенный недостаток. В ходе реакции происходит расслаивание катализаторов и значительное снижение активности. Поэтому бифункциональные катализаторы, содержащие на поверхности кислотные центры для реакции гидратации ДМЭ и медьсодержащие центры для реакции паровой конверсии метанола, считаются более перспективными.

Известно, что реакция гидратации ДМЭ в метанол протекает на твердых кислотах, а в паровой конверсии метанола активны медьсодержащие системы. Следовательно, катализаторы реакции паровой конверсии ДМЭ должны содержать на поверхности кислотные и Cu-содержащие центры. Учитывая это, мы разработали бифункциональный катализатор, представляющий собой оксиды меди и церия, нанесенные на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Настоящая работа посвящена исследованию реакции паровой конверсии ДМЭ в водородсодержащий газ на $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе.

Активность приготовленных катализаторов в реакции паровой конверсии ДМЭ определяли в проточной кинетической установке с хроматографическим анализом реагентов и продуктов.

При протекании паровой конверсии ДМЭ наиболее активный $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатор обеспечивает 100 % конверсию ДМЭ при температуре 350°C, мольном отношении $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OCH}_3 = 3$ и скорости подачи реакционной смеси до 10000 ч⁻¹. При этих условиях производительность по водороду достигает 610 ммоль $\text{H}_2/(\text{Г}_{\text{кат}} \cdot \text{ч})$, которая на порядок превышает производительность $\text{Cu-Zn}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ систем, исследованных в литературе. Более того, концентрация CO в получаемом водородсодержащем газе ниже равновесного значения и не превышает 2 об.%. Последнее обстоятельство является важным, так как водородсодержащий газ с таким составом можно непосредственно, минуя стадию паровой конверсии CO, использовать для питания высокотемпературных полимерных топливных элементов.

На основании данных физико-химических исследований (ИКС, РФА, ПЭМВР, EDX) в работе обсуждается природа активных центров $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторов.

Полученные результаты позволяют высказать предположение о том, что льюисовские кислотные центры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и твердые растворы оксидов меди и церия, присутствующие на поверхности этих катализаторов, являются ответственными за их каталитические свойства в отношении реакции паровой конверсии ДМЭ в водородсодержащий газ.

Работа выполнялась при поддержке Федеральной целевой программы РФ "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы. Госконтракт №П253.

Изучение реакционной способности сапропелей, экстрагированных суб- и сверхкритическим CO_2

О.И. Кривонос*, Г.В. Плаксин

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

*E-mail: oksana@ihcp.oscsbras.ru

С целью интенсификации процессов переработки природного органического сырья (торф, бурый уголь, горючие сланцы, сапропелиты и т.д.) все чаще стали применять различного рода активации (механообработка, химическая модификация, электронно-пучковое, ультразвуковое и лазерное воздействие). Влияние активирующего воздействия на реакционную способность больше сказывается на низкометаморфизированном сырье за счет наличия большого количества кислород- и азотсодержащих связей.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния предварительной обработки сапропелей суб- и сверхкритическим диоксидом углерода на изменение физико-химических свойств и поведение в процессе полукоксования и термического растворения сапропелей.

В процессе полукоксования (300-600°C) экстрагированных сапропелей образуются твердые, жидкие и газообразные продукты. Выход жидких продуктов из экстрагированных сапропелей достигает 80 мас.% на ОВ, что значительно выше, чем из нативных сапропелей (не более 42 %). Составы жидких продуктов полукоксования экстрагированных и нативных сапропелей значительно различаются. Жидкие продукты, полученные при полукоксовании экстрагированных сапропелей представлены, преимущественно, тетрагидронафталином (цис- и транс-), предельными и непредельными углеводородами $\text{C}_{12}\text{-C}_{24}$, в то время как смолы нативных сапропелей содержат, главным образом, фенол и его производные, азотсодержащие соединения (до 40 мас.%) - такие как пиррол, пиридин и их производные.

Твердые продукты полукоксования экстрагированных сапропелей представляют собой пористые мезо-макропористые углерод-минеральные системы содержащие до 20-40 мас.% углерода. Установлено, что повышение давления экстракции с 12 до 20 МПа приводит к увеличению суммарного объема пор в 1, 2-1,5 раза.

Исследованы химические и структурные превращения экстрагированных и нативных сапропелей в процессе термического растворения в среде протонодонорных растворителей (декалин, антраценовое масло) в диапазоне температур 300–450°C. Установлено, что терморастворение неэкстрагированных сапропелей в декалине при 300°C позволяет извлекать жидких продуктов до 26 мас.% на ОВ, в то время как для нативных сапропелей выход жидких продуктов увеличивается до 62 мас.% на ОВ. Повышение температуры терморастворения до 400°C приводит к повышению выхода жидких продуктов до 77 %.

Состав жидких продуктов терморастворения зависит от температуры процесса. Чем выше температура растворения, тем выше содержание в жидких продуктах терморастворения тяжелых полиароматических соединений, в том числе их алкил- и кислородзамещенными. Следует отметить, что жидкие продукты терморастворения предварительно экстрагированных сапропелей содержат значительно меньше гетероатомных соединений по сравнению с жидкими продуктами терморастворения нативного сапропеля.

Оптимизация способов приготовления и нанесения каталитического слоя на перфторированные и углеводородные протонпроводящие мембраны для метанольных топливных элементов

И.М. Кривобоков^{*}, Е.Н. Грибов, А.Г. Окунев

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

**E-mail: kim@catalysis.ru*

Метанольные топливные элементы (МТЭ) являются перспективным источником электрической энергии для различной портативной цифровой техники благодаря низкотемпературному режиму работы, высокой энергоёмкости топлива, лёгкости его хранения и транспортировки. Основными проблемами, снижающими эффективность работы МТЭ, являются: низкая скорость окисления метанола на аноде, высокая стоимость электрокатализаторов и кроссовер метанола через протонопроводящую мембрану. В последнем случае происходит непроизводительная потеря топлива и снижение мощности МТЭ вследствие неполного окисления метанола на катоде. Таким образом, повышение эффективности МТЭ связано с оптимизацией как используемых материалов (электрокатализаторов, протонопроводящих мембран), так и способов приготовления электродных слоев (мембранно-электродных сборок (МЭС)).

В работе исследовано три метода приготовления МЭС, заключающиеся в нанесении каталитических чернил на мембрану, углеродную бумагу либо на тефлоновую подложку с последующим перенесением слоя на мембрану путем горячего прессования. Установлено, что наилучший результат даёт нанесение каталитических чернил на мембрану с последующим термическим прессованием с углеродной бумагой. Оптимизацию состава каталитического слоя и методов приготовления МЭС проводили путем варьирования следующих параметров: соотношения протонопроводящего связующего (нафiona) и катализатора в каталитическом слое, давления при термическом прессовании и толщины перфторированных мембран. Для снижения кроссовера метанола были исследованы МЭС, приготовленные с использованием альтернативных протонпроводящих мембран производства фирмы Fumatech на основе углеводородных полимеров полисульфон, поли-(эфир эфир кетон) и поли-(фталазион эфир кетон), имеющих низкую проницаемость по метанолу. В случае перфторированных мембран типа нафion показано, что кроссовер метанола снижается с увеличением толщины мембраны, что, в свою очередь, приводит к росту удельной мощности МТЭ. Методом просвечивающей электронной микроскопии исследованы срезы МЭС как до, так и после реакции и получена информация о распределении катализатора и связующего компонента по толщине электродного слоя.

Методом циклической вольтамперометрии определена электрохимически-активная поверхность катализатора и его степень использования в МЭС. В результате проведенного исследования был определён оптимальный набор параметров для приготовления МЭС.

Работа проведена при поддержке грантов РФФИ № 07-08-91580-АСП_a и № 08-08-00660-а.

Исследование каталитических процессов гидродеоксигенации производных жирных кислот растительного происхождения

В.О. Дундич*, В.А. Яковлев

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

*E-mail: dundich@catalysis.ru

В связи с резким ростом цен на нефть, получение моторных топлив из возобновляемого растительного сырья в последнее время приобретает все большую актуальность. Наиболее перспективным биотопливом является биодизель, который получают путем переэтерификации растительных масел метанолом. Биодизель представляет собой смесь метиловых эфиров жирных кислот, ряда C₁₆-C₂₁. Не смотря на ряд экологических преимуществ, сам по себе биодизель не может использоваться в дизельных двигателях без модернизации двигателя. Проблема состоит в более высокой вязкости биодизеля, способности димеризации, низкой стабильности и агрессивности к резиновым изделиям и лакокрасочным покрытиям.

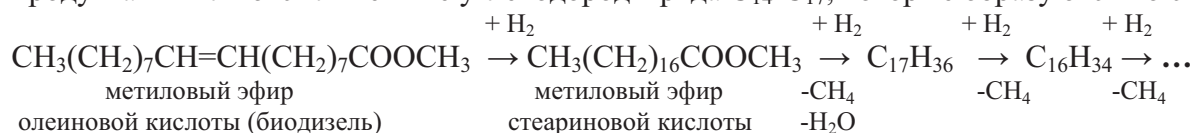
Основной причиной низких эксплуатационных характеристик является высокое содержание кислорода в биодизеле в виде эфирных групп (11-12 %). Поэтому, эфиры жирных кислот не могут быть использованы как дизельное топливо в чистом виде, но лишь как компонент топлива в смеси с углеводородами. В связи с этим, основной целью работы является разработка и исследование процесса гидродеоксигенации биодизеля для получения высокоцетановых углеводородных фракций – “green” дизеля. Необходимо отметить, что для данных процессов, в отличие от процессов сероочистки в нефтепереработке, необходимо использовать несulfидированные катализаторы, из-за низкого содержания серы в биодизеле. Поэтому разработка новых катализаторов гидродеоксигенации также является основной целью работы.

В качестве исходных субстратов используются модельные соединения (этиловый эфир декановой кислоты, метиловый эфир олеиновой кислоты) и промышленный биодизель из рапсового масла. Получены данные по стабильности и селективности ряда катализаторов гидродеоксигенации, которые позволяют сделать выводы о возможности реализации данного процесса в промышленности. Сравнительный анализ катализаторов для процесса гидродеоксигенации биодизеля, показал, что наиболее активными катализаторами являются Rh/CeO₂-ZrO₂ и Ni-Cu/CeO₂-ZrO₂.

Данные катализаторы имеют бифункциональную природу: Rh и Ni-Cu активируют водород, а CeO₂-ZrO₂ – кислородсодержащие группы биодизеля.

Характерной особенностью присутствия никелевых катализаторов в процессе гидродеоксигенации биодизеля является процесс метанизации биодизеля. Введение с состав никелевых катализаторов меди, сдвигает температуру начала метанизации в более высокотемпературную область (с 300-320°C до 390-410°C).

При температурах в диапазоне 270-400°C и давлении водорода 0,5-1,5 МПа основными продуктами являются линейные углеводороды ряда C₁₄-C₁₇, которые образуются по схеме:



Варьирование условий процесса и природы модификатора катализатора позволяют получать углеводороды различного состава.

Влияние содержания металлического компонента на свойства катализаторов $Mt/V_2O_3-Al_2O_3$ ($Mt = Pt, Ni$) в процессе гидродеоксигенации растительного масла

Ю.А. Чумаченко*, А.А. Скорплюк, А.В. Лавренов, Т.И. Гуляева, А.Б. Арбузов, К.С. Буяльская, И.В. Муромцев, В.А. Дроздов, Е.Н. Кудря

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

*E-mail: juliana@ihcp.oscsbras.ru

Сокращение запасов углеводородного сырья в сочетании с непрерывным ухудшением экологической ситуации в мире уже давно определили тенденцию к разработке и внедрению в практику процессов производства моторных топлив и ценных химических веществ из возобновляемых источников, прежде всего из растительной биомассы. При этом одним из наиболее перспективных признан процесс получения биодизельного топлива, основанный на полной гидродеоксигенации растительных масел. Формируемая в результате углеводородная смесь выделяется из ряда схожих продуктов преимущественным содержанием алканов $C_{15}-C_{18}$ и отсутствием в составе ароматических углеводородов, соединений серы, азота, тяжелых металлов. В качестве катализаторов гидродеоксигенации ранее активно рассматривались промышленные $Co(Ni)-Mo-S$ системы гидроочистки, которые для своей стабильной работы требуют специального введения в реакционную среду сернистых соединений, что существенно снижает преимущества получения биодизельного топлива. В этой связи актуальной становится разработка несulfидных катализаторов гидродеоксигенации, прежде всего на основе нанесенных металлов VIII группы и углеродных или смешанных оксидных носителей (Сибунит, ZrO_2-CeO_2 и др.). Традиционные системы гидрирования типа $Pt, Pd, Ni/Al_2O_3$ не являются эффективными катализаторами гидродеоксигенации.

В рамках данной работы в качестве катализаторов гидродеоксигенации рассмотрены платину- и никельсодержащие системы различного состава, полученные с применением в качестве носителя боратсодержащего оксида алюминия. Носитель синтезировали путем смешения псевдобемита с раствором ортоборной кислоты с последующим прокаливанием при $550^\circ C$. Закрепление Pt и Ni осуществлялось пропиткой носителя растворами H_2PtCl_6 и $Ni(NO_3)_2$ с последующими стадиями сушки, прокаливания на воздухе и восстановления в токе водорода при $500^\circ C$. Содержание платины в катализаторах варьировалось от 0.1 до 1.0 мас.%, никеля - от 15 до 30 мас.%. в расчете на NiO . Промежуточные и готовые формы катализаторов были исследованы методами термического анализа, РФА, низкотемпературной адсорбции азота, ТПВ- H_2 , ТПД- NH_3 , ИК, ИК CO , ЭСДО. Каталитические испытания проводились на проточной установке в атмосфере водорода при температурах 350 и $400^\circ C$, давлении 4 МПа, массовой скорости подачи сырья 1-5 $час^{-1}$. В качестве сырья использовалось рафинированное подсолнечное масло.

После восстановительной обработки на поверхности алюмоборатного носителя происходит формирование высокодисперсных частиц металлических платины и никеля с одновременным сохранением и их ионных форм (Pt^+ , Pt^{2+} , Ni^{2+}). Это, как можно предполагать, в сочетании с ярко выраженными кислотными свойствами носителя и обеспечивает полную гидродеоксигенацию растительного масла, как за счет протекания реакций декарбонилирования/декарбоксилирования, так и в значительной степени путем восстановления карбоновых кислот, образующихся при распаде молекул триглицеридов, до нормальных алканов, включающего кислотно-контролируемую стадию дегидратации молекул насыщенных спиртов.

Проведение процесса гидродеоксигенации при температуре 400°C сопровождается интенсивным протеканием побочных реакций циклизации, ароматизации и конденсации углеводородных молекул. При этом содержание высокомолекулярных нафтеновых и ароматических углеводородов в жидких продуктах гидродеоксигенации увеличивается с ростом содержания металлов в катализаторах. На никельсодержащих катализаторах кроме того протекают реакции метанирования образующихся оксидов углерода и углеводородов, степень протекания которых также увеличивается с ростом содержания никеля.

Снижение температуры процесса гидродеоксигенации до 350°C позволяет свести к минимуму образование высокомолекулярных продуктов. Катализатор Pt/V₂O₃-Al₂O₃, содержащий 0.5 мас.% платины, обеспечивает полную гидродеоксигенацию подсолнечного масла с выходом жидких продуктов 78.6 мас.%, состоящих из алканов, изоалканов, нафтенов и воды. При этом доля дизельной фракции (конец кипения до 350°C) в органической части жидких продуктов достигает 98 мас.%, в состав которой входят почти исключительно алканы C₁₅-C₁₈ (98.2 мас.%).

Исследование кислотных свойств бифункциональных катализаторов безгалогенного карбонилирования диметилового эфира в метилацетат

А.С. Шалыгин*, А.А. Буднева, Е.А. Паукштис, Г.Г. Волкова

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

*E-mail: shas@catalysis.ru

Твердые суперкислотные катализаторы широко применяются в реакциях изомеризации, карбонилирования, окисления и др. Поскольку направление и скорость реакции зависят от природы, силы и концентрации кислотных центров, для целенаправленного синтеза высокоэффективных катализаторов необходима информация об их кислотности. Для измерения кислотных свойств гетерополикислот применяют ТПД и калориметрию адсорбции аммиака, метод ИКС адсорбированных молекул-зондов и др. Данные, получаемые этими методами, как правило, или не позволяют измерить количество центров (ИКС) или не позволяют разделить Льюисовскую и Бренстедовскую кислотность.

В Институте катализа разработаны методы количественной ИКС в том числе адсорбированного пиридина позволяющие определить концентрацию и силу Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров катализаторов в том числе гетерополикислот [1] использованные в данной работе.

Были исследованы кислые цезиевые соли фосфоровольфрамовой гетерополикислоты состава C_sH_{3-x}PW₁₂O₄₀ (1 ≤ x ≤ 2.5) и катализаторы на основе диоксида циркония (SO₄/ZrO₂, WO_x/ZrO₂), промотированные родием.

Катализаторы в виде таблетки с массой 30-35 мг/см² вакуумировали в ИК-кювете при 250°C в течение часа. Пиридин адсорбировали при 150°C в течение 15 минут. Физически адсорбированный пиридин удаляли вакуумированием при 150°C в течение 30 минут. ИК спектры снимались при комнатной температуре в интервале 600-4000 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ на Фурье спектрометре «Shimadzu» FTIR-8300.

Концентрацию Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) и Льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) катализаторов определяли по уравнению $N=A/\rho A_0$, где A (см⁻¹) наблюдаемое интегральное поглощение полосы 1540 см⁻¹ для БКЦ и 1450 см⁻¹ для ЛКЦ, ρ (г/см²) масса таблетки образца отнесенная к единице сечения светового потока, A₀ (см/моль) молярный интегральный коэффициент поглощения равный 3,0 для БКЦ и 3,5 для ЛКЦ [1].

Силу БКЦ характеризовали сродством к протону PA (кДж моль⁻¹), то есть энергией отрыва протона от поверхности в газовую фазу, определяемую из корреляции PA и свойств водородной связи иона пиридиния с поверхностью: $PA = [\lg(3400-\nu_{NH})]/0,0023 - 51$, где ν_{NH}

(cm^{-1}) измеренное положение полосы поглощения валентного колебания N-H в ионе пиридиния.

Результаты измерения кислотных свойств образцов представлены в табл. 1.

Табл. 1. Кислотные характеристики бифункциональных катализаторов различного состава.

Образцы	$S_{\text{ВЕТ}}$	БКЦ		ЛКЦ
	$\text{m}^2/\text{г}$	$N, \text{ммоль г}^{-1}$	$PA, \text{кДж моль}^{-1}$	$N, \text{ммоль г}^{-1}$
Rh/Cs ₁ H ₂ PW ₁₂ O ₄₀	37	139	1120	25
Rh/Cs _{1.5} H _{1.5} PW ₁₂ O ₄₀	57	128	1120	32
Rh/Cs ₂ HPW ₁₂ O ₄₀	103	118	1150	57
Rh/Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	216	48	1150	63
Rh/SO ₄ /ZrO ₂ (1)	115	38	1160	105
Rh/SO ₄ /ZrO ₂ (2)	127	70	1160	110
Rh/WO _x /ZrO ₂	75	38	1180	37

В работе обсуждается зависимость активности и селективности катализаторов в реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ в метилацетат от природы, силы и концентрации кислотных центров. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что наиболее активны образцы катализаторов, представляющие собой кислые цезиевые соли фосфорвольфрамовой гетерополикислоты определенного состава, содержащие на поверхности БКЦ, концентрация и сила которых максимальны. Образцы бифункциональных катализаторов, на поверхности которых присутствуют преимущественно ЛКЦ, неактивны в данной реакции.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы РФ "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы. Госконтракт № П253.

Литература

1. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия для гетерогенного кислотно-основного катализа // Наука, Новосибирск, 1992

Метод исследования проницаемости полых микросферических мембран

Я.Ю. Ворончихина*, С.Н. Верещагин, А.Г. Аншиц

Институт химии и химической технологии СО РАН, 660049, г. Красноярск, ул. К. Маркса, 42

*E-mail: salvete@yandex.ru

На сегодняшний день активно развивающимся направлением является использование мембранных технологий для процессов газоразделения. В литературных источниках представлено достаточное количество информации, посвященной использованию плоских и цилиндрических мембран [1, 2]. Гораздо меньшее количество работ посвящено использованию полых сферических мембран (синтетических микросфер) и содержимое этих работ сводится к оптимизации рецептур составов для синтеза микросфер с целью обеспечения требуемого уровня проницаемости, а все характеристики процесса диффузии при этом являются расчетными [3].

Для процесса выделения гелия из природного газа недавно предложено использование полых микросферических мембран на основе ценосфер энергетических зол (ЦЭЗ) с селективно проницаемой для легких газов стеклокристаллической стенкой [4]. Однако, оценка эффективности такого разделения затруднена отсутствием документированных

методик оценки диффузионных характеристик и данных по проницаемости ЦЭЗ в отношении различных газов. Однако, в последние годы в зарубежных работах был предложен т. н. “PVT-метод” для исследования механизма диффузии водорода и гелия внутрь синтетических боросиликатных микросфер [5], при этом расчет проницаемости основывается на зависимости давления газа от времени. Недостатками такого метода является необходимость в большом количестве исследуемого материала (необходимый объем $\sim 50 \text{ см}^3$), высокая трудоемкость и длительность эксперимента.

Целью настоящей работы являлась разработка метода количественной оценки диффузионных свойств полых микросферических мембран (МСМ).

Основным принципом разработанного метода является измерение падения давления во времени за счет диффузии газа внутрь частиц при различных температурах в системе с последующим использованием закона состояния идеальных газов.

Для реализации этого метода разработана вакуумная установка, позволяющая в статических условиях за короткое время анализировать небольшое количество образца (навеска ценосфер – 1 г) и состоящая из системы получения вакуума, системы напуска индивидуальных газов, адсорбционной системы и системы преобразования сигналов датчиков, сбора и обработки информации.

Разработан математический аппарат для извлечения: коэффициента проницаемости K , внутреннего объема МСМ, доступного для газа V_c и энергий активации процесса диффузии $E_{\text{акт}}$; а в связи со сложностью определения значений S и d для полых МСМ введены понятия “эффективной” толщины стенки (характеризуют процесс переноса газа внутрь частиц изучаемого образца; расчет производится, исходя из геометрических параметров частиц и кажущейся плотности материала МСМ) и удельной проницаемости $Q_{\text{уд}}$ (количество вещества, поглощенного материалом в единицу времени при перепаде давления, равном единице, на единицу массы [кмоль/(Па·с·г), $\text{м}^3/(\text{Па}\cdot\text{с}\cdot\text{г})$]).

Изучены диффузионно-сорбционные параметры МСМ, показано:

- поведение образцов в реальном процессе диффузии и теоретической модели, построенной на основании математических расчетов, резко различается в силу неоднородности реального образца по размерам частиц, толщинам стенки и химическому составу материала;
- коэффициенты проницаемости отличаются от литературных значений для чистого кварца и стекол близкого состава;
- значения энергии активации полностью согласуются с литературными данными для исследуемых температурных интервалов;
- отклонение величины кажущейся плотности кварцевого стекла (размером 0.5-1.5 мм, навеска 3 г), определенной на вакуумной установке, от справочной на 0.001.

Таким образом, показано, что предложенный метод исследования позволяет в широком интервале температур количественно оценить диффузионно—сорбционные характеристики МСМ.

Литература

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 514 с.;
2. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М.: “Государственное изд-во иностранной литературы”, 1948. 504 с.;
3. Медведев Е.Ф. // Стекло и керамика. 2002. №8. с. 3-6;
4. Верещагин А.С., Долгушев С., Фомин В.М., Верещагин С.Н., Аншиц А.Г. // Технология ТЭК. 2004. №6. с. 89-95;
5. Shelby J.E. A radically new method for hydrogen storage in hollow glass microspheres/ Technical report. 2005.

Разработка вихревых аппаратов для процессов с участием газа, жидкости и твердой фазы

А.В. Трачук^{1,*}, Г.Г. Кувшинов²

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

²Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

*E-mail: trachuk@ngs.ru

Проблема интенсификации процессов тепломассообмена и химических превращений в двух и трехфазных средах является чрезвычайно актуальной для многих технологий. Одним из способов интенсификации взаимодействия многофазных систем является осуществление контакта фаз в центробежном поле. За счет вращения в многофазном слое возникают значительные центробежные силы, что обеспечивает высокую дисперсность и устойчивость многофазной системы, большие удельные поверхности контакта и относительные скорости фаз.

Поле центробежных сил можно создавать различными способами, например, за счет вращения корпуса аппарата. Обычно в литературе аппараты такого типа называют роторными. Так же центробежное поле можно организовать за счет закрутки потока относительно стенок аппарата. Аппараты такого типа в литературе называют вихревыми. Вихревые аппараты имеют простую и более надежную конструкцию.

Анализ рассмотренных подходов к обобщению экспериментальных данных позволяет предполагать, что для вихревых аппаратов с многофазным слоем, можно применять предложенные в литературе математические модели и результаты исследований, полученные для обычных многофазных систем в поле тяжести, подставляя в соответствующие уравнения вместо гравитационного ускорения центробежное. Для использования этой гипотезы необходимо знать величину скорости вращения многофазного слоя и распределение скорости по радиусу в зависимости от геометрии вихревого аппарата, расходов газа и жидкости.

Для трехфазного суспензионного слоя газ/жидкость/твердое вещество при объемной концентрации твердых частиц в суспензии до 25 % в случае достаточно мелких частиц (до 0.3 мм) полагали, что твердая фаза достаточно равномерно распределена в суспензии. Смесь твердых частиц и жидкой фазы считали квазигомогенной жидкостью, обладающей эффективной плотностью суспензии, через которую барботируется газ. Установлено, что скорость вращения и перепад давления в вихревом аппарате можно рассчитывать по известным уравнениям для газожидкостного слоя, в которых вместо плотности жидкости использовать эффективную плотность суспензии.

Для трехфазного зернистого слоя, экспериментальные данные удалось обобщить, в приближении двухфазной системы. При обработке данных считалось, что через зернистый слой фильтруется газожидкостная эмульсия с эффективной плотностью. На основе закона сохранения момента импульса, предложено уравнение для расчета скорости вращения зернистого слоя в вихревом аппарате, которое с точностью не хуже $\pm 15\%$ качественно и количественно описывает экспериментальные данные.

Рассмотрены вихревые аппараты с твердой фазой в виде объемной насадки (рис. 1). Вращение объемной насадки обеспечивается за счет тангенциального ввода потоков в вихревом аппарате. Полностью исключить контакта объемной насадки и поверхностей вихревого аппарата, изображенного на рис. 2, можно, если объемную насадку жестко соединить со специальным валом 9, установленным соосно с завихрителем на подшипниках.



Рис. 1. Объемная проволочная насадка.

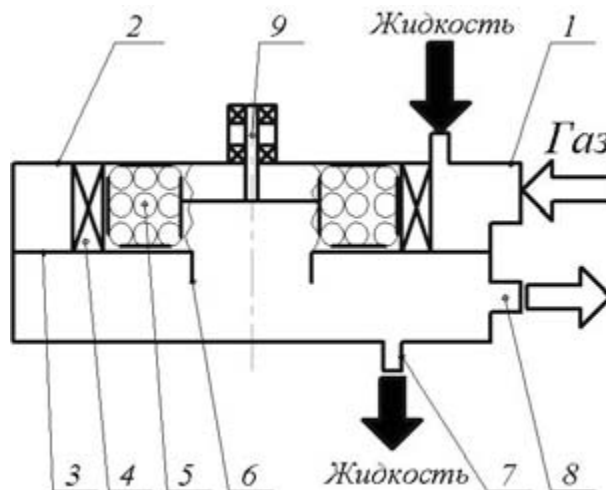


Рис. 2. Схема вихревого аппарата с объемной насадкой.

Исследования показали, что для малообъемной проволочной насадки структура трехфазного слоя подобна структуре пенно-вихревого слоя. Основное отличие здесь состоит в том, что трехфазный слой движется с постоянной угловой скоростью. На основе баланса момента импульса получены уравнения для расчета скорости вращения трехфазного слоя и перепада давления в вихревом аппарате с малообъемной насадкой.

Результаты работы могут быть использованы для расчета и проектирования многофазных вихревых аппаратов нового типа, характеризующихся высокой интенсивностью, малыми габаритами и металлоемкостью.

Исследование влияния кислотно-основных свойств добавок к катализатору крекинга на содержание серы в жидких продуктах

О.В. Потапенко, В.П. Доронин*, Т.П. Сорокина, Т.И. Гуляева, Г.Г. Савельева

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

*E-mail: doronin@ihcp.oscsbras.ru

На современных НПЗ, производящих большие объёмы бензина, на долю каталитического крекинга приходится около 40 % всего бензинового фонда и более 90 % серы в товарном бензине. Для снижения содержания серы, в первую очередь, требуется её удаление либо из сырья для крекинга или из его продуктов, либо непосредственно в процессе каталитического крекинга.

Известно множество методов снижения содержания серы в бензине каталитического крекинга. К ним относятся гидроочистка, селективная адсорбция сернистых соединений на твердых адсорбентах, различные мембранные технологии и другие. Новый быстроразвивающийся метод, заключается в создании специальных добавок к катализаторам крекинга, селективно активных в отношении сераорганических соединений. Такие добавки используются непосредственно в установке каталитического крекинга и не требуют больших капитальных затрат.

В сырье и продуктах каталитического крекинга серосодержащие соединения представлены *неароматическими*: меркаптанами R-SH, сульфидами R-S-R, дисульфидами и политиоэфирами R-S...S-R, тетрагидротиофеном C₄H₈S и его алкилпроизводными; *ароматическими*: тиофеном C₄H₄S, бициклическими и полициклическими соединениями, содержащими тиофеновые структуры (бензотиофены, дибензотиофены).

Из литературных данных известно, что наиболее труднокрекируемыми являются ароматические серосодержащие соединения, имеющие в своей структуре тиофеновое

кольцо. Для крекинга меркаптановой и сульфидной серы достаточно кислотных центров катализатора крекинга без использования дополнительных методов обессеривания.

Существует предположение, что добавки к катализатору крекинга для снижения содержания серы в бензиновой фракции должны обладать как кислотными льюисовскими, так и основными центрами.

Изученные в работе добавки условно можно разделить на три группы: I группа – кислотный компонент на инертном носителе (оксиды цинка, циркония, церия, меди и хрома); II группа – основной компонент на инертном носителе (оксиды кальция, магния, алюминия). В качестве инертного носителя выбран оксид кремния, не обладающий ярко выраженными каталитическими свойствами в условиях процесса крекинга. Третья группа добавок приготовлена на основе смешанных оксидов магния и алюминия, полученных из Mg, Al-гидротальцитов с различными мольными соотношениями Mg и Al. Таким образом, в образцах третьей группы добавок присутствуют как кислотные, так и основные центры.

Для исследования влияния кислотно-основных свойств добавок на содержание серы в жидких продуктах крекинга (в т. ч. бензиновой фракции н.к. – 200°C) были приготовлены модельные каталитические системы, состоящие из равновесного катализатора крекинга «ЛЮКС» и синтезированной добавки в количестве 10 % от массы катализатора.

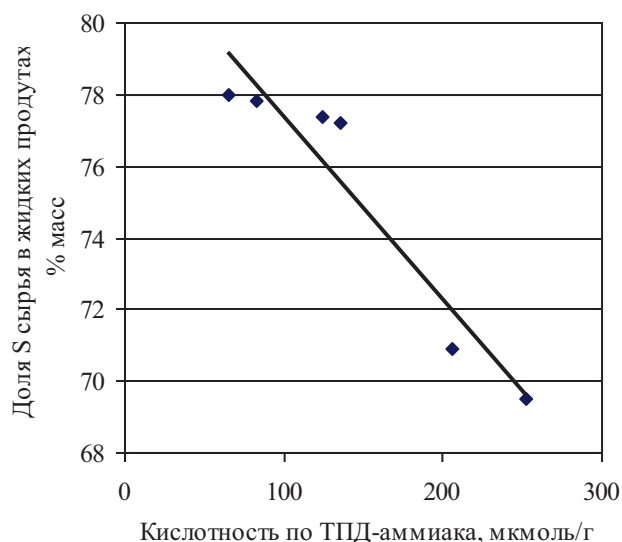


Рис. 1. Влияние кислотности добавки на содержание серы в жидких продуктах крекинга.

Для первой группы добавок установлено, что увеличение общей кислотности, изученное методом термопрограммируемой десорбции аммиака, способствует меньшему остаточному содержанию серы в жидких продуктах крекинга (см. Рис. 1).

На основании данных адсорбции углекислого газа на добавках второй группы определены значения константы Генри, характеризующей силу основных центров добавок. Методом твердофазного титрования образцов в неводной среде найдены значения концентрации основных центров. Результаты каталитических испытаний добавок второй группы свидетельствуют о негативном влиянии увеличения как силы, так и концентрации основных центров на снижение содержания серы в жидких продуктах.

Наличие как кислотных, так и основных центров в структуре смешанного магний-алюминиевого оксида, имеющего структуру шпинели, способствует большим степеням сераочистки в сравнении с образцами добавок, обладающими только кислотными или только основными центрами.

Разработка единого критерия оценки эффективности Pt-катализаторов дегидрирования высших n-парафинов

Р.В. Романовский*, Е.Н. Ивашкина

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

*E-mail: ravix@sibmail.com

Процесс дегидрирования высших n-парафинов является главным звеном производства синтетических моющих средств. В период эксплуатации катализатора происходит его дезактивация из-за старения, коксообразования и отравления. Реализация потенциала катализаторов зависит от гидродинамических режимов в реакторе и технологических условий. При этом фактическая (текущая) и равновесная (оптимальная) активность катализаторов для различных промышленных катализаторов изменяются в широком интервале.

Отклонение текущей активности от оптимальной должно являться определяющим при оценке эффективности использования катализаторов при практической реализации их потенциала. Определение оптимальных технологических параметров для повышения конверсии n-парафинов в реакторах возможно на основе разработанного единого критерия оценки состояния катализаторов дегидрирования высших парафинов в период эксплуатации. Это позволит прогнозировать реальные сроки службы катализаторов в зависимости от технологических режимов и состава перерабатываемого сырья. Выполненные авторами методом математического моделирования исследования в этом направлении подтвердили существование оптимальной области протекания реакций саморегенерации на Pt-центрах. В условии термодинамического равновесия наблюдается равенство скоростей полимеризации и гидрирования промежуточных продуктов уплотнения. Таким образом, снижение удельной поверхности вследствие коксообразования обратимо, так как катализатор работает при повышенных температурах в водородсодержащей среде.

Так как сырье процесса дегидрирования состоит из различных парафинов (ряд n-парафинов C₉–C₁₄), можно получать продукт с заданными характеристиками при разных технологических параметрах. Это связано с тем, что указанные парафины обладают различной реакционной способностью в реакции дегидрирования а состав сырья дегидрирования постоянно изменяется. Это значит, например, что заданный уровень выхода целевого продукта – моноолефинов – можно получить при разных температурах. Данный факт и позволяет поставить задачу поиска оптимального режима, в котором при сохранении заданного выхода целевого продукта можно снижать температуру и, как следствие, содержание коксогенных структур на катализаторе дегидрирования.

На основе вышеуказанных фактов проведены соответствующие вычисления и построены графические зависимости для динамики дегидрирования на различных катализаторах в различных режимах. Результаты их анализа позволяют не только сравнивать эффективность различных катализаторов дегидрирования между собой, но и оценивать отклонение активности катализатора в цикле от оптимальной и предлагать пути повышения активности.

Таким образом, критерием оценки эффективности катализаторов дегидрирования является динамика коксообразования, выхода побочных продуктов и подъема температуры при заданном выходе целевого продукта.

Математическое моделирование процесса дегидрирования высших n-парафинов на платиновом катализаторе позволяет оценивать отклонение активности катализатора от оптимальной и сравнивать работу различных катализаторов между собой. Работа катализатора в оптимальном режиме позволяет вести процесс таким образом, что коксогенные структуры образуются менее интенсивно, что ведет к увеличению продолжительности цикла работы и к уменьшению частоты перезагрузки катализатора. Благодаря этому существенно снижаются затраты на покупку катализатора при том же выходе целевого продукта.

Разработка математической модели процесса растворения в аппарате роторно-пульсационного типа

А.А. Кухленко, Д.Б. Иванова, М.С. Василишин

Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, 659322, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1

E-mail: admin@ipcet.ru

Интенсификация процесса растворения и разработка соответствующей технологической аппаратуры неразрывно связаны с поиском новых принципов подвода энергии к обрабатываемой среде. Она определяется прежде всего возможностью увеличения удельной межфазной поверхности за счет измельчения твердой фазы и одновременного повышения коэффициента переноса вследствие улучшения условий отвода вещества от поверхности в раствор. Такие условия в оптимальном сочетании могут быть реализованы в аппаратуре роторно-пульсационного типа (РПА).

Целью работы является разработка математической модели растворения, позволяющей определять кинетику процесса растворения твердой фазы в РПА.

Для растворения в условиях интенсивного перемешивания и высокоскоростных движениях фаз относительно друг друга справедливо выражение по расчету коэффициента массоотдачи [1]:

$$\beta = 0,267(\varepsilon V)^{0,25} Sc^{-0,75},$$

где ε – величина диссипируемой в аппарате мощности; V – объем жидкости; $Sc = \frac{\mu}{\rho_{ж} D}$ – критерий Шмидта; μ – динамическая вязкость жидкости; $\rho_{ж}$ – плотность жидкости; D – коэффициент диффузии.

Для рассматриваемого случая движущая сила процесса $C_{нас} - C_1$ является переменной, а исходная система растворяемых однородных частиц полидисперсна и имеет некоторое массовое распределение $\Psi(l_0)$ по размеру. Примем, что функция $\Psi(l_0)$ нормирована, т.е.

удовлетворяет условию $\int_0^{l_{max}} \Psi(l_0) dl_0 = 1$. К моменту времени t размер всех частиц уменьшится

на величину $\Delta = l_0 - l$. При этом частицы, размер которых меньше Δ , исчезнут, а масса частиц с размерами больше Δ уменьшится в соотношении:

$$\left(\frac{l_0 - \Delta}{l_0} \right)^3. \quad (1)$$

Здесь l_0 – начальный размер частиц; l – текущий размер частиц.

Для определения функции распределения частиц по размеру в момент времени t умножим каждую ординату кривой $\Psi(l_0)$ на выражение (1). Тогда, с уменьшением всех частиц на величину Δ получим:

$$y = \int_{\Delta}^{l_{max}} \left(\frac{l_0 - \Delta}{l_0} \right)^3 \Psi(l_0) dl_0, \quad (2)$$

где $y = M/M_0$; M и M_0 – текущее и начальное значение массы растворяемого вещества; l_{max} – максимальный размер частиц твердой фазы в исходном распределении.

Выражение (2) является характеристической функцией, так как оно полностью определяется первоначальным распределением частиц по их размерам.

В то же время уравнение материального баланса запишется в виде:

$$C_1 = C_{нас} + k(1 - y),$$

где $k = \frac{M_0}{V}$; C_1 – текущая значение концентрации растворяемого вещества в жидкости; $C_{нас}$ – концентрация насыщения.

Тогда уравнение кинетики растворения запишется в виде:

$$\frac{d\Delta}{dt} = \frac{\chi\beta}{\rho_T} [C_{нас} - C_0 - k(1-y)] \quad (3)$$

Здесь χ – приведенный коэффициент формы; ρ_T – плотность твердой фазы; C_0 – начальная концентрация твердой фазы жидкости.

Для нахождения функции $y(t)$ необходимо вычислить характеристическую функцию $y(\Delta)$ из выражения (2) при задаваемом значении Δ и проинтегрировать уравнение кинетики

(3), которое с помощью безразмерных величин $\tau = \chi \frac{C_{нас} \beta t}{\rho_T l_{cp}}$; $x = \frac{\Delta}{l_{cp}}$; $k^* = \frac{k}{C_{нас}}$ может быть

преобразовано к виду $\frac{dx}{dt} = 1 - k^*(1-y)$, откуда $\tau = \int \frac{dx}{1 - k^*(1-y)}$.

Разработанная модель рассмотрена в условиях отсутствия механического измельчения частиц твердой фазы. При учете этого фактора модель также позволяет определять кинетику растворения, однако в этом случае необходимо внести поправки в определение зависимости (2).

Литература

1. XuMuk.ru [Электронный ресурс]: XuMuk.ru – РАСТВОРЕНИЕ – Электронная энциклопедия – Электрон. дан. – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2/3820.html> – Загл. с экрана.

Кинетические закономерности и молекулярномассовое распределение продуктов олигомеризации этилена на катализаторе NiO/B₂O₃-Al₂O₃

Е.А. Булучевский^{1,2,*}, А.В. Лавренов¹

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

*E-mail: bulu@ihcp.oscsbras.ru

Кинетика олигомеризации этилена в газовой фазе на катализаторе NiO/B₂O₃-Al₂O₃, с содержанием оксида никеля 10 мас.% исследована проточным интегральным методом при давлении 2.0 МПа в интервале температур 100-200°C и массовых скоростей подачи сырья 0.5-4 ч⁻¹ с использованием в качестве сырья смесь 30 мас.% этилена с метаном.

Показано (рис. 1), что в рамках модели реактора идеального вытеснения кинетика процесса описывается уравнением первого порядка (1).

$$\tau = - \int_0^X \frac{1}{r} dX = - \frac{1}{k} \ln(1-X) \quad (1)$$

где $\tau = V_p/v$ – время контакта, с; V_p – объем слоя катализатора, м³; v – объемная скорость подачи сырьевой смеси, м³/с; k – константа скорости олигомеризации, с⁻¹; X – степень превращения.

Определены значения предэкспоненциального множителя и энергии активации для Аррениусовской зависимости скорости реакции от температуры. Они составили $k_0 = 66.6 \text{ с}^{-1}$ и $E_a = 14.2 \text{ кДж/моль}$ соответственно. При этом значение энергии активации остается

одинаковым для свежего, и для частично дезактивированного катализатора. Такой характер дезактивации указывает на однородность активных центров катализатора.

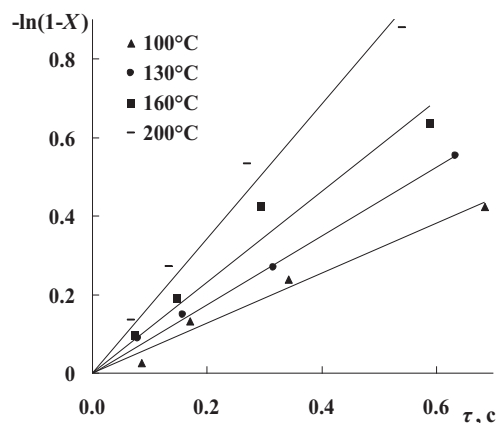


Рис. 1. Зависимость $-\ln(1-X)=f(\tau)$ для определения константы скорости олигомеризации, демонстрирующая первый порядок по этилену.

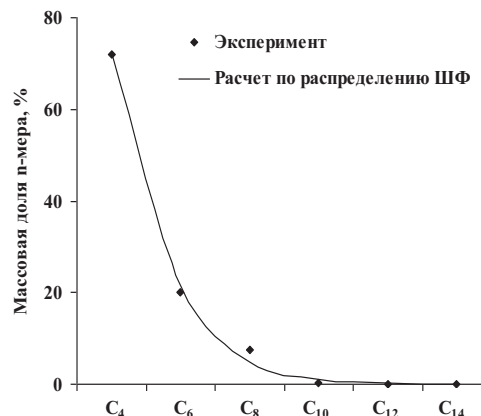


Рис. 2. Экспериментальное и расчетное ММР продуктов олигомеризации этилена.

Групповой состав продуктов олигомеризации в исследуемом интервале условий процесса остается постоянным и практически не зависит от температуры и степени превращения этилена. Доля $C_4=$ в продуктах в среднем составляет 72 мас.%; $C_6=$ 20 мас.%; $C_8=$ 7,5 %; $C_{10}=$ 0,5 %; образования C_{12+} углеводородов не наблюдается. Показано (рис. 2), что молекулярно массовое (ММР) распределение продуктов соответствует распределению Шульца-Флори (2) с параметром распределения $\alpha = 0.15-0.19$. Это позволяет заключить, что олигомеризация этилена в газовой фазе на никелевых центрах катализатора $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$ является цепным полимеризационным процессом.

$$\lg(\omega_n/n) = n \lg \alpha + \lg((1-\alpha)^2/\alpha) \quad (2)$$

где n – степень полимеризации; W_n – массовая доля n-мера; $\alpha=k_p/(k_p+k_o)$ – параметр распределения; k_p и k_o – константы скорости роста и обрыва цепи.

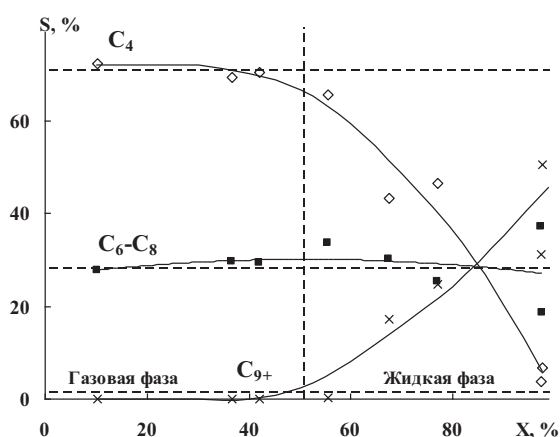


Рис. 3. Зависимость состава продуктов олигомеризации от степени превращения этилена (прямые линии – расчет по уравнению ШФ).

Исследование влияния условий процесса на состав продуктов олигомеризации показало, что ММР продуктов олигомеризации подчиняется распределению Шульца-Флори для таких условий в которых продукты реакции находятся в газовой фазе. В условиях, при которых происходит конденсация углеводородов C_{6+} в ходе процесса, состав продуктов зависит от степени превращения этилена и не соответствует распределению ШФ (рис. 3.). Образование жидкой фазы в порах катализатора с одной стороны приводит к значительному росту концентрации углеводородов C_{4+} вблизи активной поверхности, а с другой стороны к диффузионному торможению реакции олигомеризации этилена. В таких условиях скорость

олигомеризации этилена снижается, а скорость вторичных поликонденсационных превращений алкенов C_4+ на кислотных центрах боратсодержащего оксида алюминия напротив, существенно возрастает, что в свою очередь приводит к утяжелению продуктов олигомеризации с ростом степени превращения этилена.

Таким образом, показано, что варьирование условий процесса олигомеризации этилена на катализаторе позволяет получать продукты заданного состава. Проведение процесса в газовой фазе при низких степенях превращения этилена обеспечивает преимущественное образование продуктов (C_4-C_8), а перевод процесса в жидкую фазу позволяет увеличивать выход углеводородов C_9+ .

Влияние условий проведения процесса на образование целевых продуктов в процессах традиционного и глубокого каталитического крекинга

П.В. Липин^{*}, В.П. Доронин

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

**E-mail: lipin@ihcp.oscsbras.ru*

На сегодняшний день различными фирмами, специализирующимися на создании процессов нефтепереработки, разрабатываются различные модификации каталитического крекинга с целью увеличения выхода легких олефинов [1], которые являются базовым сырьем для процессов нефтехимии. Интерес разработчиков вызван общемировыми тенденциями интеграции нефтеперерабатывающей отрасли с нефтехимическим комплексом. Интегральная стоимость нефтехимической продукции в 8-9 раз превышает стоимость сырой нефти [2], а это в свою очередь резко повышает рентабельность нефтепереработки.

Среди существующих разновидностей каталитического крекинга глубокий каталитический крекинг представляет собой наиболее экономически выгодный процесс получения легких олефинов из разнообразного углеводородного сырья [3]. Отличительной чертой данного процесса является более жесткие технологические условия по сравнению с традиционным крекингом [4]. Кроме того, введение в состав катализатора глубоко каталитического крекинга цеолита типа ZSM-5 позволяет осуществлять вторичный крекинг бензиновой фракции, при низкой активности в реакции перераспределения водорода тем самым, способствуя, образованию легких олефинов.

Основными параметрами, влияющими на жесткость процесса каталитического крекинга, являются температура и соотношение катализатор : сырье. Варьируя данные параметры можно добиться увеличения выхода непредельных углеводородов C_2-C_4 .

Целью данной работы является сравнение влияния реакционных условий на образование основных продуктов крекинга для катализатора глубокого каталитического крекинга и катализатора традиционного каталитического крекинга.

В работе использовались биеоцитный катализатор глубокого каталитического крекинга и промышленный катализатор серии ЛЮКС. В качестве сырья использовался вакуумный газойль.

Каталитические испытания проводились на лабораторной установке проточного типа МАК-2М, соответствующей стандарту ASTM D 3907-03, с неподвижным слоем катализатора. Реакторная система продувалась азотом с расходом 30 мл/мин. Катализатор загружался в количестве 5 г. Углеводородное сырье дозировалось в течение 30 с. Испытания проводились при трех температурах: 520, 540 и 560°C, а соотношение катализатор : сырье варьировалось в диапазоне от 3.0 до 9.0.

В ходе работы было установлено, что для того, чтобы степень превращения вакуумного газойля на биеоцитном катализаторе достигала значений, сопоставимых с уровнем современного промышленного катализатора необходимо, чтобы процесс глубокого

каталитического крекинга проводился при высоких температурах и соотношениях катализатор : сырье.

Данные каталитических испытаний показали, что суммарный выход пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций существенно повышается с ужесточением условий проведения процесса. При чем увеличение соотношения катализатор : сырье оказывает более сильный эффект на выход ППФ и ББФ по сравнению с температурой. Значения суммарного выхода ППФ и ББФ для бицеолитного катализатора может достигать 42.0-44.0 мас.% против 29.0-30.0 мас.% для промышленного катализатора серии ЛЮКС.

При увеличении температуры, независимо от типа катализатора, наблюдается повышение образования легких олефинов C_2-C_4 . При этом для бицеолитного катализатора изменение соотношения катализатор : сырье только от 3,0 до 5,0 приводит к существенному увеличению выхода легких олефинов. В случае же промышленного катализатора повышение соотношения напротив способствует снижению выхода непредельных углеводородов C_2-C_4 .

При этом было установлено, что на выход бензина, независимо от типа катализатора, температура оказывает более сильный эффект по сравнению с соотношением катализатор : сырье. Принимая во внимание действие данных параметров на суммарный выход ППФ и ББФ, а также на образование легких олефинов можно сделать вывод, что наиболее эффективным способом минимизировать потери бензина с одновременным увеличением выхода олефинов C_2-C_4 является повышение соотношения катализатор : сырье. Кроме того, выход бензина при одинаковых условиях для промышленного катализатора выше по сравнению с бицеолитным катализатором, что объясняется разными составами активного компонента катализаторов.

Литература

1. Maadhah A., Fujiyama Y., Redhwi H., Abul-Hamayel M., Aitani A., Saeed M., and Dean C. *The Arabian Journal for Science and Engineering* 2008, v.33, №1B, p.17-28;
2. Дуплякин В.К. *Российский химический журнал* 2007, т.LI, № 4, с.11-22;
3. Fu A., Hunt D., Bonilla J.A., Batachari A. *Oil & Gas Journal*, 1998, v.96, №2, p.49-52;
4. Дхариа Д., Летч У., Ким Х., Мак-Кью Д., Чэпин Л. *Нефтегазовые технологии* 2004, №5, с. 64-70.

Экспериментальное исследование очистки нитрозных газов в роторном абсорбере

С.О. Резниченко, М.А. Ратасеп

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
190013, Санкт-Петербург, Московский пр-т, 26

E-mail: cbeta.p@mail.ru

Реакции в гетерогенных системах газ – жидкость применяются с целью удаления нежелательных веществ из газов. При очистке отходящих газов раствором карбамида образуется такая система.

На кафедре МАХП СПбГТИ (ТУ) разработан аппарат, обладающий:

- простой конструкцией контактных элементов и их хорошей омываемостью жидкостью;
- малым временем пребывания фаз в контактном элементе в незначительных рабочих объемах;
- небольшими габаритами;
- малым гидростатическим сопротивлением;
- компоновкой элементов насадки в виде единого блока.

Для подтверждения эффективности аппарата на заводе катализаторов ОАО «АЗКиОС» была создана экспериментальная установка, схема которой приведена на рис. 1.

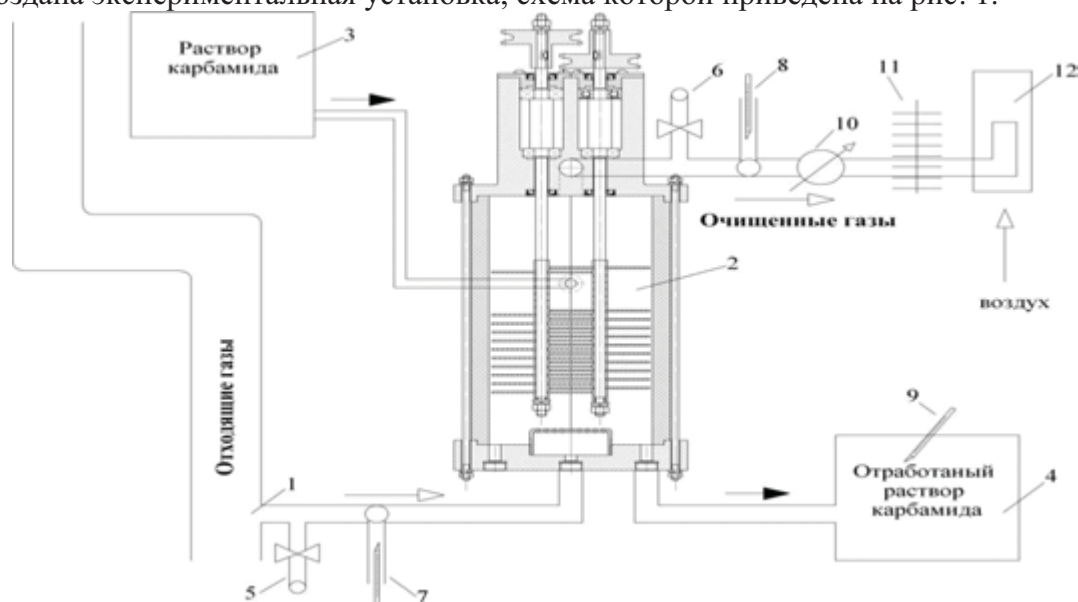


Рис. 1. Технологическая схема процесса очистки

- (1 – выходное отверстие отходящих газов; 2 – ротаторный аппарат;
3, 4 - емкости с раствором карбамида; 5, 6 – проботборники газа;
7, 8, 9 – термометры; 10 – газовые часы; 11 – ротаметр; 12 – инжектор).

Результаты исследования показали, что степень очистки отходящих газов удовлетворяют санитарным нормам и подтвердили эффективность аппарата.

Изучение гетерогенно-каталитической реакции газофазного нитрования ароматических соединений

А.П. Коскин*, А.А. Ведягин, И.В. Мишаков, А.С. Носков

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

*E-mail: ktony@ngs.ru

Существующие промышленные методы нитрования ароматических соединений осуществляются в жидкой фазе и основаны на использовании кислотных смесей (смесь азотной и серной кислоты). Серная кислота, как реагент, не расходуется в реакции нитрования, однако дезактивируется реакционной водой и нуждается в стадии регенерации, что требует значительных энергетических затрат и сопряжено с проблемами охраны окружающей среды. Решением проблемы может быть замена серной кислоты на гетерогенный кислотный катализатор и перевод процесса в газовую фазу. Однако до настоящего времени, несмотря на значительные усилия, эта задача не решена. Среди наиболее перспективных методов приготовления эффективных каталитических систем следует отметить модифицирование поверхности твердо-кислотных катализаторов жидкой кислотой. В 2002 году в работе [1] был обнаружен эффект существенного повышения активности при совместном нанесении фосфорвольфрамовой гетерополиокислоты и серной кислоты на SiO_2 , также в работе [2] при исследовании процесса нитрования толуола был обнаружен положительный эффект добавления к твердокислотному цеолитному катализатору фосфорной кислоты. Это указывает на необходимость систематического изучения систем носитель/жидкая фаза («твердая кислота/жидкая кислота») в качестве катализаторов газофазного нитрования ароматических соединений.

В ходе работы, создана реакционная установка для проведения реакции газофазного нитрования ароматических соединений. Подобрана методика реакции нитрования бензола на

гетерогенных кислотных катализаторах, с использованием, в качестве нитрующего агента азеотропной смеси азотная кислота-вода, а также методика анализа состава реакционной смеси. В докладе будет рассмотрено влияние компонентов и метода приготовления каталитических систем «твердая кислота/жидкая кислота» на их активность и стабильность в реакции газофазного нитрования.

Литература

1. Zhou Peng et al. Chinese Chem. Letters, 2002, vol.13, №10, pp.1013-1016.
2. R.J.Kalbasi, M.Ghiaci, A.R.Massah. Appl. Cat., A, 2009, vol.353, pp.1-8.

Создание объединенной моделирующей системы для расчета стадий получения линейных алкилбензолов с рециркуляцией сырья

И.М. Долганов*, И.О. Шнидорова, Е.Н. Ивашкина

Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 30

*E-mail: Dolganovim@sibmail.com

Линейные алкилбензосульфаты (ЛАБС) являются ценным сырьем для производства синтетических моющих средств (СМС). Алкилбензосульфаты являются анионными ПАВ и обладают хорошими моющими способностями по отношению к различным типам загрязнений, что позволяет им удерживать лидирующие позиции среди остальных СМС.

Эффективным методом исследования процесса получения ЛАБ является метод математического моделирования, который позволяет рассмотреть различные технологические схемы и выбрать наиболее оптимальные.

Одним из самых распространенных усовершенствований производства является организация рециркуляции непрореагировавшего сырья. Как известно, введение рециркуляции сырья на химическом производстве увеличивает степень превращения, а, следовательно, и увеличение выхода целевого продукта. Однако производить операции по подбору оптимального соотношения рециркуляции между отводящимся и общим потоками на работающей установке невозможно. В этом случае на помощь технологическому персоналу приходит математическая модель процесса.

Таким образом, целью проекта стало создание объединенной компьютерной моделирующей системы, включающей в себя возможность расчета:

- 1) основных стадий производства линейных алкилбензолов;
- 2) различных вариантов реконструкции химико-технологической системы, в том числе и замкнутых, т.е. содержащих рецикл сырья.

В ходе работы были проведены исследования влияния соотношения рециркуляции (φ) на параметры технологической цепочки процесса получения линейных алкилбензолов, в результате которых выяснилось, что целесообразно применять рециркуляцию после реактора гидрирования при однореакторной схеме эксплуатации установки с соотношением рециркуляции, равном 0.3. При этом выход моноолефинов составит 0.17 т./т.сырья (при $\varphi=0$, выход равен 0.12 т./т.сырья, увеличение на 42 %), а диолефинов 1.2 кг/т.сырья (при $\varphi=0$, выход равен 1 кг/т.сырья, увеличение на 20 %) (рис. 1-2).

Кроме того, можно использовать двухреакторную схему с рециклом после дегидрирования с параллельным подключением реакторов дегидрирования с соотношением рециркуляции, также равным 0.3. В данном случае наблюдается наилучшее соотношение между увеличением выхода моноолефинов и диолефинов. Выход моноолефинов растет от 0.12 до 0.18 т./т.сырья (на 50 %), а выход диолефинов – от 4.5 до 6.1 кг/т.сырья (на 36 %) (рис. 3-4).

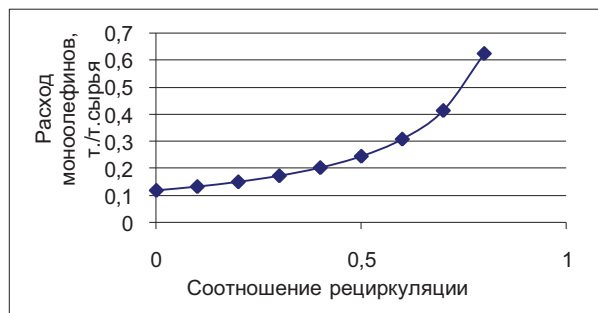


Рис. 1. График зависимости расхода целевого продукта моноолефина от соотношения рециркуляции.

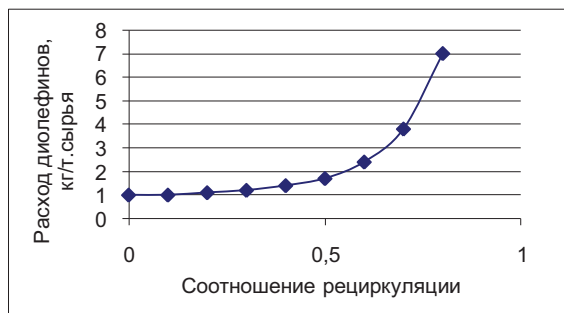


Рис. 2. График зависимости расхода побочного продукта диолефина от соотношения рециркуляции.

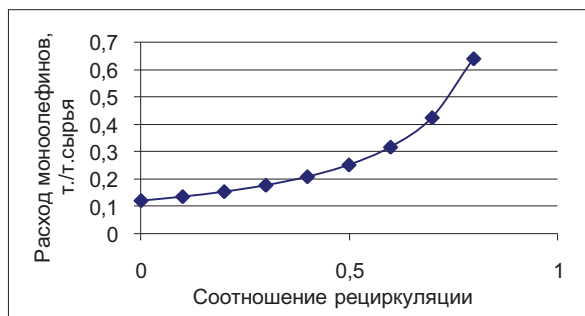


Рис. 3. График зависимости расхода целевого продукта моноолефина от соотношения рециркуляции.

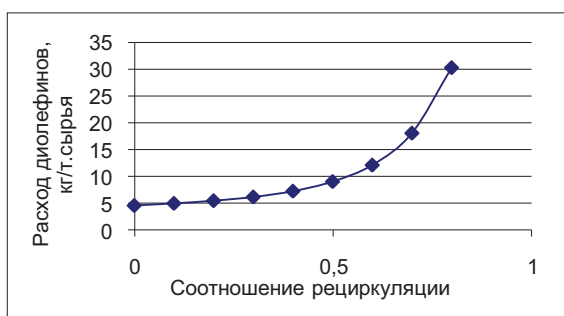


Рис. 4. График зависимости расхода побочного продукта моноолефина от соотношения рециркуляции.

Разрабатываемая модель и создаваемые на ее основе программы найдут свое применение в качестве тренажеров и экспертных систем для инженерно-технического персонала завода.

Программный продукт (КМС) позволит рассчитывать характеристики текущего процесса, которые не могут быть определены с помощью лабораторных анализов или по текущим показаниям приборов. Также с помощью моделирующей программы можно прогнозировать результаты изменения технологического режима и реконструкции действующей установки.

По результатам работы были получены свидетельства о государственной регистрации компьютерной программы.

Исследование осаждения дисперсного углерода из аэрозольного потока в слое углеродных гранул

К.И. Дмитриев, В.М. Шопин*

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

*E-mail shopin@ihcp.oscsbras.ru

В настоящее время по-прежнему актуальна проблема, связанная с эффективным выделением из аэрозольных потоков ценных целевых продуктов одним из направлений её решения является разработка процесса осаждения аэрозольных потоков в фильтрах со слоем гранул. В литературе известны научно-исследовательские работы по данной тематике российских [1] и зарубежных [2] авторов. Основными преимуществами данной технологии являются высокая надёжность процесса осаждения аэрозоля по сравнению с рукавными фильтрами, низкое аэродинамическое сопротивление, дешёвый фильтрующий материал. Эффективность процесса осаждения аэрозолей высокоструктурных электропроводных марок дисперсного углерода в фильтрах со слоем гранул выше, чем в рукавных фильтрах.

Исследования закономерностей эффективного осаждения аэрозоля дисперсного углерода (НДУ) в слое гранул проводили на лабораторной установке. Был использован слой углеродных гранул оптимальный по показателям аэродинамического сопротивления и эффективности процесса, со следующими характеристиками: насыпная плотность: 400 г/дм³, грансостав: 0.7-1.0 мм, высота: 200 мм и объём: 6 дм³. В качестве объектов исследований были выбраны три образца НДУ, которые различались по физико-химическим и морфологическим свойствам.

Табл. 1. Сравнительная характеристика объектов исследования.

Номер образца	Дисперсный углерод (НДУ)	Структурность по абсорбции ДБФ, см ³ /100г	Насыпная плотность, г/дм ³	Медианный размер агрегатов, мкм
1	T900	30	335	2.3
2	П514	101	61	9.0
3	П267Э	180	30	5.0

Аэрозоль получали в эжекторе распылением порошка сжатым воздухом. Медианный размер агрегатов аэрозолей оценивали ротационным анализатором дисперсности. С целью определения проникающей способности пыли в фильтрующую среду, по высоте слоя углеродных гранул расположены импульсные трубки, соединенные с U-образными манометрами. Увеличение перепада давления на манометре свидетельствует о проникновении осаждённой пыли на соответствующую высоту слоя гранул. Концентрацию дисперсного углерода на выходе из слоя определяли методом внешней фильтрации на фильтрах АФА.

На рис.1 представлена динамика изменения аэродинамического сопротивления по высоте углеродного слоя при осаждении НДУ Т900 и П267Э. Из зависимостей видно, что при осаждении НДУ Т900 основная часть дисперсных частиц концентрируется на лобовой поверхности гранул при этом, не проникая в объём слоя, и процесс согласуется с теоретической моделью фильтрации - «с отложением осадка на поверхности слоя». В случае НДУ П267Э дисперсные частицы осаждаются непосредственно в объёме слоя согласно закономерностям фильтрации - «с постепенным закупориванием пор».

Результаты исследований, проведённых на лабораторной установке, представлены в табл. 2.

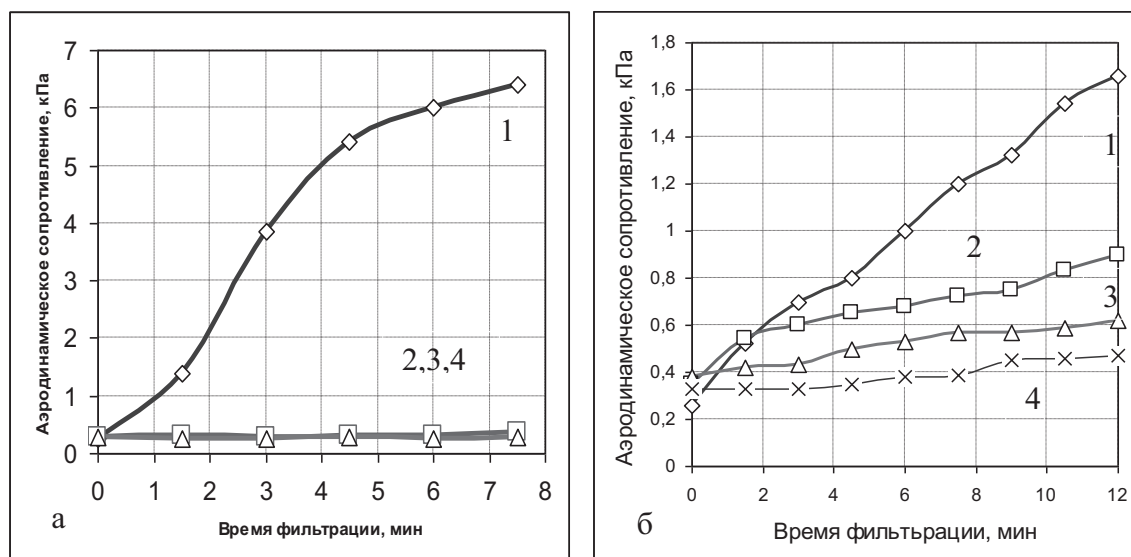


Рис.1. Изменение аэродинамического сопротивления по высоте слоя:
а – дисперсный углерод П514, б – НДУ П267Э; 1-5 мм, 2 – 70 мм, 3 – 130 мм, 4 – 170 мм.

Табл. 2. Результаты исследований, проведённых на лабораторной установке.

№ образ-ца	Дисперсный углерод (НДУ)	Скорость фронта пыли, $\times 10^4$ м/с	Пылеёмкость рассчитанная на слой $V=6$ дм ³ , г	Концентрация на выходе из слоя, г/м ³	Эффективность, %
1	T900	-	57.2	0.025	99.76
2	P514	-	21.0	0.030	99.07
3	P267Э	2,2	11.0	0.378	91.10

Результаты исследования осаждения аэрозоля в лабораторной установке согласуются с результатами, полученными в опытно-промышленной установке зернистого фильтра в процессе получения НДУ P514 и P267Э. Эффективность осаждения НДУ составила соответственно 99.2 и 99.3 % [3].

Выводы:

1. Установлены кинетические кривые процесса осаждения аэрозоля и динамика изменения эффективности процесса. Показано, что высокодисперсный углерод (P267Э) наряду с формированием слоя на поверхности гранул глубоко проникает в слой гранул. НДУ с низкой и средней удельной поверхностью (T900 и P514) образует на поверхности гранул плотный слой, который является основой для процесса фильтрации аэрозоля.

2. Значение эффективности осаждения аэрозоля дисперсного углерода в слое гранул, как в лабораторных, так и в опытно-промышленных условиях достигает более 99.1 %.

Литература

1. Красовицкий Ю.В., Энтин С.В. Зернистые фильтры для пылеулавливания из технологических газов и аспирационных выбросов в производстве огнеупоров//Новые огнеупоры, №5, 2006 с.55-63.
2. YANG Guo-hua, ZHOU Jiang-hua. Experimental Study on a New Dual-Layer Granular Bed Filter for Removing Particulates//J. China Univ. Mining. & Technol., Vol.17, №2 2007. с. 201-204.
3. Шопин В.М., Дмитриев К.И. Исследование фильтрации аэрозоля в слое пористых углеродных гранул//Каучук и резина, №4, 2009, с.22-25.

Математическое моделирование процесса дегидрирования пропана в каталитическом мембранном реакторе: влияние параметров на характеристики процесса

Е.В. Шелепова^{1,*}, А.А. Ведягин^{1,2}, А.С. Носков^{1,2}

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

²Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

*E-mail: shev@catalysis.ru

В качестве перспективного способа получения пропилена особое внимание привлекает процесс дегидрирования пропана, однако существующие подходы не лишены недостатков. Основным недостатком прямого дегидрирования пропана является наличие жестких термодинамических ограничений. Окислительное дегидрирование, более выгодное с термодинамической стороны, характеризуется низкой селективностью по целевому продукту.

Наиболее эффективно процесс может быть реализован в каталитическом мембранном реакторе, где в трубчатой части (tube), покрытой керамической мембраной и заполненной частицами катализатора, протекает реакция дегидрирования пропана. Отщепляемый водород отводится через мембрану во внешнюю часть трубчатого реактора (shell), также заполненную катализатором, где и приводится в контакт с кислородом. Отводимый через

мембрану водород позволяет сместить равновесие реакции дегидрирования в сторону образования продуктов, тем самым повышая выход пропилена.

Данная работа посвящена математическому моделированию каталитического мембранного реактора для процесса дегидрирования пропана. В основу разрабатываемой двумерной стационарной модели каталитического мембранного реактора положены уравнения тепло- и массопереноса, а также граничные условия для внутренней и внешней части трубки и керамической подложки. Во внутренней части трубки модель учитывает конвективный перенос тепла и вещества по длине, диффузионный перенос вещества и перенос тепла теплопроводностью по радиусу, а также химические реакции и тепловой эффект реакций. В керамической подложке учтен диффузионный перенос вещества и радиальный перенос тепла теплопроводностью. Поток водорода через мембрану был определен как разность парциальных давлений водорода в керамической подложке (в последней точке по радиусу) и во внешней части трубки. Во внешней части трубки учтен конвективный перенос тепла и вещества по длине, поток водорода через мембрану, химическая реакция окисления водорода, теплота, выделяемая в ходе реакции, а также теплообмен с керамической мембраной и наружной стенкой аппарата.

Проведенное математическое моделирование каталитического мембранного реактора позволило подобрать набор параметров, определяющих наибольшую степень превращения исходных реагентов и селективность по целевым продуктам реакции, а также определить параметры, при которых достигается наибольший эффект от отвода водорода для смещения равновесия в сторону образования целевых продуктов реакции. Показано влияние отвода водорода на конверсию пропана и селективность по пропилену в сравнении с непроницаемой трубкой. Достигаемые в мембранно-каталитическом реакторе значения конверсии пропана в 1.5-2 раза превышают таковые для непроницаемой трубки (рис. 1).

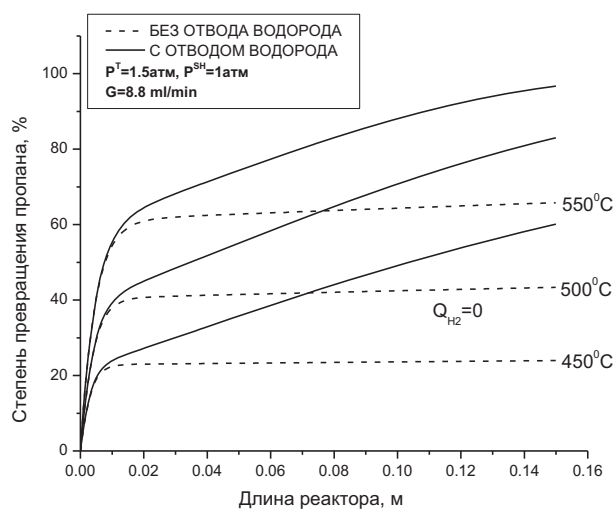


Рис.1. Профили степени превращения пропана по длине трубки для случая с отводом водорода (мембранно-каталитический реактор) и без отвода водорода (непроницаемая трубка) при $T^t = 450, 500, 550^\circ \text{C}$.

Литература

1. Abashar M.E.E., Al-Rabiah A.A. // Production of ethylene and cyclohexane in a catalytic membrane reactor // *Chem. Eng. Proc.* 2005. № 44, P. 1188-1196.
2. Lobera M.P., Tellez C., Herguido J., Menendes M. // Transient kinetic modelling of propane dehydrogenation over a Pt-Sn-K/Al₂O₃ catalyst // *Applied Catalysis A: General* 349(2008)156-164.

Регенерация современных катализаторов гидроочистки

С.В. Будуква, О.В. Климов, А.В. Пашигрева, Г.А. Бухтиярова, Т.В. Ларина,
Д.И. Кочубей, И.П. Просвирин, Ю.А. Чесалов, В.И. Зайковский, А.С. Носков

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

E-mail: zsm@catalysis.ru

В настоящее время современные катализаторы гидроочистки готовят путем нанесения из раствора биметаллического Co-(Ni)-Mo комплекса, стабилизированного хелатными лигандами. Основой комплекса является молибденсодержащий полианион, к которому координируются катионы Co^{2+} и Ni^{2+} . Структура комплекса такова, что имеется возможность варьировать соотношение и природу металлов в исходном комплексе и в катализаторе. Одним из важных моментов является то, что данный комплекс обладает высокой стабильностью и сохраняет свою структуру, как в растворе, так и на поверхности носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ после нанесения и последующей сушки катализатора [1,2]. Использование данного комплекса позволяет сформировать на поверхности носителя при сульфидировании (Ni)-Co-Mo-S фазу второго типа, которая обладает высокой активностью в реакции гидроочистки [3].

Деактивация катализаторов гидроочистки обусловлена отложением углеродистых соединений на поверхности катализатора и изменение строения и состава активного компонента. Поэтому регенерацию проводят путем прогрева катализатора в токе кислородсодержащего газа при температуре, не превышающей температуру фазового перехода $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в другие формы, имеющие меньшую удельную поверхность. При этом выгорают не только углеродистые отложения, но и сульфиды металлов, переходя в форму оксидов и молибдатов кобальта и шпинелеподобных соединений кобальта с оксидом алюминия CoAl_2O_4 [4, 5]. Данные соединения при последующем сульфидировании не могут селективно переходить только в (Ni)-Co-Mo-S фазу второго типа, и наблюдается наличие смешанных фаз. При этом степень восстановления активности не превышает 80 % от активности свежего катализатора. В результате активность катализаторов после окислительной регенерации уменьшается и становится не достаточной для того чтобы их повторно использовать в гидроочистке дизельного топлива. Далее эти катализаторы либо утилизируют, либо используют для менее критических гидропроцессов, таких как гидродеметаллизация или гидроочистка бензина.

В настоящей работе предложен способ активации Co-Mo катализатора, предварительно подвергнутого окислительной регенерации, путем обработки водными растворами полиолов и их смесями с многоосновными карбоновыми кислотами. Для исследования использовался промышленный, отработанный образец катализатора ИК-ГО-1, способ приготовления которого основан на использовании биметаллического Co-Mo соединения. Проведено сопоставление каталитических свойств сульфидированных образцов после различных вариантов активации в гидроочистке реального дизельного топлива. Активность образцов после активации хелатными лигандами в гидроочистке составляет 95 % от активности свежего катализатора.

Катализаторы изучены методами ПЭМВР, РФЭС, ЭСДО, Раман и EXAFS спектроскопии. Методом ЭСДО установлено образование комплексных соединений кобальта в растворе в порах катализатора и на его поверхности. Для Mo по данным EXAFS показано образование комплексов, представляющие молибденсодержащий полианион стабилизированный хелатными лигандами к которым координированы ионы Co^{2+} .

Исследование сульфидированных образцов методами Раман, EXAFS, РФЭС показало, что образцы содержат биметаллические сульфидные соединения со структурой MoS_2 и не содержат кислородсодержащих соединений. Методом ПЭМВР показано образование высокодисперсных, преимущественно монослойных частицы CoMoS фазы второго типа.

Таким образом, обработка прокаленных катализаторов растворами органических комплексообразователей приводит к превращению поверхностных молибдатов и соединений

кобальта с носителем в соединения, которые в ходе сульфидирования селективно превращаются в активные центры реакций гидроочистки.

Литература

1. Патент России 2312886. Б.И. 2007. №35.
2. Носков А.С., Бухтиярова Г.А., Иванова А.С. и др. Новое поколение отечественных катализаторов гидроочистки для получения малосернистого дизельного топлива. Сборник трудов 7 Международного форума «Топливо-энергетический комплекс России: региональные аспекты». С.-Петербург. 10-12 апреля 2007.- с. 245-248.
3. Prins R. Hydrotreating reactions // Handbook of heterogeneous catalysis. - Wiley: VCH. -1997. - V. 4. - P. 1908-1928.
4. Mazoyer P., Geantet C., Diehl F., Loridant S., Lacroix M. Catal. Today. 130 (2008) 75.
5. Furimsky E., Massoth F.E. Catal. Today. 52 (1999) 381.

Технологические особенности создания композиционных материалов на основе эпоксидных матриц с наноразмерной упрочняющей фазой

А.М. Теплых¹, А.Ю. Огнев^{1,*}, В.М. Александрова¹,
А.Г. Кудашов², А.А. Батаев¹, И.С. Лаптев¹

¹Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

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

*E-mail: Ognev50@yandex.ru

Нанокompозиты – относительно новый тип материалов, считающихся весьма перспективными в связи с возможностью достижения уникальных свойств. Отличаясь от обычных композиционных материалов размером упрочняющей фазы, нанокompозиты обещают реализовать высокий уровень как специальных свойств, например электропроводности, магнитной проницаемости, так и механических свойств (прочности, трещиностойкости, усталостной долговечности).

Одними из самых перспективных наполнителей для изготовления нанокompозитов являются углеродные нанотрубки. Будучи открытыми сравнительно недавно, они быстро привлекли внимание благодаря комплексу своих уникальных свойств. Нанотрубки обладают высокой прочностью, упругостью, электропроводностью, теплопроводностью. Во многих научных лабораториях пытаются получить высокопрочные композиты с добавлением нанотрубок. Имеются серьезные основания ожидать получения уникальных конструкционных материалов, которые при высокой прочности обладали бы малым весом.

Возможны различные механизмы влияния углеродных нанотрубок на комплекс механических свойств формируемых композитов. При взаимодействии нановолокон с матрицей полимерные цепочки могут изменять свою пространственную геометрию, что должно приводить к изменению механических свойств композитов.

Для понимания и объяснения процессов, происходящих при введении нанонаполнителя в полимеры, весьма удобными модельными объектами являются эпоксидные смолы. Во-первых, в состоянии до полимеризации они являются жидкотекучими, что упрощает процесс введения нанотрубок. Наиболее эффективным методом для этого является использование ультразвуковых колебаний. Во-вторых, эпоксидная смола обладает удовлетворительными литейными свойствами и малой усадкой, что позволяет получать опытные образцы по технологии литья. В-третьих, свойства эпоксидной смолы чувствительны к структурным факторам, в том числе и к присутствию наполнителя, что позволяет легко фиксировать имеющиеся изменения.

На этапе смешивания нанотрубок с эпоксидной смолой, происходит образование большого количества газовых пузырьков, которые необходимо удалять. Эту задачу решали с использованием технологии вакуумирования. При реализации этой технологии имели место, приводящие к устранению газов из смолы. После вакуумирования в емкость напускали воздух и получали однородную смесь темного цвета без пузырей. Однако, некоторое количество пузырьков попадает в смолу и концентрируется вдоль стенок формы в процессе заливки. Для их устранения осуществляли предварительный нагрев формы до 80°C. Сверху форму закрывали силиконовой прокладкой, выравнивающей поверхность образца. В результате были получены качественные образцы с малым содержанием пор, точно соответствующие по своим размерам требованиям ГОСТ.

Одна из наиболее важных проблем, возникающих при создании нанокompозитов, связана с необходимостью однородного распределения наночастиц в материале матрицы. Углеродные нанотрубки, обладая большой поверхностной энергией, проявляют повышенную склонность к слипанию, или агломерированию. Размер агломератов может достигать сотен микрометров. В этом случае не достигается эффект армирования матричного

материала, который характерен для однородно распределенных наночастиц. Это негативно отражается как на механических, так и на физических свойствах композита.

Для того чтобы оценить морфологию агломератов нанотрубок в эпоксидной матрице в работе применяли методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии. Введение углеродных нанотрубок в эпоксидную смолу приводит к появлению в материале электрической проводимости, что делает возможным эффективное исследование образцов композиционного материала на растровом микроскопе. С целью изучения характера разрушения анализируемого композита и явления особенностей поведения введенных в матрицу нановолокон исследуемые образцы нагружали по схеме сжатия на установке Instron модели 3369. Электронно-микроскопическому исследованию подвергались образцы с образовавшимися в процессе сжатия трещинами.

Результаты проведенных электронномикроскопических исследований показывают, что без этапа ультразвукового перемешивания достичь равномерного распределения волокон в матрице не удастся (рис. 1). Ультразвуковые колебания, накладываемые в течение 10 - 15 минут на ванну, содержащую жидкий полимер, позволяют существенно повысить однородность получаемого композита. При этом заметно повышается комплекс механических свойств материала (рис. 2).

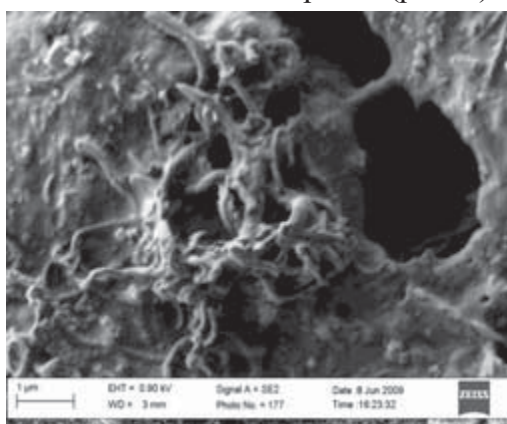


Рис. 1. Конгломерат углеродных нанотрубок в эпоксидной матрице.

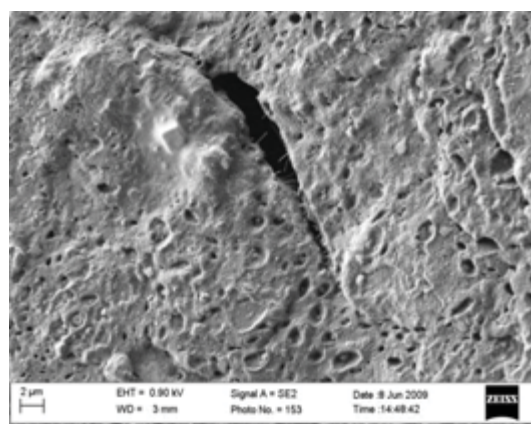


Рис. 2. Углеродные нанотрубки сдерживают рост трещины в материале матрицы.

Использование углеродных материалов для сорбционного извлечения родия (III) из хлоридных растворов

И.С. Ярошик^{1,*}, А.А. Шиндлер², В.Ф. Борбат¹

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

²Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

*E-mail: yaroshik_86@mail.ru

Развитие сорбционных методов извлечения платиновых металлов из растворов различной природы является перспективным направлением совершенствования существующих технологий. Проведенные исследования направлены на поиск новых сорбционных материалов с лучшими кинетическими и емкостными характеристиками по отношению к родию.

Институтом проблем переработки углеводородного сырья СО РАН для испытания были предоставлены немодифицированные углеродные наноструктурированные материалы на основе дисперсного углерода (УС-1 и УС-2) и модифицированные углеродные сорбенты, содержащие на поверхности сорбента ТЕХНОСОРБ в качестве модификаторов производные с аминогруппами: о-фенилендиамин (МС-1) и п-аминофенол (МС-2).

Исследование сорбции родия (III) на углеродных материалах в изучаемых условиях показало, что емкость составляет на УС-1 – 12 мг/г, УС-2 – 7.3 мг/г, МС-1 – 5.8 мг/г, МС-2 – 14 мг/г. Полученные изотермы сорбции представлены на рис. 1.

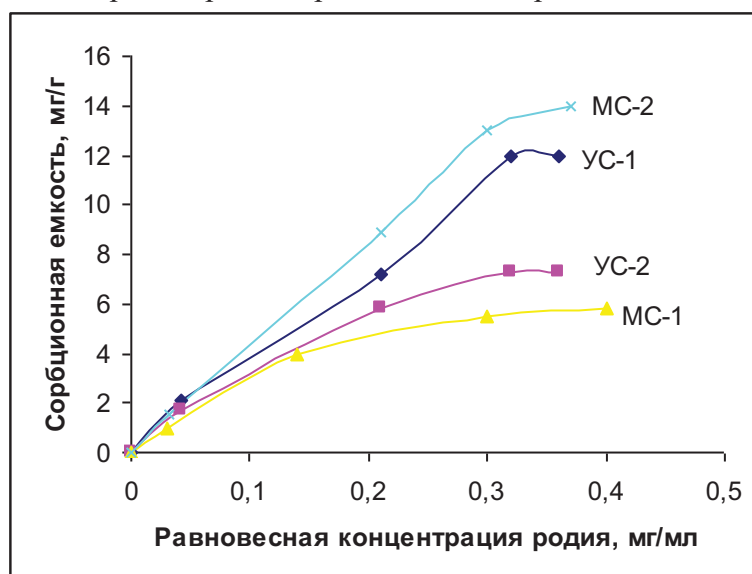


Рис. 1. Изотерма сорбции хлорокомплекса родия (III) на углеродных сорбентах.

Полученные изотермы были проанализированы по уравнению Лэнгмюра, результаты представлены в табл. 1.

Табл. 1. Результаты анализа изотерм по уравнению Лэнгмюра

Сорбент	Константа равновесия	Предельная сорбционная емкость	Коэффициент распределения
УС-1	1,9	29	50
УС-2	3,5	14	40
МС-1	3,5	11	33
МС-2	0,52	93	47

При изучении зависимости сорбции родия на углеродных материалах от времени контакта установили, что равновесие достигается за 14 часов, при этом время полунасыщения для УС-1 и УС-2 составляет 5.5 часов, а для МС-1 и МС-2 – 5 часов. Полученные зависимости представлены на рис.2.

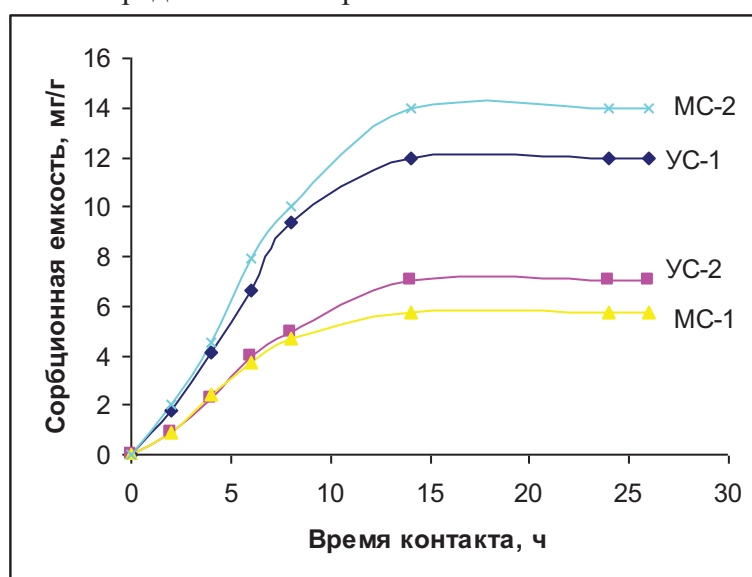


Рис.2. Зависимость сорбции хлорокомплекса родия (III) на углеродных сорбентах от времени контакта

Анализ полученных зависимостей по методу Бойда–Адомсона позволил сделать предположение, что процесс сорбции родия (III) из хлоридных растворов на углеродных материалах носит смешанно-диффузионный характер.

Таким образом, представленные ИППУ СО РАН углеродные материалы можно рекомендовать для сорбционного извлечения родия из хлоридных растворов.

Получение углеродных нановолокон «перистой» морфологии из углеводородов

И.А. Стрельцов^{1,*}, И.В. Мишаков^{1,2}, А.А. Ведягин^{1,2}

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

²Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

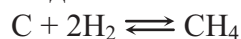
*E-mail: strel@catalysis.ru

Известно, что в результате каталитического пиролиза углеводородов на дисперсных частицах металлов подгруппы железа возможно образование углеродных нановолокон. В литературе их принято делить на три основных кристаллографических класса в зависимости от строения: нановолокна с коаксиально-цилиндрическим (нанотрубки), коаксиально-коническим и стопчатым расположением графеновых плоскостей. Все многообразие получаемых структур углеродных наноматериалов может быть описано при помощи этих основных морфологических типов [1].

Нами была обнаружена и изучена еще одна разновидность волокнистого углерода, получившая название «перистый» углерод, который также образуется в результате каталитического пиролиза углеводородов. Перистые нити невозможно отнести к какому-либо морфологическому типу в связи с отсутствием упорядоченной структуры.

Образование данной морфологии впервые было обнаружено при разложении хлоруглеводородов на никелевых катализаторах [2]. Было отмечено, что перистые нити характеризуются очень дефектной структурой и высокой удельной поверхностью (до 400 м²/г) по сравнению с «классическими» нановолокнами (~100 м²/г). Образование дефектов и пропусков в упаковке нитей объяснялось наличием хлора на поверхности активных частиц. Предполагалось, что атомы хлора, адсорбируясь на поверхности активной частицы, ведут к нарушению диффузионного потока атомов углерода через частицу, что и приводит к образованию дефектной структуры [3]. Однако дальнейшие исследования показали, что формирование подобных волокон возможно также из обычных углеводородов.

В работе были изучены закономерности образования углеродных нановолокон перистой морфологии, образующихся при 700°C в результате разложения пропана на никель-медных катализаторах. Вторым продуктом пиролиза является водород, который может взаимодействовать с отлагающимся углеродом, приводя к образованию метана:



Эта реакция является экзотермической, и при повышении температуры равновесие смещается в сторону реагентов. Тем не менее, существенное образование метана возможно вплоть до температуры 900°C. При температурах менее 600°C влияние метанирования на структуру углеродных волокон является незначительным в связи с невысокой скоростью данного процесса. Предполагается, что в качестве катализатора может выступать сама частица, на которой идет рост углеродного волокна. Метанирование может происходить как на «лобовой» поверхности частицы, где идет разложение углеводородов, так и на «тыльной» стороне, ответственной за формирование углеродных волокон.

Ускорение реакции гидрирования углерода при высоких температурах (600°C и выше) приводит к флуктуациям диффузионных потоков углеродных атомов и образованию разупорядоченной структуры нитей. Смена углеводородного сырья на метан при прочих одинаковых условиях приводит к получению углеродных нановолокон с хорошо упорядоченной стопчатой структурой и удельной поверхностью ~ 100 м²/г. Эти данные

также свидетельствуют в пользу того, что именно метанирование является основной причиной формирования дефектных структур УНВ.

Выход перистых УНВ в пиролизе пропана составляет 60-70 г на 1 г катализатора, удельная поверхность продукта превышает 300 м²/г. Благодаря хорошо развитой поверхности перистые нити могут иметь особый интерес в качестве сорбирующих и фильтрующих материалов, а также носителей для катализаторов.

Литература

1. Буянов Р.А., Чесноков В.В. О процессах, происходящих в металлических частицах при каталитическом разложении на них углеводородов по механизму карбидного цикла // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2005, № 13, с. 37-40.
2. Мишаков И.В., Чесноков В.В., Буянов Р.А., Пахомов Н.А. Закономерности разложения хлоппроизводных углеводородов на металлах подгруппы железа // *Кинетика и катализ*, 2001, том 42, № 4, с. 598-603.
3. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Зайковский В.И., Стрельцов И.А., Ведягин А.А. Каталитическое получение углеродных наноразмерных структур перистой морфологии по механизму карбидного цикла // *Кинетика и катализ*, 2008, том 49, № 6, с. 916-921.

Получение микропористых углеродных изделий на основе фурфурола

В.А. Офицына, Г.В. Плаксин

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

E-mail: val@ihcp.oscsbras.ru

Актуальность данной тематики обусловлена широким применением микропористых углеродных материалов в сорбционных процессах химической промышленности, медицине, микросенсорике и т.д. Углеродные материалы с размером пор 0.5-1.5 нм высокоэффективны в процессах разделения и очистки газовых сред и электрохимии. Материалы с порами ≤ 0.5 нм применяют в КБА (PSA) процессах. Важную роль в практическом использовании этих материалов играет форма и размер зерен сорбента, определяющих процессы массо- и теплообмена.

В работе рассмотрен метод синтеза формованных микропористых углеродных изделий в виде тележного колеса (ТК) и блока сотовой структуры (БСС). Изделия были получены путем экструзионного формования пластичных композиций через фильеру сложной формы, с последующей термообработкой в инертной среде. Пластичные композиции были приготовлены в результате смешения твердого наполнителя с жидким связующим. В качестве наполнителей были выбраны: твердый продукт поликонденсации фурфурола (ПФ), синтезированный в присутствии 3.5 мас.% H₂SO₄ как катализатора, при температуре 90°C, и твердый полимер фурфуролацетоновой смолы (ПФС), синтезированный при температуре 100°C и добавлении 3.8 мас.% H₂SO₄. В качестве связующего использовали фурфуролацетоновую смолу (ФАцС) и фурфурол.

На основе выбранных объектов были приготовлены пластичные композиции: ПФ/фурфурол, ПФ/ФАцС, ПФС/фурфурол, ПФС/ФАцС и, в интервале напряжений сдвига $4.9 \cdot 10^3 - 16.6 \cdot 10^3$ Н/см², определены их реологические характеристики. Результаты обработки деформационных кривых показали, что составы ПФС /ФАцС, ПФС /фурфурол и ПФ/ФАцС относятся к первому структурно-механическому типу, а состав ПФ/фурфурол – ко второму. Были определены модули упругости $E_1 = (2.1-28) \cdot 10^5$ Н/м², модули эластичности – $E_2 = (0.8 - 6.9) \cdot 10^5$ Н/м² и вязкость – $\eta = (0.8- 13.0) \cdot 10^8$ Па·с.

Из всех исследуемых композиций сформованы изделия типа ТК D = 14 мм. Блоки сотовой структуры D = 13 мм были получены из ПФ/ФАцС.

Сформованные изделия сушили в течение суток при комнатной температуре, и далее карбонизовали в токе аргона ($T = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 1$ ч, $\nu = 2^\circ\text{C}/\text{мин}$). Результаты анализа характеристик пористой структуры продуктов карбонизации исходных наполнителей и конечных изделий адсорбционными методами приведены в табл. 1.

Табл. 1. Характеристики пористой структуры продуктов карбонизации исходных наполнителей и конечных изделий.

№	Композиция	V_Σ по N_2 , $\text{см}^3/\text{г}$	Уд. поверхность $S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$		Объем микропор $V_{\text{ми}}$, $\text{см}^3/\text{г}$		Ширина пор L, нм	
			N_2	CO_2	N_2	CO_2	N_2	CO_2
1	ПФС	0,03	2,0	465	-	0,18	-	0,60
2	ПФС + ФАцС	0,038	5,0	681	-	0,26	-	0,65
3	ПФС + фурфурол	0,036	7,0	522	-	0,20	-	0,50
4	ПФ	0,52	530	607	0,26	0,23	1,6	0,63
5	ПФ + ФАцС	0,09	60	541	0,027	0,21	1,8	0,54
6	ПФ + фурфурол	0,83	593	406	0,28	0,16	1,4	0,62

Из табл. 1. видно, что изделия, в состав которых входят ПФС и ФАцС обладают ультрамикропористой структурой и проявляют молекулярно-ситовые свойства для газов CO_2 и CH_4 . ПФ и изделие из композиции ПФ + фурфурол имеют близкие значения объема микропор и удельной поверхности по CO_2 и N_2 .

Темплат-синтез углерода в пространстве мезопористого оксида кремния

О.В. Яцковская, О.А. Княжева, О.Н. Бакланова*, Т.И. Гуляева

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

*E-mail: baklanova@ihcp.oscsbras.ru

Перечень процессов с применением углеродных материалов ежегодно расширяется. Для каждого нового процесса, как правило, разрабатывается углерод со специально подобранной морфологией, пористой структурой, формой и размером гранул. Одним из перспективных направлений получения материалов, с заранее заданными характеристиками, является синтез углерода в пористом пространстве минеральных матриц. В качестве исходных минеральных матриц обычно используют: окиси кремния, глины, цеолиты [1].

Углерод может быть введен в пористое пространство матриц следующими способами:

- осаждением из газовой фазы при разложении углеродсодержащих газов;
- при карбонизации органических соединений, введенных в пространство каналов пор в виде растворов или расплавов полимеров, а также введением мономеров с последующей полимеризацией *in situ* [2].

Литературный обзор показал, что углерод, полученный таким способом, как правило, обладает высокой степенью упорядоченности и большим объемом микропор ($1,5 \text{ см}^3/\text{г}$) [3]. И поэтому такие материалы находят применение в качестве адсорбентов для хранения

трудносорбируемых и топливных газов, а так же в качестве мембран для разделения газовых смесей.

Доклад посвящен синтезу углерода в пористом пространстве минеральной матрицы, который состоит из следующих стадий:

- синтез минеральной матрицы (окись кремния);
- введение в пористое пространство мономера – фурфуроливого спирта, его полимеризация и отмывка с внешней поверхности частиц матрицы от полимера;
- карбонизация полимера в порах минеральной матрицы;
- отмывка образовавшегося углерода от минеральной части и его анализ.

В докладе приводятся данные о текстуре углерода, образовавшегося при карбонизации углеродного предшественника в пористом пространстве окиси кремния, и выделенного при растворении минеральной матрицы.

Литература

1. Calvillo L., Celorrio V., Moliner R., Cabot P.L. et al, *Micropor. Mesopor. Mater.* 116 (2008) 292.
2. Vaia R.A., Ishii H., Giannelis E.P. *Chem. Mater.* 1993, 5, 1694.
3. Ma Z., Kyotani T., Tomita A. *Carbon* 40 (2002) 2367.

Модификация сорбентов на основе полихлорвиниленов нанодисперсным SiO₂

В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев*, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов

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

*E-mail: kriaghev@ihpp.oscsbras.ru

Одним из актуальных направлений в области современного материаловедения является синтез пористых углеродных материалов с заданными параметрами пористой структуры, что необходимо для создания как эффективных сорбентов, так и носителей катализаторов, широко используемых в различных областях.

Ранее [1, 2] нами была показана возможность получения пористых углеродных материалов на основе полихлорвиниленов, образующихся в результате дегидрохлорирования перхлорполимеров под действием сильных оснований. Полихлорвинилены при термообработках легко образуют пористые углеродные материалы, причем условия дегидрохлорирования определяют пористую структуру и текстуру продуктов. Возможность осуществления химической стадии синтеза в растворе полимера открывает новые пути модификации получаемых углеродных материалов, в том числе введением различных добавок в реакцию среду.

В данной работе исследовалось влияние добавок нанодисперсного SiO₂ (Росил 175) на характеристики пористых углеродных структур, получаемых по предложенному методу. Добавки нанодисперсного SiO₂ (1-25 % от массы хлорированного поливинилхлорида) вводили в реакцию смесь, в которой протекало дегидрохлорирование полимера под действием КОН в среде тетрагидрофурана.

Синтез пористых углеродных материалов осуществляли путем термообработки композиций полихлорвинилен - SiO₂, выделенных из реакционной среды. Термообработку проводили в среде CO₂ в две стадии: карбонизация (400°C, 1 ч.) и активация (900°C, 10 мин). Текстурированные характеристики полученных сорбентов определяли по изотермам адсорбции азота с применением различных методик расчетов, в том числе с использованием классического метода ВЖН и численного метода нелокальной теории функционала плотности NLDFТ для оценки характеристик мезо- и микропор.

Из результатов, приведенных в табл. 1, видно, что полученные образцы являются микропористыми адсорбентами. Для углеродного материала, полученного в отсутствие SiO_2 , объем микро- и мезопор составил 0.29 и 0.25 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно. В присутствии 5 мас.% SiO_2 (от исходного полимера) параметры микропор существенно не изменяются, однако резко снижается объем мезопор (в 4 раза по сравнению с немодифицированным образцом). Следовательно, добавка нанодисперсного SiO_2 способствует образованию микропористого углеродного материала с распределением пор по размерам, близким к мономодальному.

Табл. 1. Характеристики пористой структуры образцов на основе ХПВХ, прошедших обработку КОН и термообработку при 900°C

Номер опыта	Наличие добавки	S по БЭТ, $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{микро}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$H_{\text{микро}}$, Å	$V_{\text{мезо}}$, $\text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{мезо}}$, Å
1	-	735	0.29	6	0.25	172
2	добавка 5 мас.% SiO_2	570	0.22	9	0.06	72
3	добавка 25 мас.% SiO_2	195	0.078	9.5	0.06	142

Подавление роста мезопор в присутствии SiO_2 можно объяснить тем, что, обладая высокой поверхностной энергией, наночастицы SiO_2 , которые близки по размеру к мезопорам, блокируют последние на начальной стадии их формирования, препятствуя доступу окислителя.

Таким образом, на примере нанодисперсного SiO_2 показана возможность использования наноразмерных модифицирующих добавок для синтеза сорбентов с заданной пористой структурой.

Литература

1. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Антоничева Н.В., Гуляева Т.И., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. Эволюция структуры и сорбционных свойств дегидрохлорированных хлорполимеров при их термопревращениях. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* – 2009. – № 4. – С.366-370.
2. Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г., Дроздов В.А., Антонова Т.В. Синтез нанопористого углерода дегидрохлорированием и последующей термообработкой карбоцепных хлорполимеров. // *Материалы всеросс. научн. молод. школы-конф. «Химия под знаком Σ », Омск, 19-23 мая, 2008* С.208.

Исследование углеродной эрозии металлов и сплавов в процессе каталитического пиролиза хлоруглеводородов

С.В. Дмитриев^{1,2,*}, Ю.И. Бауман¹

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*E-mail: ds24.mnp@gmail.com

Существует много причин снижения сроков эксплуатации металлических реакторов, среди которых наиболее распространенными являются закоксование и углеродная эрозия металла при добыче и переработке углеводородного сырья. При постепенном разрушении металлических изделий наблюдается вынос частиц металла вместе с углеродными отложениями, которые, как правило, имеют волокнистое строение.

Известно, что в процессе пиролиза нефтепродуктов происходит коррозия стенок стальных реакторов. При этом в коксовых отложениях, оседающих на аппаратуре пиролиза, обнаруживается до 30 % железа. Борьба с явлением углеродной эрозии, наносящей значительный ущерб каталитической промышленности, и по сей день остается одним из важнейших вопросов фундаментальной науки о материалах. Успех в этом направлении возможен только при всестороннем анализе и исследовании причин, вызывающих это нежелательное явление.

Однако существует и другая сторона медали. Предсказуемый и контролируемый процесс углеродной эрозии металлов может рассматриваться в качестве совершенно нового способа приготовления катализаторов, несущих в своем составе дисперсные металлические частицы, закрепленные на концах углеродных нановолокон (УНВ). При этом химический состав активных частиц будет определяться исходным составом сплавного изделия, подвергающегося диспергированию под действием углеродной эрозии. Такие катализаторы будут обладать целым рядом преимуществ по сравнению с нанесенными аналогами, и найдут применение для процессов переработки углеводородного сырья (попутный нефтяной газ) и многокомпонентных хлорорганических отходов (производство винилхлорида).

В работе был исследован процесс углеродной эрозии массивных металлических изделий на основе никеля и его сплава с хромом, наблюдающийся в результате каталитического пиролиза 1,2-дихлорэтана. Каталитический пиролиз хлоруглеводорода проводили при температуре 500-700°C в проточном кварцевом реакторе, оснащенный микровесами Мак-Бена. Предварительную активацию поверхности металлов и сплавов производили методом кратковременного кислотного травления, а также окислительно-восстановительной обработкой (3 цикла) при 550°C непосредственно в реакторе. Время контакта образца с реакционной смесью ($\text{Ar}/\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) составляло от 3 минут до 3 часов. Полученные образцы исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения.

Установлено, что процесс взаимодействия хлоруглеводорода с массивными металлами проходит через 2 фазы:

- ❖ Индукционный период (подготовительная фаза);
- ❖ Быстрый рост УНВ и диспергация металлов (активная фаза).

Было показано, что уже в первой фазе реакции в результате контакта никеля и никель-хромового сплава с реакционной смесью начинается зарождение углеродных волокон на поверхности металлических изделий. Под действием агрессивной среды, содержащей хлороводород, наблюдается постепенное структурирование поверхности металла (сплава). Это приводит к дифференциации функций поверхности, которая начинает работать как катализатор роста углеродных нановолокон в соответствии с механизмом карбидного цикла [1]. Процесс подготовки поверхности может быть значительно ускорен посредством предварительной активации.

В активной фазе реакции наблюдается быстрый рост углеродных волокон, приводящий к отрыву от поверхности образца металлических частиц, которые в дальнейшем продолжают играть роль активных центров роста УНВ. Активность таких катализаторов выходит на максимум после полного диспергирования исходного металлического изделия. Углеродные нановолокна, образующиеся в результате пиролиза, представляют значительный интерес для последующего использования в качестве nanoармирующих добавок в состав строительных материалов и дорожных покрытий.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект ОХНМ РАН № 5.2.2).

Литература

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

Новые возможности модификации наноглобулярного углерода

И.В. Аникеева, Ю.Г. Кряжев*

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

*E-mail: kriaghev@ihpp.oscsbras.ru

Наноглобулярный углерод (НГУ) производится в промышленном масштабе (технический углерод, сажа) в качестве наполнителей резин и других полимерных материалов. Кроме того, на основе НГУ разработаны уникальные композиционные углерод-углеродные материалы типа сибунита, нашедшие применение в качестве адсорбентов и носителей катализаторов [1]. Перспективной областью использования наноструктурированных углеродных материалов является хранение химической и электрической энергии (химические источники тока, суперконденсаторы, топливные элементы, контейнеры водорода и метана). Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о том, что существенное улучшение эксплуатационных характеристик таких материалов может быть достигнуто при модификации (допировании) углеродной основы гетероатомами азота и переходных металлов.

В данной работе модификация углерода осуществлялась введением гетероатомных добавок при синтезе НГУ термоокислительным пиролизом аэрозоля углеводородного сырья на лабораторной установке. Исходным сырьем являлся каталитический газойль. «Стартовая» температура процесса в трубчатом реакторе составляла 1200°C. В качестве модифицирующих добавок были выбраны азотсодержащие ароматические и гетероциклические соединения (амины, оксимы), а также азотсодержащий растворимый в ароматических углеводородах полимер – полиэтиленполиамин.

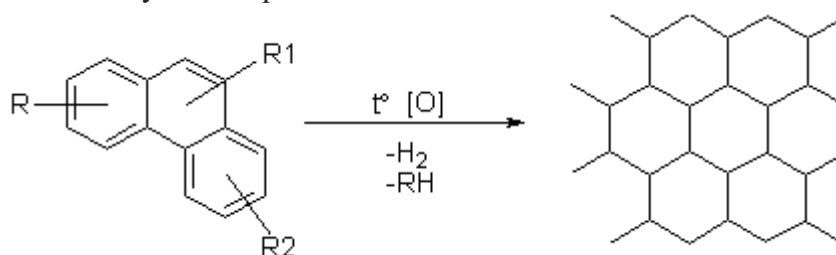
В ходе работы было показано, что введение в исходное сырье добавок полиэтиленполиамины, анилина и хинолина существенно увеличивает содержание общего азота в НГУ. При этом стандартные характеристики полученного продукта не претерпевают значительных изменений (см. табл. 1) и соответствуют марке технического углерода П 324.

Возможность встраивания азотсодержащего комплекса переходного металла в структуру НГУ была показана на примере фталоцианина кобальта. Наличие кобальта в полученном НГУ было подтверждено методом рентгеновской флуоресцентной спектроскопии. Кроме того, Со-содержащий НГУ проявил каталитическую активность в процессе дегидрохлорирования карбоцепного перхлорполимера и при последующей термообработке образующегося полимера с системой сопряжения.

Табл. 1. Характеристика образцов наноглобулярного углерода, модифицированного введением азотсодержащих добавок в исходное углеводородное сырье.

№	Используемая добавка	Кол-во добавки, мас. %	Содержание азота по Кьельдалю, мас. %	Внешняя уд. поверхность по адсорбции ПАВ, м ² /г	Йодное число, г/кг	Адсорбция дибутилфталата, см ³ /100 г
1	-	-	0,2	46,6	74,2	96
2	Анилин	20	0,7	44,2	69,2	92
3	Хинолин	10	0,6	50,0	59,2	88
4	Полиэтиленполиамин	20	1,2	52,4	60,8	70
5	Моноксим фенантренхинона	5	0,4	39,3	66,8	86
6	Фталоцианин кобальта	0,02	0,2	38,5	60,8	80
7	Фталоцианин кобальта	0,1	0,4	39,3	54,2	90

Было обнаружено, что в присутствии монооксима фенантренхинона значительно возрастает выход НГУ (до 20 %). Возможно, это объясняется тем, что соединения данного типа в процессе термоокислительного пиролиза образуют хиноидные структуры, которые, как известно, являются дегидрирующими агентами и, следовательно, должны способствовать протеканию реакций конденсации ароматических структур и формированию НГУ в соответствии со следующей принципиальной схемой:



Авторы выражают благодарность к.х.н. Яновскому Вячеславу Александровичу (Томский политехнический университет) за синтез монооксима фенантренхинона, участие в экспериментах и консультации.

Литература

1. Плаксин Г.В. Пористые углеродные материалы типа сибунита // *Химия в интересах устойчивого развития*.— 2001.- № 9.- С.609-620.

Влияние морфологии дисперсного углерода на упруго-прочностные свойства наполненных гидрогелей на основе поливинилового спирта

О.А. Кохановская*, Г.И. Раздьяконова

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

*E-mail: Kokhanovskaya@ihpp.oscsbras.ru

Полимерные гелевые матрицы являются новыми и весьма перспективными материалами в различных областях промышленности, например при добыче нефти: для изготовления поршней-разделителей или для изоляции устья скважин [1]. К сожалению, чистые гелевые матрицы не обладают достаточными прочностными свойствами, поэтому с целью усиления в них вводят наполнители. Множество работ посвящено исследованию концентрации и типа наполнителя на реологические свойства гелей [1-4]. Наименее изученным остаётся влияние морфологии частиц наполнителя на прочностные свойства гидрогелей, поэтому в данной работе изучено влияние именно этого параметра на прочность наполненных гидрогелей.

В качестве объектов исследования использовались гелевые матрицы поливинилового спирта, наполненные дисперсным углеродом с различной морфологией формы первичных агрегатов с массовой долей 5 %. Морфологические параметры частиц наполнителя (коэффициент формы, размер частиц) определяли из электронно-микроскопических снимков. Оказалось, что увеличение вязкости наполненной дисперсным углеродом гелевой матрицы соответствует росту коэффициента формы первичных агрегатов углеродного наполнителя. Это может быть связано с образованием большего числа контактов между агрегатами наполнителя разветвленной формы в крупномасштабной их сети.

При примерно одинаковых коэффициентах формы агрегатов наполнителя сравнили влияние размеров частиц наполнителя на вязкость наполненного гидрогеля. Выяснено, что с уменьшением диаметра наполнителя возрастает вязкость наполненного гидрогеля, однако коэффициент формы оказывает гораздо большее влияние на прочность наполненного гидрогеля, чем размер частиц наполнителя.

Закономерности, проявляющиеся в гидрогелях, справедливы и для их криогелей.

Литература

1. Труфакина Л.М. Наполненные полимерные композиции для очистки трубопроводов. *Клеи. Герметики. Технол.* 2007. №6, С. 25-28.
2. Чарнецкая А.Г., Лукашевич О.В., Власенко В.И., Хайленко Л.В., Рыбакова Л.Е. Особенности реологических свойств саженаполненного полиэтиленгликоля. *Композиционные полимерные материалы.* 1985. №27, С. 67-70
3. Tong Xin, Zheng Jingjing, Lu Yancheng, Zhang Zhenfang, Cheng Huiming. Swelling and mechanical behaviors of carbon nanotube/poly(vinyl alcohol) hybrid hydrogels. *Materials Letters.* 2007. № 61, P. 1704–1706
4. Лозинский В.И., Савина И.Н. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 22. Композитные криогели поливинилового спирта, наполненные дисперсными частицами различной гидрофильности/гидрофобности. *Коллоидный журнал.* 2002. Т. 64. № 3, С. 372

Нефтекаменноугольные пеки как предшественники углеродных материалов

О.В. Красникова, Е.И. Андрейков

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

E-mail: cc@ios.uran.ru

Нефтекаменноугольный пек (НКП) - новый материал, который является альтернативой каменноугольного пека, широко используемого в производстве анодов для алюминиевой промышленности, графитированных электродов и углеродных композиционных материалов [1, 2]. Интерес к получению пеков из нефтяного сырья проявляется давно. С этой целью исследованы высокоароматизированные продукты нефтепереработки: крекинг-остатки дистиллятных фракций, смолы пиролиза, продукты термообработки различных остаточных фракций переработки нефти. Однако пониженная коксообразующая способность нефтяных пеков затрудняет их использование взамен каменноугольного пека, несмотря на лучшие экологические характеристики вследствие значительно меньшего содержания канцерогенных ПАУ. В промышленности нефтекаменноугольные пеки получают компаундированием нефтяных и каменноугольных пеков в различных соотношениях [3, 4]. Использование этого способа влечет за собой затраты на сооружение отдельных установок для получения нефтяного пека, его транспортировку для дальнейшего смешения с каменноугольным пеком. Близость состава каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза этиленовых производств позволяет рассмотреть вариант получения нефтекаменноугольных пеков путем совместной переработки этих смол на действующих установках коксохимических предприятий [5].

В данной работе нефтекаменноугольные пеки были получены совместной дистилляцией каменноугольной смолы (КС) и тяжелой смолы пиролиза (ТСП) этиленовых производств. Изучены состав и строение дистиллятных фракций и пеков с помощью ИК-фурье- и ПМР-спектроскопии, ГЖХ и элементного анализа.

ТСП и ее фракции являются высококачественным сырьем для получения техуглерода. При промышленной дистилляции смесей КС и ТСП важным моментом является качество нафталиновой фракции, поскольку значительные изменения ее состава могут сказаться на эффективности переработки в технический нафталин по технологии прессования, используемой на коксохимических предприятиях. Предварительная дистилляция ТСП до 250°С позволяет исключить возможность отрицательного влияния ее соединений на свойства

нафталиновой фракции. В то же время, добавка ТСП не оказывает отрицательного влияния на качество фракций каменноугольной смолы с температурами отбора выше нафталиновой фракции.

Установлено химическое взаимодействие соединений, входящих в состав КС и ТСП, при термообработке в процессе дистилляции. О неаддитивном изменении химического состава пеков при совместной дистилляции свидетельствуют также результаты определения вязкости пеков в интервале температур 150-180°C. Пиролизный пек имеет гораздо более высокую вязкость, по сравнению с каменноугольным пеком. Однако вязкость пеков, полученных дистилляцией смеси смол, значительно ближе к вязкости каменноугольного пека. Лучшие вязкостные и коксообразующие характеристики нефтекаменноугольных пеков, по сравнению с нефтяными пеками, и пониженное содержание α_1 -фракции, по сравнению с каменноугольными пеками, делают перспективным их использование в качестве пропиточных пеков.

Свойства нефтекаменноугольных пеков, прежде всего, содержание α -фракции, зависят от условий температурной обработки остатка дистилляции смеси смол при температурах в кубе выше 400°C. При этих температурах, наряду с отгонкой низкомолекулярной части пека, интенсивно протекают реакции термической полимеризации с образованием нерастворимых в толуоле веществ, в то же время содержание нерастворимых в хинолине веществ заметно не изменяется.

Метод ПМР-спектроскопии позволяет выявить структурные особенности нефтекаменноугольных пеков. Наблюдается снижение количества алифатического водорода, находящегося в α -, β -, и γ -положениях к ароматическому кольцу, также снижаются расчетные значения степени замещения ароматических колец, средней длины алифатических заместителей и увеличивается значение фактора ароматичности, по сравнению с каменноугольным и нефтяным пеками, что свидетельствует о протекании при совместной дистилляции реакций циклизации с образованием ароматических структур.

Литература

1. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Metallurgy, 1981. 208 с.
2. Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс, 1997. 718 с.
3. McHenry E.R. // Light Metals. 1997. P. 543.
4. Лазарев В.Д., Махалова Н.П., Тюменцев В.М. и др. Патент РФ № 2080418. 1997.
5. Крюков В.В., Желнин В.М., Блудян М.А., Гайсин А.Х., Ведерников С.Л., Савинов В.И. Патент РФ №2013416. Заявлено 02.07.1992; опублик. 30.05.1994 // Бюлл. №10, 1994, с.10.

Влияние состава массивных катализаторов на скорость разложения 1,2-дихлорэтана

Ю.И. Бауман

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

E-mail: bauman@catalysis.ru

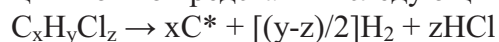
На сегодняшний день более половины оборота химической промышленности прямо или косвенно связано с участием хлора. Нарастание мощностей производства хлорорганических продуктов, расширение масштабов их использования, устойчивость этих соединений к биоразложению явились факторами их накопления в окружающей среде. К тому же, предприятиями хлорорганического синтеза ежегодно в мире производится около

1,5 млн. тонн отходов [1]. Зачастую, такие отходы представляют собой сложную смесь соединений 1-го и 2-го класса опасности.

В настоящее время хлорорганические отходы промышленных производств в основном утилизируются методами огневого обезвреживания [2]. Не смотря на широкий спектр использования, он не пригоден сегодня, так как при его проведении образуются такие высокотоксичные продукты как хлор, оксиды азота, фосген и диоксины. Кроме того, термическое сжигание требует большого расхода топлива, что вызывает потерю углеводородного сырья, приводит к выделению в окружающую среду диоксида углерода и быстрому износу оборудования [3].

Хорошо изученный в литературе процесс каталитического гидрохлорирования также оказывается малоприменимым для случая переработки многокомпонентных смесей хлорзамещенных углеводородов.

Мы предлагаем принципиально новый подход к проблеме утилизации хлорпроизводных углеводородов – каталитический пиролиз. Предлагаемый подход основан на использовании массивных металлических систем на основе металлов 8 группы и их сплавов в качестве катализаторов разложения хлорпроизводных углеводородов. В общем виде уравнение реакции можно представить следующим образом:



Видно, что в результате каталитического пиролиза хлоруглеводородов происходит образование углеродных нановолокон (C^*), водорода и хлороводорода. Последний, например, может снова быть использован в технологическом цикле производства винилхлорид-мономера. Последовательность стадий процесса сегодня расшифрована и известна под названием механизма «карбидного цикла», который подробно описан в работе [4].

В докладе представлены результаты исследования разложения 1,2-дихлорэтана на массивных никелевых сплавах. Эксперименты проводились в проточном реакторе, оснащенном микровесами Мак-Бена, что позволяло отслеживать скорость накопления углеродного продукта. Изучение влияния состава катализатора на скорость переработки хлоруглеводородов проводили в двух температурных режимах – 550°C и 700°C. В качестве катализаторов были выбраны следующие массивные сплавы: 1) никелевая лента (99.6 %); 2) Ni - Cr; 3) Ni - Cu; 4) сплав никеля с небольшим содержанием Al, Fe, Mn, Si.

По данным сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), полученный продукт представляет собой совокупность углеродных волокон. Установлено, что состав массивного катализатора влияет не только на кинетику процесса, но и на морфологию углеродного продукта. Так, например, на никелевом и никель-медном сплавах удельная площадь поверхности углеродных волокон, полученных при 700°C, составляет более 300 м²/г, а для продукта, образованного на других сплавах – не более 200 м²/г.

Полученный результат представляется перспективным с точки зрения дальнейшей разработки массивных катализаторов на основе никелевых сплавов для утилизации хлорорганических отходов с образованием УНВ с большой удельной поверхностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (проект ОХНМ РАН № 5.2.2).

Литература

1. Занавескин Л.Н., Конорев О.А., Аверьянов В.А.// *Хим. пром-ть*. 2002. №2. С.3-19
2. Карташев Л.М., Флид М.Р., Трегер Ю.А., Дасаева Г.С.// *Хим. пром-ть сегодня*. 2004. №7. С. 33-39
3. Демина Т.Я., Шаяхметова Л.Р.// *ВЕСТНИК ОГУ*. 2005. Т 2. №10. С. 10-13
4. Буянов Р.А., Чесноков В.В.// *Катализ в промышленности*. 2006. №2. С. 3

Изучение реологических свойств водных суспензий дисперсного углерода

А.А. Филиппева, Г.И. Раздьяконова

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

E-mail: lacsum@ihpp.oscsbras.ru

Ассортимент технического дисперсного углерода составляет десятки марок. Их выпускной формой является гранулят, суспензии, пасты [1]. Высококонцентрированные суспензии дисперсного углерода в водной среде, водно-органических и органических средах находят применение как пигменты в производстве искусственных волокон и наполнители тонкопленочных покрытий с электропроводными и диэлектрическими свойствами, воднодисперсионных красок, строительных растворов, криогелей и в других областях техники.

Для разработки технологических основ получения высококонцентрированных водных суспензий и расширения областей применения дисперсного углерода в его суспензионной выпускной форме необходимо получение исходных данных о нормах расхода поверхностно-активных веществ (ПАВ), обеспечивающих низковязкостные характеристики суспензий. Влияние поверхностной концентрации, природы и строения молекул ПАВ на стабильность и, следовательно, низкую вязкость суспензий дисперсного углерода изучены недостаточно.

Известно, что для получения текучих и устойчивых водных суспензий гидрофобного порошка требуется не менее 70 % его поверхности гидрофилизировать слоем ПАВ [1]. Устойчивость такой суспензии обусловлена адсорбционно-сольватным фактором. Однако, в рецептуре глубоко-черного красителя на основе технического углерода с удельной поверхностью 150-170 м²/г оптимальная концентрация анионоактивного аПАВ в составе диспергатора НФ составляет 0,2 масс. ч. на 1 масс. ч. [2], что не согласуется с рассчитанной по методике [1]. В отличие от минеральных и органических пигментов дисперсный углерод состоит из первичных агрегатов. Их коагуляция в агломераты и механическое зацепление придают устойчивость суспензии, которая обусловлена структурным фактором. Учитывая одновременные воздействия двух факторов (адсорбционно-сольватного и структурного) на устойчивость порошка технического углерода в воде и различие в структурности технического углерода разных марок требуется экспериментальная проверка количества ПАВ разной природы и разного строения, достаточного для получения его низковязкой суспензии.

Целью данного исследования является выявление влияния гидрофильно-липофильного баланса (чисел ГЛБ) ряда анионных, катионных, неионогенных и высокомолекулярных ПАВ на вязкость водных суспензий дисперсного углерода и нахождение их оптимальной концентрации в суспензии.

Оптимизацию концентрации ПАВ в суспензии осуществляли по реологическому критерию. Значения кинематической вязкости суспензий оценивали с точностью не хуже 0.5 %. Из динамики изменения кинематической вязкости водных суспензий технического углерода с добавками поверхностно-активных веществ (ПАВ) анионного, катионного и неионогенного классов от их концентрации определены точные концентрации ПАВ, отвечающие минимальной вязкости суспензии технического углерода, которые могут быть использованы в справочной литературе. Установлено, что для обеспечения текучести водной суспензии технического углерода требуется увеличение расхода поверхностно-активного вещества при снижении их чисел ГЛБ, а также при увеличении разветвленности молекул ионогенных ПАВ и молекулярной массы в ряду молекул нПАВ.

Литература

1. Индейкин Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов./ Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. - Л.: Химия, 1986. -160с.

2. Патент RU 2130097 С1, МПК С08У 3/20, Д06Р 1/673, С09В 67/42 Композиция для крашения химических волокон в массе / Г.И. Раздъяконова и др. (Россия); з. 96103169/04. Заявлено 19. 02. 96; Опубл. 10.05.99. Бюл. N 13. - 12с.

Ультразвуковой метод для получения катализаторов разложения углеводородов

Е.А. Жукова^{1,*}, И.А. Стрельцов², И.В. Мишаков^{1,2}, А.А. Ведягин^{1,2}

¹Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

*E-mail: kamizu@rambler.ru

Наиболее распространенным способом получения углеродных нановолокон (УНВ) на сегодняшний день является каталитическое разложение углеводородов на катализаторах, содержащих металлы 8-ой группы. Состав катализатора, природа разлагаемого углеводородного сырья и температура пиролиза относятся к основным параметрам, определяющим структуру углеродных волокон. Немаловажным фактором также является размер металлических частиц – центров роста УНВ, – ведь именно он определяет диаметр образующихся нитей. Основным недостатком катализаторов, содержащих малое количество активного компонента, является низкий выход УНВ по отношению к исходной массе катализатора и, как следствие, значительное содержание примесей в углеродном продукте. Напротив, повышение доли активного компонента в исходном катализаторе приводит к получению неоднородного продукта, что объясняется сложностью регулирования диаметра дисперсных металлических частиц.

Нами было исследовано влияние способа приготовления катализатора с высоким содержанием активного компонента на структуру углеродных нановолокон. Была получена серия катализаторов одинакового состава 78 % NiO + 12 % CuO/10 % MgO. Два катализатора синтезировались традиционными способами – соосаждением нитратов и механохимической активацией, а остальные были приготовлены с помощью ультразвукового распыления. Данный метод основан на ультразвуковой возгонке раствора солей предшественников и последующей сушке полученного тумана путем пропускания через печь [1]. Полученные катализаторы были испытаны в реакции разложения пропана.

Было показано, что способ приготовления влияет на структуру и размер частиц катализатора, что в свою очередь определяет диаметр углеродных нановолокон и максимальную степень накопления продукта. Для образцов катализаторов, полученных с помощью ультразвукового распыления, было установлено, что размер частиц и распределение их по размеру определяется главным образом концентрацией исходного раствора. Наиболее однородный продукт был получен на катализаторе, полученном из раствора, содержащего минимальную концентрацию солей предшественника (0.1 мас.%).

Литература

1. Suh W.H., Suslick K.S. // *J. Amer. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, № 34. P. 12007-12010.

Высокочистые многостенные углеродные нанотрубки

К.В. Елумеева^{1,2,*}, В.Л. Кузнецов¹, А.В. Ищенко^{1,2}, Н.Ю. Бейлина³, А.А. Степашкин³

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³ФГУП «НИИ графит», 111141, Москва, ул. Электродная, 2

E-mail: yellowmeeva@mail.ru

Углеродные нанотрубки со времен их открытия нашли широкое применение в различных научных областях благодаря своим уникальными физико-химическим свойствам. Для массового получения многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в основном используются методы, базирующиеся на пиролизе углеводородов или монооксида углерода в присутствии металлических катализаторов на основе металлов подгруппы железа. В силу этого, получаемые с их помощью МУНТ содержат примеси металлов используемых катализаторов.

В настоящее время наибольшее количество произведенных нанотрубок применяется для создания композиционных материалов с улучшенными механическими, электрическими и оптическими свойствами. Вместе с тем для ряда приложений требуются высокочистые МУНТ, не содержащие примесей металлов (создание электрохимических устройств, композиционных материалов, подвергающихся высокотемпературной обработке). Это обусловлено тем, что неорганические включения могут быть катализаторами локальной графитации и при повышенной температуре могут приводить к формированию новых графитоподобных образований, разрушающих структуру композита. Химические методы очистки не позволяют получать МУНТ с чистотой выше 97-98 %.

Данная работа посвящена получению высокочистых многостенных углеродных нанотрубок с содержанием примесей около 1 ppm и исследованию механизмов удаления металлических частиц из каналов МУНТ.

Способ очистки включает на первом этапе кипячение многостенных углеродных нанотрубок в растворе соляной кислоты с последующим высокотемпературным прогревом МУНТ (2200-2800°C). Разработанный метод очистки позволяет удалить не только примеси металлов катализатора, но и примеси других соединений, которые могут появляться при кислотной обработке МУНТ с сохранением морфологии углеродных нанотрубок.

Были исследованы образцы МУНТ двух типов - со средними внешними диаметрами 8-10 нм и 20-22 нм, полученных каталитическим пиролизом этилена в проточном кварцевом реакторе при температуре 650-750°C на различных Fe-Co катализаторах.

Исходные и очищенные образцы МУНТ были исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеноспектральным флуоресцентным методом на анализаторе ARL -Advant'x с Rh - анодом рентгеновской трубки (точность измерений $\pm 10\%$).

Согласно данным ПЭМ высокого разрешения прогрев МУНТ приводит к практически полному удалению частиц металлов, инкапсулированных во внутренних каналах трубок, а также к упорядочению структуры МУНТ.

Измерение удельной поверхности методом БЭТ показало, что при повышении температуры прогрева удельная поверхность получаемых образцов МУНТ уменьшается незначительно. По данным ПЭМ снижение удельной поверхности можно связать как с закрытием концов МУНТ, так и с уменьшением количества поверхностных дефектов.

Исследования исходных и прогретых МУНТ рентгеноспектральным флуоресцентным методом показали, что после прогрева при разных температурах количество примесей в трубках уменьшается. Прогревание образцов МУНТ при 2800°C обеспечивает практически полное удаление примесей из образцов. При этом удаляются не только примеси металлов катализатора, но и примеси других элементов.

Обсуждаются механизмы удаления металлических примесей из каналов МУНТ. Предполагается, что механизм может включать миграцию частицы металла по каналу трубки и миграцию металла сквозь стенку трубки.

Углеродный сорбент для протеомных исследований

А.В. Веселовская¹, О.Н. Бакланова¹, Т.С. Годовикова²,
Л.Г. Пьянова^{1,*}, В.А. Лихолобов¹

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 8

*E-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru

Известно, что при определенных заболеваниях в крови человека повышается уровень внеклеточных белков в крови. Структура многих из них до сегодняшнего времени не установлена. Протеомика - область науки, которая занимается структурно-функциональными исследованиями белков с использованием аффинных (селективных) сорбентов.

Развитие биотехнологии, медицинской диагностики, протеомики и ряда других областей потребовало создания высокоселективных и производительных методов разделения, очистки и анализа белковых соединений с использованием специальных носителей, которые соответствовали требованиям: (механическая прочность, нерастворимость в биологических жидкостях, высокая химическая чистота, способность к десорбции патологического белка с поверхности сорбента для дальнейшего анализа, высокая селективность, инертность по отношению к форменным элементам крови, отсутствие пылевыведения).

Целью данной работы является создание сорбентов, обладающих избирательной сорбцией по отношению к биополимерам для целей медицинской диагностики, протеомики и биотехнологии.

Выбор подходящего носителя, модификатора для получения таких сорбентов имело важное значение для решения поставленной задачи.

В результате выполнения данного исследования на основе мезопористого углеродного материала получен сорбент, функционализированный различными модификаторами для целей протеомики (с целью сорбции определенных патологических белков при ряде заболеваний). Полученный адсорбент, «настроен» на извлечение внеклеточных белков крови, связывающих определенные белки при различных заболеваниях.

С помощью физико-химических методов анализа изучены свойства исследуемых образцов. Установлено, что функционализация поверхности углеродного сорбента приводит к изменению ее текстурных характеристик и увеличению кислородсодержащих групп, способных к взаимодействию с белковыми соединениями патологической природы.

Подходы к повышению эффективности Pt/C катализаторов жидкофазного окисления спиртов

К.М. Каприелова, И.И. Овчинников

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

E-mail: ignateva@catalysis.ru

Процессы парциального окисления спиртов до соответствующих альдегидов и кислот являются важными процессами в химической промышленности. Традиционное использование стехиометрического количества неорганических окислителей, таких как перманганат и дихромат калия, приводит к экологическим и экономическим проблемам, связанным с большим объемом токсичных отходов. В связи с этим, большой интерес вызывает окисление спиртов на металлических катализаторах, позволяющих проводить реакции в водных растворах и использовать в качестве окислителя кислород.

Наиболее перспективными для промышленного использования остаются Pt/C системы, однако существующие методы их синтеза пока не обеспечивают достаточной активности и стабильности. Мы показали, что Pt/C катализаторы могут проявлять гораздо более высокую активность (в некоторых случаях - на порядок), чем это следует из литературных данных. Для синтеза Pt/C катализаторов использовался простой и промышленно приемлемый метод щелочного гидролиза хлоридного предшественника. Каталитическая активность образцов исследовалась в реакции жидкофазного окисления спиртов различной природы: первичные, вторичные, ненасыщенные и аминоспирты. В рамках используемого метода была проведена оценка влияния условий нанесения и восстановления активного компонента, типа углеродного носителя (традиционные активированные угли, микро- и мезо-пористые угли, сажи, а также новые углеродные носители). В результате проведенной работы выявлены факторы, оказывающие наибольшее влияние на эффективность Pt/C систем в процессах окисления спиртов и предложены подходы, обеспечивающие 100 % конверсию субстрата за короткое время и в мягких условиях (30°C, 1 атм.).

Глубокая очистка водородсодержащих смесей от монооксида углерода путем его селективного окисления на медно-цериевых катализаторах в микроканальных реакторах

Д.И. Потемкин^{1,2,*}, Г.Л. Семин^{1,2}, П.В. Снытников^{1,2}, В.А. Собянин^{1,2}

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

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

*E-mail: potema@catalysis.ru

В связи с активным развитием технологий водородной энергетики в последние годы встала проблема глубокой очистки водородсодержащих смесей от монооксида углерода, который является ядом для анода низкотемпературного топливного элемента, с уровня 0.5 – 2 об.% до уровня ниже 10^{-3} об.%. Перспективным методом очистки газовой смеси от СО является реакция селективного окисления монооксида углерода. Ранее было показано, что одними из активных и селективных катализаторов данной реакции являются медно-цериевые системы, в которых медь находится в высокодисперсном состоянии на поверхности оксида церия [1].

В данной работе было исследовано влияние метода приготовления и содержания меди в медно-цериевых катализаторах на их активность в реакции селективного окисления СО

(Рис. 1). Было показано, что оптимальными каталитическими характеристиками обладает катализатор, содержащий ~5 мас.% меди, приготовленный методом пропитки. Для дальнейших исследований был выбран этот катализатор.

Селективное окисление CO в присутствии H₂ является высокоэкзотермичной реакцией, в этой связи организация эффективного отвода выделяющегося тепла имеет ключевое значение при проведении этого процесса, и должно учитываться при конструировании реакторов. Один из подходов, обеспечивающих высокую теплопроводность, заключается в нанесении активного компонента в каналы микроканальных реакторов.

Было показано, что использование микроканального реактора снижает выходную концентрацию CO и расширяет температурный интервал, в котором достигается концентрация CO ниже 10⁻³ об.% (Рис. 2).

Были изучены кинетика реакции окисления CO и кинетика побочной реакции окисления водорода. Было показано, что реакции окисления водорода и CO проходят независимо, с поглощением общего реагента – кислорода. Для определения кинетических констант реакцию проводили при малых степенях превращения (<10 %).

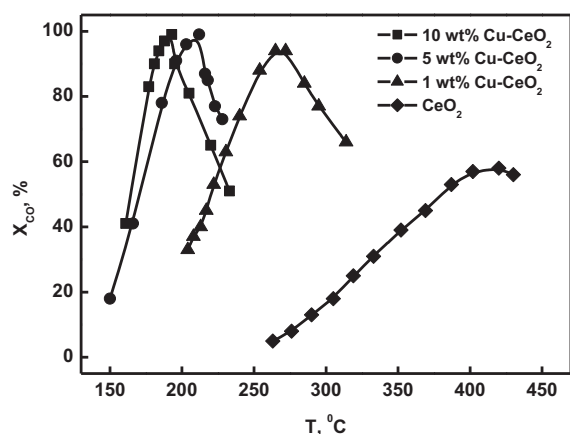


Рис. 1. Зависимость концентрации CO от температуры для катализаторов с различным содержанием меди, полученных методом Пекини.

Состав реакционной смеси: 1 об.% CO, 1.5 об.% O₂, 10 об.% H₂O, 20 об.% CO₂, 65 об.% H₂ и He – баланс. Скорость потока: 58000 см³г⁻¹ч⁻¹.

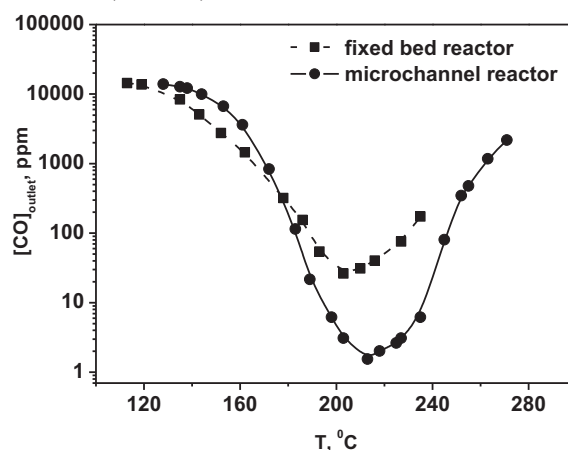


Рис. 2. Зависимость конверсии CO от температуры.

Состав исходной газовой смеси: 1.5 об.% CO, 2.3 об.% O₂, 10 об.% H₂O, 20 об.% CO₂ и 65 об.% H₂ и He – баланс. Скорость потока: 58000 см³г⁻¹ч⁻¹.

Исследованы текстурные характеристики катализатора. На основании полученных данных о кинетике реакций изучено влияние внутренней диффузии на эффективность использования внутренней поверхности катализатора.

С целью исследования возможности масштабирования технологии, проведены испытания блока микроканальных реакторов с суммарной массой катализатора 730 мг. Испытания проводились в температурном интервале от 100 до 300°C, при потоках газовой смеси 80 000 – 240 000 см³г⁻¹ч⁻¹. При всех исследованных потоках газовой смеси достигалась концентрация CO менее 10⁻³ об.%.

Работа частично поддержана грантом по программе «УМНИК» Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере и государственным контрактом № П185.

Литература

1. Снытников П.В., Стадниченко А.И., Семин Г.Л., Беляев В.Д., Боронин А.И., Собянин В.А. // Медно-цериевые оксидные катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях I. Каталитическая активность // *Кинетика и катализ*. 2007. Т.48. С. 463.

Синтез катализаторов (CuO+CeO₂)/стеклоткань для очистки обогащенных водородом смесей от СО

Л.Н. Степанова, Д.А. Шляпин*, П.Г. Цырульников, В.И. Вершинин

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

*E-mail: dash@ihcp.oscsbras.ru

В последнее время возрос интерес к водородной энергетике, в основе которой лежит использование реакции окисления водорода в качестве источника энергии. Энергия окисления водорода может быть преобразована в электроэнергию при помощи специальных устройств - топливных элементов (ТЭ) [1]. Топливом для низкотемпературных ТЭ служит водородсодержащая газовая смесь, в состав которой, помимо H₂, CO₂, N₂ и H₂O входит и СО. Подача в ТЭ смеси с содержанием СО выше 10 ppm приводит к необратимому отравлению платинового электрода, поэтому такая газовая смесь нуждается в глубокой очистке от СО. Одним из вариантов очистки является селективное окисление СО до СО₂. В литературе предложено много катализаторов селективного окисления СО, в основном на основе благородных металлов [2]. Такие катализаторы весьма эффективны в реакции окисления СО и позволяют снизить его содержание до 0,001%. Но их существенным недостатком является высокая стоимость. Одной из альтернатив катализаторам на основе благородных металлов являются оксидные медно-цериевые катализаторы CuO+CeO₂ [3].

Целью нашей работы был синтез нанесённых катализаторов (CuO+CeO₂)/стеклоткань, а также исследование их каталитических свойств в реакции селективного окисления СО в присутствии водорода. Катализаторы были приготовлены методами поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ) и импульсного поверхностного термосинтеза (ИПТ).

В ходе работы были исследованы три серии образцов катализаторов:

- 4%(CuO+CeO₂)/стеклоткань, полученные методом ПСТ;
- 8%(CuO+CeO₂)/стеклоткань, полученные методом ПСТ;
- 4%(CuO+CeO₂)/стеклоткань, полученные методом ИПТ.

В каждой серии катализаторов варьировалось мольное отношение активных компонентов CuO:CeO₂ = 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4.

Каталитические свойства образцов в реакции окисления СО определяли на установке проточного типа, используя исходную газовую смесь состава: 1 об.% СО, 2 об.% O₂, 8 об.% N₂, 89 об.% H₂. Общий расход смеси составлял 10 мл/с.

В качестве меры активности образцов использовали следующие параметры: температуру достижения 95 % степени конверсии монооксида углерода и температуру достижения 100 % конверсии, если она достигалась в условиях реакции. При сопоставлении образцов по селективности использовались значения этого параметра при температуре достижения 95 % степени конверсии СО.

Было установлено, что:

- независимо от суммарного содержания оксидов, наилучшими по показателям конверсии и селективности оказались катализаторы с мольным соотношением CuO:CeO₂=1:2;
- метод импульсного поверхностного термосинтеза приводит к более активным и катализаторам окисления СО, чем метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (Рис.1) ;
- метод ИПТ позволяет синтезировать катализаторы, по своей селективности не уступающие катализаторам, полученным методом ПСТ, но при этом содержание активных компонентов на них в два раза меньше (Рис. 2).

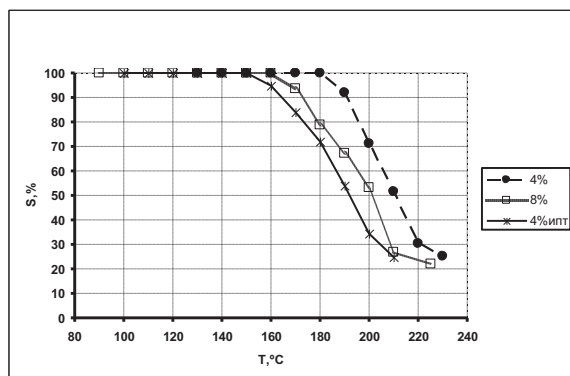


Рис. 1. Зависимость конверсии CO от температуры для катализаторов с мольным отношением активных компонентов CuO:CeO₂ = 1:2.

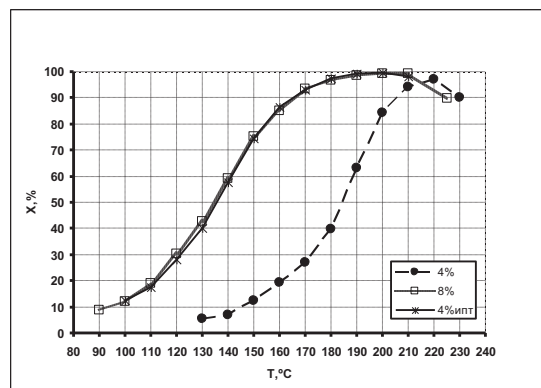


Рис. 2. Зависимость селективности процесса окисления CO от температуры для катализаторов с мольным отношением активных компонентов CuO:CeO₂ = 1:2.

Литература

1. Снытников П.В., Собянин В.А. Новые перспективные методы производства и использования водорода. / *Промышленный катализ в лекциях*, 2006, т. №6, 52с.
2. Igarashi H., Uchida H., Suzuki M., Sasaki Y., Watanube M. / *Appl.Catal. A: Gen.*, 1997, vol.159, P.159
3. Снытников П.В., Стадниченко А.И., Семин Г.Л., Беляев В.Д. Медно-цериевые оксидные катализаторы селективного окисления оксида углерода в водородсодержащих смесях. / *Кинетика и катализ*, 2007, т.48. №3, С. 463-471

Окислительное бромирование алкенов в присутствии катализатора Pd(OAc)₂-LiNO₃ в среде HOAc-bmimBr-HBr

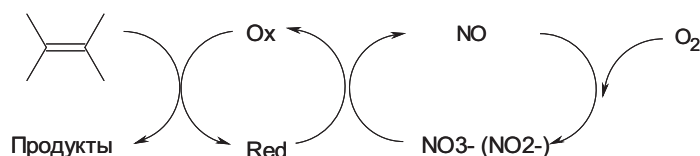
Д.В. Требушат*, В.А. Уткин, Л.И. Кузнецова, Н.И. Кузнецова

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

*E-mail: trebushat@catalysis.ru

В присутствии окислителя LiNO₃ и каталитических количеств Pd(OAc)₂ в двухкомпонентном растворителе HOAc-bmimBr протекает окислительное бромирование этилена [1]. При содержании bmimBr 40 % наблюдалась максимальная скорость реакции и селективность образования основного продукта дибромэтана (до 95 мол.%). В продолжение этой работы, изучена возможность использования молекулярного кислорода в качестве стехиометрического окислителя для бромирования этилена и других олефинов.

Было обнаружено, что скорость бромирования этилена в растворе Pd(OAc)₂-LiNO₃ повышается, когда контактирующая с раствором газовая смесь содержит кислород. Сравнение кинетических кривых поглощения газа и кривых накопления продуктов во времени показывает, что молекулярный кислород действительно участвует в регенерации нитрат- (или нитрит-) анионов, и таким образом, может служить стехиометрическим окислителем в реакции окислительного бромирования.



Для предотвращения постепенной дезактивации системы в раствор вводилась бромистоводородная кислота по мере ее расходования на образование продукта. В этом режиме каталитическая реакция протекает с постоянной скоростью без потери селективности в образовании дибромэтана.

Этот вариант каталитической системы был протестирован в окислительном бромировании нескольких алкенов и бутадиена. Оказалось, что система эффективна в бромировании терминальных алкенов, которые с высокой селективностью превращались в соответствующие 1,2-дибромалканы. Для селективного бромирования циклогексена и бутадиена необходим выбор более мягких условий процесса.

Литература

1. Balandina T., Larina T., Trebushat D., Adonin N., Kuznetsova N. Effect of ionic liquid BMImBr on palladium-catalyzed oxidation of ethylene with LiNO_3 // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. – 2009. – V. 97. – N. 2. – P. 191-197.

Изучение влияния химического состава и условий термообработки на свойства системы $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ как катализатора алкилирования изобутана бутенами

Е.Д. Федорова^{1,2}, М.О. Казаков^{1,*}, А.В. Лавренов¹, Т.А. Калинина²

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а

E-mail: max@ihcp.oscsbras.ru

Алкилирование изобутана бутенами относится к числу наиболее важных процессов получения компонентов высокооктановых экологически чистых бензинов. Современные промышленные технологии алкилирования, основанные на использовании в качестве катализаторов серной и фтористоводородной кислот, имеют ряд недостатков, связанных с токсичностью, коррозионной активностью, сложностью разделения катализаторно-продуктовой смеси, необходимостью утилизации отработанных кислот. Решение вышеперечисленных проблем возможно за счет внедрения процессов твердокислотного алкилирования, к числу перспективных катализаторов для которых относятся системы на основе сульфатированного диоксида циркония (SZ). При этом становится необходимым проведение оптимизации уровня кислотных свойств SZ для обеспечения наилучшего сочетания активности и селективности действия катализатора в процессе алкилирования.

В рамках данной работы в качестве метода регулирования кислотных и каталитических свойств SZ для применения в процессе алкилирования рассмотрено его модифицирование добавками оксида алюминия. Образцы системы $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (SZA) с различным содержанием Al_2O_3 получали смешением сульфатированного гидрата диоксида циркония и псевдобемита с последующим прокаливанием.

По результатам термического анализа и данным о химическом составе образцов установлено, что в системе SZA наряду с сульфатированным диоксидом циркония происходит образование и сульфатированного оксида алюминия. Увеличение содержания оксида алюминия в составе SZA до 48 мас.% при температуре прокалывания 650°C приводит к увеличению удельной поверхности и объема пор от 110 до $188 \text{ м}^2/\text{г}$ и от 0.09 до $0.39 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. При этом все образцы SZA имеют смешанный фазовый состав, представленный тетрагональной модификацией ZrO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Изучение кислотных свойств методом ИК-спектроскопии адсорбированного CO показало наличие на поверхности катализаторов ЛКЦ средней силы (п.п. адсорбированного CO около 2203 см^{-1}). Увеличение содержания Al_2O_3 в образцах приводит к снижению кислотности, что связано с более низкой собственной кислотностью оксида алюминия по сравнению с SZ.

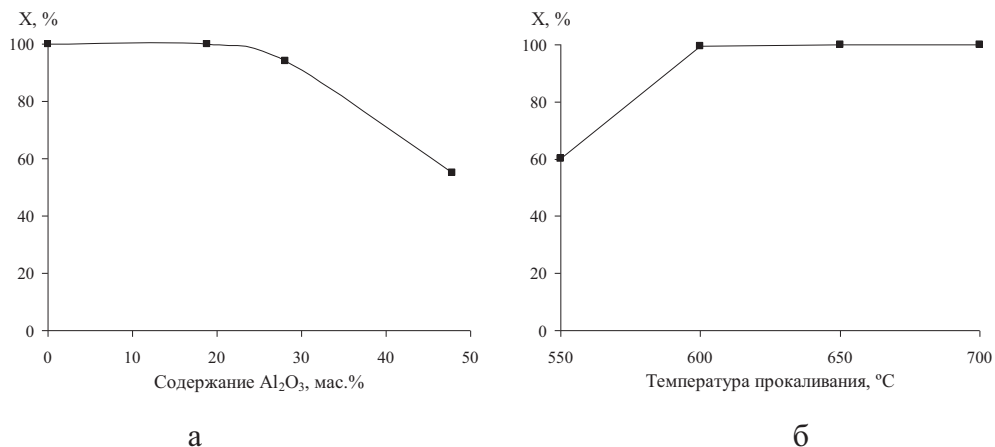


Рис. 1. Влияние содержания Al₂O₃ (а) и температуры прокаливания (б) на степень превращения бутенов (X, %).

Протекание процесса алкилирования изобутана бутенами изучали в автоклаве с перемешиванием при 40°C, массовой скорости подачи бутенов 0.2 ч⁻¹, давлении 2.0 МПа и продолжительности эксперимента 1 час. Как видно из рис. 1а, увеличение содержания оксида алюминия в SZA более 19 мас.% приводит к снижению активности катализатора в процессе алкилирования, что согласуется с данными об изменении кислотности. Оптимальным содержанием Al₂O₃ в катализаторе можно считать уровень около 19 мас.%, при котором обеспечивается полное превращение бутенов и близкий к стехиометрическому выход продуктов C₅₊ около 1.9 г/г. При этом содержание целевых триметилпентановых углеводородов (ТМП) в составе алкилата достигает 60 мас.%. Активность немодифицированного SZ является избыточной для алкилирования и приводит к развитию побочных реакций самоалкилирования изобутана и крекинга, основными продуктами которых являются углеводороды C₅-C₇.

Изучение влияния температуры прокаливания для образца SZA, содержащего около 19 мас.% Al₂O₃, показало, что высокая степень кристалличности системы (более 95 %) обеспечивается в интервале 650-700°C. Образцы, сформированные при 550-600°C, отличаются наличием заметных количеств аморфных соединений и более низким уровнем кислотных свойств. Как видно из рис. 1б, для достижения полного превращения бутенов температура прокаливания SZA должна составлять не менее 600°C. Наибольший выход ТМП достигается на образце, прокаленном при 650°C.

Таким образом, оптимальным катализатором алкилирования изобутана бутенами на основе SO₄²⁻-ZrO₂-Al₂O₃ является система, содержащая в своем составе около 19 мас.% оксида алюминия и сформированная в результате прокаливании при 650°C.

Природа координации водорода и кислорода в смешанном адсорбционном слое на грани Pt(111): DFT-расчеты

А.А. Брылякова^{1,2,*}, В.В. Городецкий¹

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: sametova@catalysis.ru

Реакция окисления водорода на металлах платиновой группы относится к классической модельной реакции гетерогенного катализа. Реакция описывается механизмом Ленгмюра-Хиншельвуда, включающим стадии диссоциативной адсорбции молекул водорода, кислорода и образование интермедиата в виде адсорбированных ОН-групп. В настоящее время, благодаря применению современных экспериментальных и теоретических методов исследования поверхности, наблюдается значительный прогресс в описании природы

химической связи атомов водорода и кислорода, адсорбированных на поверхности металлов. Цель настоящих теоретических исследований состоит в расчете методом теории функционала плотности (DFT) геометрии адсорбции и частот колебаний атомов $H_{\text{адс}}$, $O_{\text{адс}}$, OH-групп, молекул O_2 и H_2O , адсорбированных на грани Pt(111), в зависимости от координационного окружения.

Расчеты проводили с помощью программы ESPRESSO-3.1, позволяющей с использованием метода DFT рассчитывать электронную структуру периодических систем. Поверхность грани Pt(111) моделировали тремя слоями платины в виде «слэба». Адсорбированные атомы водорода, кислорода или OH-группы могут находиться на грани Pt(111) в четырех состояниях: 3-х связанном (hcp), 3-х связанном (fcc), 2-х связанном (bridge) и 1-связанном (on-top). Показано, что частота симметричных валентных колебаний, перпендикулярных поверхности, сильно зависит от координационного числа атомов $H_{\text{адс}}$ и $O_{\text{адс}}$ в адсорбционном центре.

Расчеты показывают, что атомы $H_{\text{адс}}$ и $O_{\text{адс}}$ адсорбируются преимущественно в 3-х связанных (fcc и hcp) формах (см. табл. 1). Образование OH_{адс}-группы сопровождается переходом атома кислорода из трехсвязанного состояния (fcc) в двухсвязанное состояние Pt₂-(OH)_{адс} (bridge), а в стадии образования продукта реакции – молекул H₂O_{адс} – последующим переходом атома кислорода из двухсвязанного состояния в односвязанное состояние Pt₁-(OH₂)_{адс} (on-top), с освобождением центров, активных в диссоциативной адсорбции H₂ и O₂. Согласно расчетам, молекулы O₂ адсорбируются в двухсвязанном состоянии на чистой и покрытой слоем адсорбированных атомов водорода ($\theta_H = 0.25$ ML; 0.5 ML) поверхности грани Pt(111). При увеличении покрытия по водороду молекулы O₂ вступают в химическое взаимодействие с $H_{\text{адс}}$.

Табл. 1. Координация, равновесные расстояния (r_0) от поверхности, межатомные расстояния (d_0) и частоты нормальных колебаний (ν_{\perp}) атомов $H_{\text{адс}}$, $O_{\text{адс}}$, OH-групп, молекул O_2 и H_2O на грани Pt(111), рассчитанные методом DFT при покрытиях $\theta = 0.25$ ML.

Система	Координация	$r_0, \text{Å}$	$d_0, \text{Å}$	$\nu_{\perp}, \text{см}^{-1}$
H/Pt(111)	fcc	0.97		1218
	hcp	0.97		1212
O/Pt(111)	fcc	1.23		499
OH/Pt(111)	bridge	1.71	0.97	427
H ₂ O/Pt(111)	on-top	2.26	0.97	265
O ₂ /Pt(111)	bridge	1.85	1.35	420

Работа поддержана грантами РФФИ № 08-03-00454 и № 08-03-00825.

Влияние природы материала катализатора на образование продуктов субокислительного высокотемпературного пиролиза метана

С.С. Сигаева*, П.Г. Цырульников

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

E-mail: s_in_cube@mail.ru

Большие запасы природного газа определяют его значение для химической индустрии [1-2]. Важно отметить новый путь превращений метана в ценные продукты, например, компоненты моторных топлив, развиваемый фирмой Sunfuel Inc. [3], первой стадией которого является некаталитический окислительный пиролиз метана с получением ацетилена, его последующим гидрированием в этилен и олигомеризацией последнего в компоненты моторных топлив. С нашей точки зрения, первой стадией такого способа переработки может стать каталитический субокислительный пиролиз метана при соотношениях метан / кислород, меньших, чем принятые для реакций парциального окисления метана в синтез-газ или окислительной конденсации метана, при температурах, больших 1000°C. Есть основания полагать, что использование катализаторов даже при таких условиях позволит увеличить селективность процесса по ацетилену [4].

Нами разработана методика, согласно которой метан подается непосредственно на катализатор, представляющий собой разогреваемую электрическим током спираль. При этом мы использовали спираль из термообработанной фехральной проволоки [5].

Было найдено, что процесс превращения метана на фехралах в отсутствие кислорода протекает в двух областях:

- 1) при температурах 600-950°C с преимущественным образованием этана и этилена;
- 2) при температурах более 950°C с уменьшением образования этана и этилена и с увеличением селективности по ацетилену с ростом температуры.

Температура перехода от одной области к другой (около 950-1000°C) характеризуется максимальным образованием углерода и продуктов уплотнения.

Целью представленной работы является изучение влияния природы резистивного материала на селективность продуктов высокотемпературного окислительного пиролиза метана.

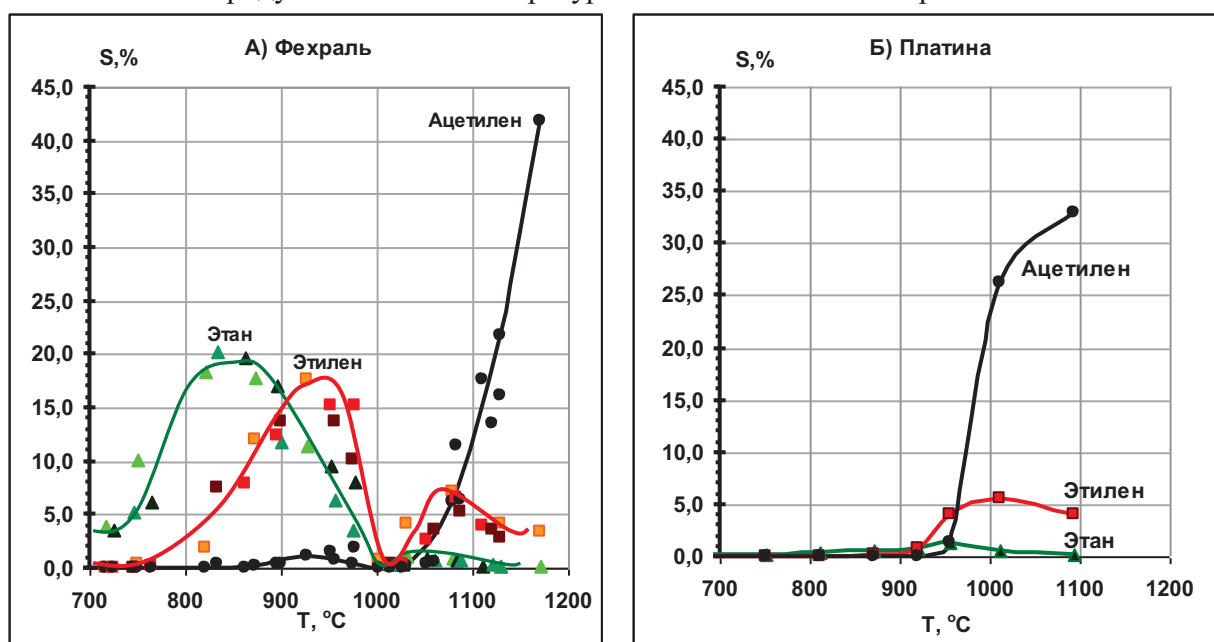


Рис. 1. Зависимость селективности продуктов субокислительного пиролиза метана от температуры для соотношения метан : кислород = 15:1 для А) фехрала и Б) платины.

На рис. 1. представлено распределение селективностей по продуктам для платины и термообработанной фехральной проволоки для соотношения метан : кислород = 15:1. Как следует из представленных данных, для платиновой спирали кривые зависимостей селективностей по продуктам от температуры резко отличаются от полученных для фехральной проволоки и по температурам для максимумов селективностей, и по величинам самих максимумов.

Литература

1. Миллер С.А. Ацетилен и его свойства, получение и применение. М.: Химия, 1969;
2. Евланов С.Ф., Лавров Н.В. Научные основы каталитической конверсии углеводородов. – М., 1977. - 232с.
3. Sean C. Gattis, Edward R. Peterson, Marvin M. Johnson, P.E. The ÉCLAIRS Process for Converting Natural Gas to Hydrocarbon Liquids, SYNFUELS International Inc., www.sunfuel.com
4. Brophy J.H., Manning R.P. //European Patent №0178853, A2 В 3/02 23.04.85.
5. Сигаева С.С., Цырульников П.Г., Шляпин Д.А., Дорофеева Т.С., Войтенко Н.Н., Вершинин В.И., Давлеткильдеев Н.А., Кузнецов Г.Б., Канашенко С.Л. // Пиролиз метана на катализаторе Ni / фехраль. 1. Подготовка носителя и приготовление катализатора// *Журнал прикладной химии*, 2009, т.82, №2, с. 313 - 316

Исследование реакции диспропорционирования СО на металлах подгруппы железа

О.И. Зеленкина^{1,2}, А.А. Ведягин^{1,2,*}

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

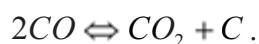
²Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

*E-mail: vedyagin@catalysis.ru

Среди современных экологических проблем особое место занимает проблема эффективной очистки промышленных газовых выбросов от загрязняющих веществ, основными из которых являются оксиды серы и азота, а также монооксида углерода (СО). К основным источникам поступления СО в атмосферу можно отнести предприятия металлургии, нефтяной и химической промышленности. Помимо этого монооксид углерода образуется при неполном сгорании топлива в печах и в двигателях внутреннего сгорания, причем доля выбросов СО от автомобильного транспорта составляет около 60 % от общего количества его выбросов в атмосферу. Ежегодно в атмосферу поступает 350 – 600 · 10⁶ тонн монооксида углерода.

Из существующих методов утилизации СО особо следует выделить каталитическое окисление. Предлагаемые для этой цели катализаторы, как правило, содержат благородные металлы или сложные оксиды. Активное вещество катализатора наносится на поверхность носителя, в качестве которого могут выступать либо блочные носители с сотовой структурой, либо гранулированные носители с развитой поверхностью. Однако высокая стоимость благородных металлов существенно сужает область их применения. В связи с этим поиск альтернативных каталитических систем представляется весьма актуальным.

Из известных реакций монооксида углерода особый интерес представляет так называемая реакция Будуара:



Равновесие в данной реакции достигается сравнительно легко. При температуре ниже 450°C в присутствии катализатора равновесие полностью сдвигается в сторону образования

углерода и углекислого газа. Катализаторами для данной реакции могут служить металлы подгруппы железа.

Данная работа посвящена синтезу катализаторов, содержащих металлы подгруппы железа, различными методами и исследованию их в реакции Будуара. Железо-, кобальт- и никельсодержащие катализаторы с различной концентрацией активного компонента были синтезированы методами соосаждения, пропитки и ПСТ. В качестве предшественников активного компонента были использованы нитраты соответствующих металлов. Полученные образцы были исследованы на установке проточного типа в реакции окисления/диспропорционирования СО. Концентрацию кислорода в реакционной смеси варьировали от 0 до 10%. Полученные результаты позволили определить концентрационную область протекания реакции Будуара. Установлено, что данная реакция является причиной дезактивации (закоксовывания) катализаторов окисления монооксида углерода при малых концентрациях кислорода.

Влияние природы предшественника на активность и селективность Pd-Ga/Сибунит катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен

Н.С. Смирнова¹, Д.А. Шляпин^{1,*}, Л.С. Кибис², Н.Б. Шитова¹, П.Г. Цырульников¹

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

*E-mail: dash@ihcp.oscsbras.ru

В настоящее время превращение природного и попутного нефтяных газов в более ценные углеводороды является одной из важных научно-технических задач. Согласно [1], путем окислительного пиролиза C₁ - C₃ углеводородов можно получить смесь, содержащую около 7 – 8% ацетилена. Фирмой «Synfuels» предложена технология превращения природного газа в жидкие углеводороды («ECLAIRS process» [2]), где важнейшей стадией является жидкофазное селективное гидрирование ацетилена до этилена на палладиевом катализаторе. Образующийся этилен подвергают олигомеризации с получением компонентов моторных топлив. Согласно [3], в качестве катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена используют палладий на носителе; при этом наилучшими характеристиками обладают образцы, модифицированные галлием и индием.

Целью данной работы было изучение влияния предшественника палладия и способа приготовления палладий-галлиевых катализаторов на их каталитические свойства в реакции селективного жидкофазного гидрирования ацетилена.

Нанесенные Pd-Ga/Сибунит катализаторы готовили методом пропитки из растворов. В качестве предшественников палладия и галлия использовали [Pd(NH₃)₄](NO₃)₂, Pd(NO₃)₂, H₂PdCl₄ и Ga(NO₃)₃. Испытания образцов катализаторов проводили в безградиентном проточном реакторе типа «каталитическая утка» при следующих условиях: температура – 90°C, скорость подачи реакционной смеси – 100 мл/мин, частота качаний «утки» ≥ 5 – 6 с⁻¹, масса катализатора – 100 мг, объем N-метилпирролидона (растворитель) – 10,0 мл. Реакционная смесь состояла из 4 об.% ацетилена, 90 об.% водорода и 6 об.% гелия (баланс до 100%). Состав газовой смеси до и после реактора регистрировали с помощью хроматографа.

В качестве показателей для сравнения образцов по каталитическим свойствам использовали степень превращения ацетилена и селективность по этилену. Результаты каталитических испытаний представлены ниже (табл. 1).

Табл. 1. Конверсия и селективность по этилену на 400 минуте эксперимента.

№	Состав образца	Предшественник палладия	X _{C₂H₂} , %	S _{C₂H₆} , %	S _{C₂H₄} , %
1	0.5 % Pd/Сибунит	[Pd(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	100	64	28
2	0.5 % Pd – 1.3 % Ga/Сибунит	[Pd(NH ₃) ₄](NO ₃) ₂	100	62	29
3	0.5 % Pd/Сибунит	Pd(NO ₃) ₂	99	59	39
4	0.5 % Pd – 1.3 % Ga/Сибунит	Pd(NO ₃) ₂	100	45	41
5	0.5 % Pd/Сибунит	H ₂ PdCl ₄	100	40	52
6	0.5 % Pd – 1.3 % Ga/Сибунит	H ₂ PdCl ₄	95	26	62

Для всех испытанных образцов наблюдалось практически полное превращение ацетиленов, при этом селективности по этилену сильно зависели от природы предшественника палладия. Наибольшие значения селективности по C₂H₄ (62 %) наблюдались для образцов, полученных из тетрахлорпалладиевой кислоты.

Образцы, содержащие 1 % Pd/Сибунит и 1 % Pd – 2,6% Ga/Сибунит были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Согласно результатам РФЭС, палладий присутствует на поверхности катализатора Pd/Сибунит в виде мелких металлических кластеров (E=335,7 эВ) и в виде оксида палладия (E=337,2 эВ). Для образца 1 % Pd – 2.6 % Ga/Сибунит было отмечено появление новых линий с E_{св}=336.0 эВ и 337.7 эВ. Данные пики могут быть связаны с возможным образованием смешанной фазы Pd_xGa_yO_z.

Литература

1. Харламов В. В, Алипов Н. Е, Коновалов Н. И. Окислительный пиролиз метана до ацетиленов. – Уфа: Издательство УГАТУ, 2001. – 52 с.
2. Gattis S. C., Peterson E. R., Johnson M. M. The ÉCLAIRS process for converting natural gas to hydrocarbon liquids. – Texas, 2004. – 13 с.
3. Patent US № 7408091 B2.

Фотокаталитическое окисления этанола под видимым светом на полупроводниковых катализаторах

Е.А. Козлова^{1,2,*}, Т.П. Коробкина^{1,2}, М.А. Насалевич^{1,2}, С.В. Черепанова^{1,2},
А.В. Воронцов^{1,2}, С.В. Цыбуля^{1,2}, А.А. Валеева³, Н.С. Кожевникова³,
А.А. Лемке³, А.А. Ремпель³

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Институт химии твердого тела УрО РАН, 620041, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

*E-mail: kozlova@catalysis.ru

В настоящее время остро стоит проблема очистки воды и воздуха от различных загрязнений. В качестве метода очистки широкое распространение получил фотокатализ на полупроводниках. При фотокаталитическом способе очистки в большинстве случаев используется диоксид титана. Было показано, что фотокаталитическое окисление на TiO₂ под действием УФ-излучения происходит с высоким квантовым выходом (до 80 % в газовой фазе). Основным недостатком TiO₂ является его активность под действием только ближнего УФ света. Комбинирование полупроводников с модификаторами различного химического

состава, имеющими различные уровни энергии валентной зоны и зоны проводимости, является многообещающим методом для значительного сдвига края поглощения полупроводника в видимую область. Существует множество различных веществ, проявляющих фотокаталитическую активность под видимым светом, но наиболее стабильным, демонстрирующим высокую эффективность в видимой области спектра катализатором является сульфид кадмия (CdS) с энергией запрещенной зоны около 2,4 эВ. Было бы интересно объединить положительные свойства диоксида титана (фотоустойчивость с высоким квантовым выходом в УФ-диапазоне) и сульфида кадмия (высокая фотокаталитическая активность под видимым светом) в фотокаталитических системах CdS/TiO₂. Целью данной работы является детальное изучение процессов фотокаталитического окисления этилового спирта на поверхности полупроводниковых композитов CdS/TiO₂ и установление возможности увеличения эффективности таких реакций.

В рамках данной работы для получения высокоактивных под видимым светом фотокатализаторов предлагается использование полупроводниковых композитов на основе оксидов титана и сульфида кадмия. Были проверены активности катализаторов CdS и CdS/TiO₂, приготовленных в Институте катализа СО РАН и Институте химии твердого тела УрО РАН (Таблица 1). Для проведения реакции окисления этанола катализатор наносился на стеклянную подложку размером 3 × 3 см. Масса наносимых на стеклянные носители катализаторов варьировалась от 5 до 10 мг, в зависимости от их способности к равномерному распределению по носителю. Площадь наносимого на носитель (стеклянную пластинку) катализатора составляла 3.14 см². Окисление происходило под светом ртутной лампы ДРШ-1000 с фильтром ЖС 11 (пропускание при длине волны $\lambda > 400$ нм) в герметичном реакторе объемом 135 мл. Скорость измерялась по увеличению содержания ацетальдегида в реакционной смеси. Все фотокатализаторы были исследованы методом РФА для нахождения фазового состава. Особенности синтеза фотокатализаторов, их структурные характеристики и активность в реакции окисления этанола приведены в табл. 1.

Табл. 1. Особенности синтеза фотокатализаторов, их структурные характеристики и активность в реакции окисления этанола.

№	Состав	Особенности синтеза образцов	$W_{(CH_3COH)}$, мкмоль/ час	Фазовый состав	При- меси	CdS, ОКР, нм
1	CdS	CdCl ₂ + Na ₂ S, золь-гель метод	0,085	CdS (Г)	CdOHCl	3,7
2	CdS	CdCl ₂ + Na ₂ S, золь-гель метод, многократная промывка	0,25	CdS (Г)	-	4
3	CdS/ZnS	Cd(CH ₃ COO) ₂ /Zn(CH ₃ COO) ₂ / Na ₂ S (автоклавирование при 180°C)	0,11	CdS/ZnS, стр-па вюрцита	-	9
4	CdS/ZnS	Cd(CH ₃ COO) ₂ /Zn(CH ₃ COO) ₂ / Na ₂ S (прокаливание в аргоне 900°C)	0,035	CdS/ZnS, стр-па вюрцита	CdO, ZnO	30
5	CdS/TiO ₂	Нанесение наночастиц CdS на коммерческий TiO ₂ Hombifine N	0,26	TiO ₂ (A)	-	P/A
6	TiO ₂ Hombifine N	Пропитка TiO ₂ Hombifine N р- ром CdCl ₂ /Na ₂ S/Трилон Б	0,13	TiO ₂ (A)	-	-

Среди недопированного сульфида кадмия максимальную активность показал образец №2, синтезированный по золь-гель методу из хлорида кадмия и сульфата натрия. Его структурные характеристики близки к характеристикам образца №1, однако согласно рентгенограммам в нем содержится значительно меньше примесей (не идентифицированы), тогда как в составе образца №1 содержится CdOHCl, который вероятно дезактивирует фотокатализатор, таким образом, при приготовлении фотокатализаторов важна стадия промывки. Полученные образцы смешанного сульфида цинка и кадмия показали сравнительно низкую активность в окислении этанола, хотя оба имеют каталитически активную структуру вюрцита, это может быть связано с большим размером ОКР. При сравнении образцов №5 и 6 видно, что нанесение сульфида кадмия на коммерческий диоксид титана Nombifine N увеличивает его активность в области видимого света в 2 раза. Таким образом, сочетание двух полупроводников позволяет получить высокоактивные катализаторы окисления под видимым светом.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН и УрО РАН № 36, гранта НАТО SfP-981461, и гранта МНТЦ 3305.

Дегидроалкилирование аренов алканами на катализаторе $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2$

М.О. Казаков*, А.В. Лавренов

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

*E-mail: max@ihcp.oscsbras.ru

В связи с ужесточением экологических требований существует необходимость развития технологий, позволяющих получать бензиновые топлива с пониженным содержанием бензола в своем составе. При производстве товарных бензинов основным источником ароматических углеводородов, в том числе бензола, являются продукты процесса каталитического риформинга. Так, в зависимости от фракционного состава сырья и условий проведения процесса содержание бензола в риформинг-бензине может достигать 4-6 мас.%. Учитывая то, что в бензиновом фонде отечественных нефтеперерабатывающих предприятий доля данного компонента составляет не менее 45 мас.% получение экологически чистых топлив, содержащих не более 1 об.% бензола, невозможно лишь за счет компаундирования. Получившие на сегодняшний день практическое применение способы снижения содержания бензола основываются либо на удалении бензолобразующих компонентов из сырья процесса каталитического риформинга, либо предполагают выделение бензолсодержащей фракции из получаемых продуктов для дальнейшей переработки, в ходе которой бензол удаляется за счет гидрирования, гидроизомеризации, алкилирования алканами или путем экстракционного выделения.

В настоящей работе рассмотрено протекание реакции дегидроалкилирования бензола алканами, которая может быть использована для удаления бензола из бензиновых фракций путем перевода его преимущественно в арены C₇-C₈ за счет взаимодействия с продуктами крекинга алканов, также входящих в состав исходного бензинового сырья. В качестве катализатора данной реакции впервые использована система на основе сульфатированного диоксида циркония (SZ), модифицированного оксидами никеля и рения. Изучение процесса дегидроалкилирования проводилось на модельной смеси н-гексана (67 мас.%) и бензола (33 мас.%) при температурах 120-300°C и давлении 3.0 МПа в среде водорода.

В результате показано, что немодифицированный SZ имеет низкую активность в превращении смеси н-гексана и бензола, значения степеней превращения которых не превышают 8%. Как раздельное, так и совместное модифицирование SZ оксидом никеля (2 мас.% Ni) и рения (0.3 мас.% Re) приводит к увеличению активности катализатора.

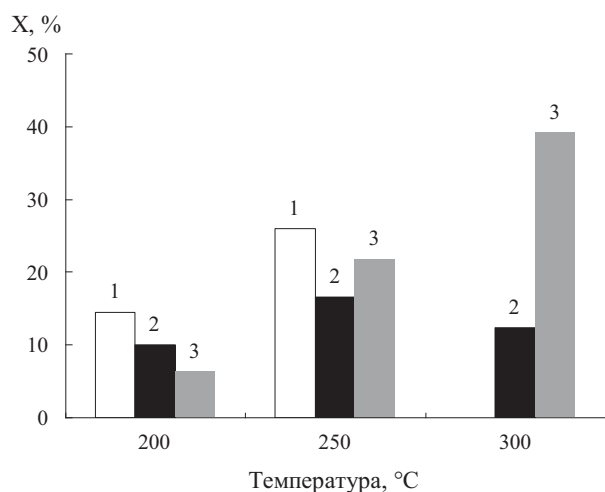


Рис. 1. Степень превращения бензола (X, %) на катализаторах: 1 – Re/SZ (при 300°C нет данных), 2 – Ni/SZ, 3 – Ni-Re/SZ.

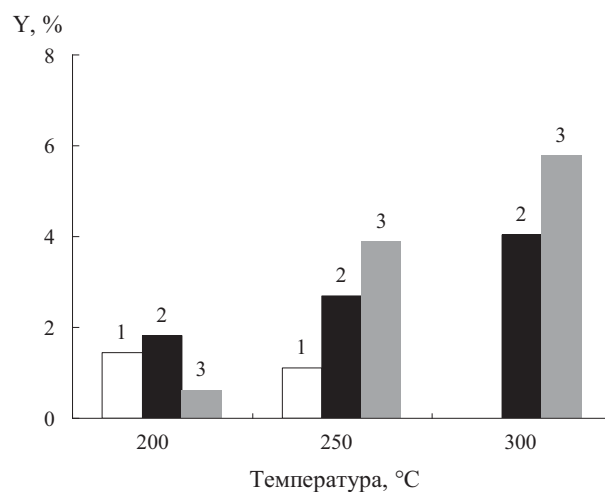


Рис. 2. Выход алкилбензолов (Y, мас.%) на катализаторах: 1 – Re/SZ (при 300°C нет данных), 2 – Ni/SZ, 3 – Ni-Re/SZ.

На катализаторах $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SZ}$ и $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{SZ}$ при температурах 250–300°C степень превращения н-гексана достигает уровня 70–85 %. Модифицирование SZ положительным образом сказывается и на превращении бензола (рис. 1), максимальная степень превращения которого составляет около 40 мас.% и достигается при температуре 300°C с использованием катализатора $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{SZ}$. Наряду с гидрированием основным направлением превращения бензола является его алкилирование, приводящее к образованию аренов C_7 и выше (рис. 2). Этот процесс становится заметным начиная с 200°C и интенсифицируется при дальнейшем повышении температуры до 300°C. При этом селективность образования аренов C_{7+} на SZ-катализаторах, содержащих в своем составе NiO, находится на уровне 50 %, а наибольший выход алкилбензолов достигается на катализаторе $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{SZ}$ при 300°C.

В заключении сообщения обсуждается возможный механизм реакции дегидроалкилирования бензола алканами.

Разработка методики экстракции с цеолита FeZSM-5 продуктов окисления CH_4 α -кислородом при 25°C

М.В. Парфенов, Е.В. Староконь*, Л.В. Пирютко, С.И. Аборнев, Г.И. Панов

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

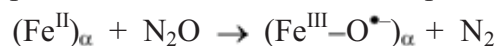
E-mail: starokon@catalysis.ru

Важную информацию для понимания механизмов гетерогенных каталитических реакций дает идентификация первичных продуктов реакции, находящихся на поверхности катализатора. Зачастую такую идентификацию не удастся надежно провести, используя стандартные физико-химические методы. Например, вследствие недостаточной для спектральных методов концентрации поверхностных продуктов, перекрытия сигналов продуктов с сигналами катализатора и т.п. В этом случае существенную помощь может оказать применение метода экстракции первичных продуктов каталитической реакции с последующим их анализом традиционными методами.

Работа посвящена разработке методики экстракции с цеолита FeZSM-5 продуктов окисления метана активным поверхностным кислородом (α -кислород, O_α). Выбор для исследования цеолита FeZSM-5 обусловлен его замечательной способностью катализировать ряд реакций селективного окисления с участием закиси азота (N_2O), таких как окисление бензола в фенол, дегидрирование, эпоксирирование и др. [1]. Помимо практической важности FeZSM-5, благодаря высокой концентрации активных α -центров ($\text{Fe}^{\text{II}}_\alpha$) (до 100

μмоль/г), является также очень удобной модельной системой, позволяющей проводить исследования механизмов реакций на количественном уровне.

Известно, что α-центры при температуре выше 200°C легко окисляются N₂O с образованием α-кислорода, представляющего собой анион-радикал [2]:



O_α обладает высокой реакционной способностью и уже при 25°C окисляет различные углеводороды, включая метан [3]. Окисление метана протекает по диссоциативному механизму и сопровождается появлением в ИК-спектрах двух интенсивных п.п. 2823 см⁻¹ и 2919 см⁻¹ и двух слабых п.п. 2945 см⁻¹ и 2964 см⁻¹ обусловленных (OCH₃)_α-группами (Рис. 1б). В спектре также появляется п.п. 3675 см⁻¹, относящаяся к (OH)_α-группам (не показано).

Прогрев цеолита при 200°C оказывает незначительное влияние на вид спектров (Рис. 1в), в то время как адсорбция H₂O при 25°C сопровождается существенным уменьшением п.п. от (OCH₃)_α-групп и появлением новых п.п. 2860 см⁻¹ и 2967 см⁻¹, относящихся к адсорбированному метанолу (Рис. 1г).

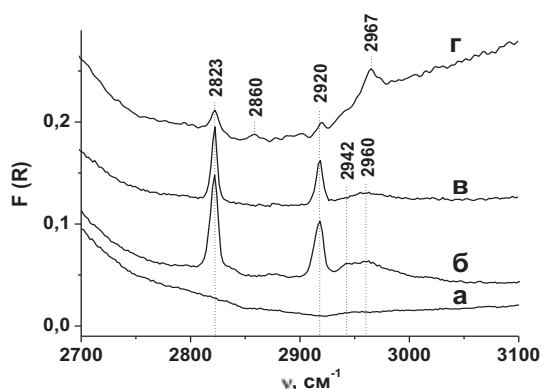


Рис. 1. FTIR-спектры цеолита FeZSM-5 в области СН-колебаний:

- а – после вакуумирования при 550°C; б – после реакции O_α с CH₄ при 25°C;
в – после вакуумирования при 200°C (2 ч.); г – образец, обработанный аналогично (в), за исключением адсорбции паров H₂O при 25°C после реакции с CH₄.

Показано, что вода играет ключевую роль при экстракции основного продукта окисления CH₄ – метанола (Рис. 2). В то же время для экстракции минорного продукта реакции - диметилового эфира (Y(ДМЭ)~ 6 %), присутствие воды не требуется. Экстракция водой дает заметно меньший выход метанола по сравнению с водосодержащими растворителями. Роль растворителя при экстракции состоит, вероятно, в предотвращении вторичных реакций метанола с некоторыми адсорбционными центрами цеолита. Природа растворителя при этом не играет существенной роли (Рис. 3). Максимально достигнутый за 4 последовательных цикла экстракции выход метанола и ДМЭ составил около 75 %, при этом неэкстрагируемые продукты остаются на поверхности цеолита и десорбируются в виде CO₂ при последующем нагреве до 550°C.

С учетом результатов ИК-спектроскопии, экстракции, а также принимая во внимание тот факт, что отношение CH₄ к O_α в реакции равно 1.75, мы можем предложить уточненный механизм реакции окисления CH₄, где Z – некие адсорбционные центры на цеолите.



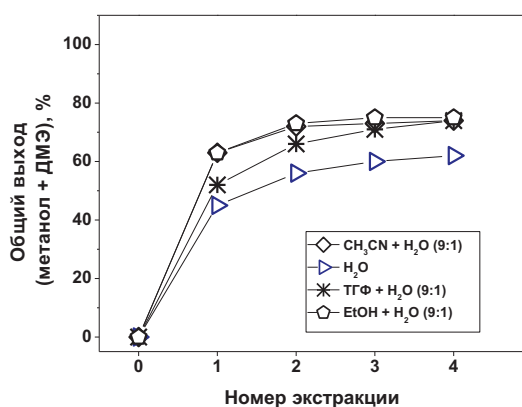


Рис. 2. Влияние концентрации воды в ацетонитриле и продолжительности экстракции на выход метанола.

Авторы благодарят РФФИ (грант 09-03-00614-а) за финансовую поддержку.

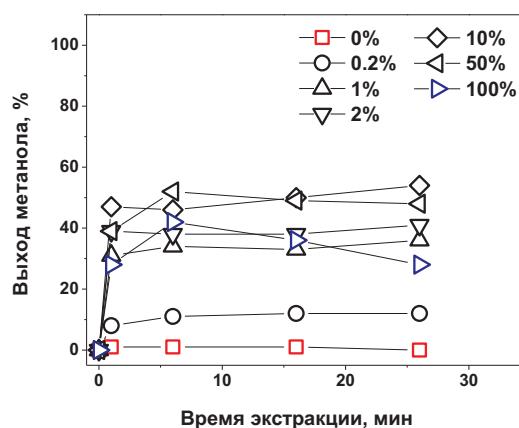


Рис. 3. Влияние количества циклов экстракций и природы растворителя на суммарный выход метанола и ДМЭ.

Литература

1. Panov G.I., Dubkov K.A., Starokon E.V. *Catalysis Today* 117 (2006) 148.
2. Dubkov K.A., Ovanesyan N.S., Shteinman A.A., Starokon E.V., Panov G.I., *J. Catal.*, 207 (2002) 341.
3. Дубков К.А., Соболев В.И., Панов Г.И., *Кинетика и катализ*, 39 (1998) 79.

Получение эфиров на основе трет-бутанола и спиртов C₂-C₄ в присутствии сульфокатионитов

А.А. Голованов*, М.И. Плещев, И.А. Грачева, Е.С. Химаныч

Тольяттинский государственный университет, 445667, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

*E-mail: aleksandgolovanov@yandex.ru

Алкил-трет-алкиловые эфиры (АТАЭ), являющиеся высокооктановыми присадками к бензинам, получают путем взаимодействия изобутилена (ИБ) или изоамиленов со спиртами в присутствии сульфокатионитов (СК). Альтернативным сырьем для синтеза АТАЭ может служить трет-бутанол (ТБ) – побочный продукт процессов эпоксицирования пропилена и окисления изобутана [1, 2]. Учитывая высокую потребность в изоолефинах для нефтехимического синтеза, этерификация ТБ алканаолами, как метод синтеза АТАЭ, представляет немалый интерес.

Исследовано влияние внешних условий, структуры РОН и катализатора на селективность ($s_{\text{АТАЭ}}$) жидкофазной этерификации ТБ, сопровождаемой побочным процессом внутримолекулярной дегидратации ТБ. Катализаторами служили гелевые и макропористые СК: КУ-2×8, КУ-23П, КУ-2ФПП и Amberlyst 15 WET (А-15). Процесс проводили в термостатируемых ампулах, $s_{\text{АТАЭ}}$ находили по соотношению концентраций АТАЭ и ИБ, которые определяли хроматографически.

С увеличением молекулярной массы РОН $s_{\text{АТАЭ}}$ уменьшается с 98.8 % для *t*-BuOEt до 90.4 % для *t*-BuOBu. Для вторичных спиртов $s_{\text{АТАЭ}}$ не превышает 44 %. Повышение температуры приводит к падению $s_{\text{АТАЭ}}$. При увеличении доли РОН $s_{\text{АТАЭ}}$ возрастает, что согласуется с [2]. Оптимальным принято РОН/ТБ = 3 при загрузке катализатора в 10 % от массы спиртов и $T=330-350$ К. В этих условиях наибольшая $s_{\text{АТАЭ}}$ (85-95 %) достигается при использовании катионитов КУ-2×8 и А-15.

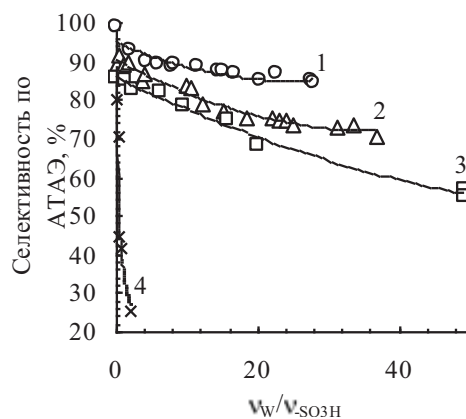


Рис. 1. Влияние степени гидратации СК на селективность синтеза АТАЭ: 1 – t-BuOEt на КУ-2×8; 2 - t-BuOPr на КУ-2×8; 2 - t-BuOBu на КУ-2×8; 4 - t-BuOPr на КУ-23П.

Вода ингибирует этерификацию ТБ, что согласуется с [2, 3]. Установлено, что с увеличением степени гидратации СК падает и $s_{\text{АТАЭ}}$, причем в ряду EtOH–PrOH–BuOH эффект усиливается (рисунок). Для макропористого КУ-23П увеличение степени гидратации сопровождается значительно более резким падением селективности по АТАЭ, чем для гелевого КУ-2×8.

Работа поддержана грантом Федерального агентства по образованию России.

Литература

1. Толстикова Г.А. Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука. 1976. 200 с.
2. Umar M., Saleemi A. R., Quaise S. // *Catalysis Communication*. 2008. Issue. 9. P. 721-727.
3. Рожков С.В., Бобылев Б.Н., Фарберов М.И., Работнова М.И. // *Кинетика и катализ*. 6. 1977. Т. XVIII. С. 1429 - 1438.

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ на PtLnCeZrO каталитических системах

Е.Л. Губанова^{1,*}, Н.Н. Сазонова¹, В.А. Садыков^{1,2}, А.С. Бобин^{1,3}, Г.М. Аликина¹, С.А. Покровская^{1,2}, Н.А. Чумакова^{1,2}, Н.В. Мезенцева¹, К. Миродатос³

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова, 630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON),

UMR 5256 CNRS - Université de Lyon, 2, av. A. Einstein, 69626 Villeurbanne cedex, France

E-mail: gubanova@catalysis.ru

В настоящее время большое внимание исследователей уделяется углекислотной конверсии метана (УК) в синтез-газ. Процесс УК является привлекательным с экологической точки зрения, так как в нем используются такие парниковые газы как метан и диоксид углерода. Одной из проблем процесса УК является быстрое зауглероживание катализатора [1-3]. В данной работе представлены результаты исследования особенностей механизма реакции УК на PtLnCeZrO катализаторах, а также влияния активного компонента и параметров процесса на каталитические свойства исследуемых систем с целью разработки стабильного и эффективного катализатора с низкой способностью к зауглероживанию.

Дисперсные смешанные оксиды Ln_{0.3}Ce_{0.35}Zr_{0.35}O_x (Ln = Pr, Gd, La) были приготовлены по методу Пекини [4]. Платину (0.5, 1.4, 1.6, 4.88 мас.%) наносили пропиткой по влагоемкости из раствора H₂PtCl₆. С целью минимизации влияния эффекта теплопереноса, а именно, выравнивания температурного профиля вдоль катализатора для высокоэндо термической реакции УК, активный компонент наносили тонким слоем на стенки

отдельного треугольного канала блочного катализатора (толщина стенки – 0.2 мм, сторона треугольника – 2.33 мм, длина канала – 10 мм) [5]. Для сравнения активный компонент тестировали в виде фракции 0.25 - 0.5 мм, которую насыпали в тот же канал. Исследования проводили с применением стационарных и релаксационных экспериментов в кварцевом реакторе, проточной установке, где анализ продуктов и реагентов осуществлялся посредством газового анализатора [6]. Концентрация CH_4 в реакционной смеси варьировалась от 1 до 12 об.%, при отношении $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1$ в интервале температур 650 – 800°C и времени контакта 4.7 – 15 мс. Перед реакцией катализатор тренировали в O_2 при 700°C. Также было изучено влияние тренировки образцов в различных смесях (O_2 , H_2 , $\text{CO}+\text{N}_2$, CH_4+N_2 , He) на их каталитические свойства.

Анализ экспериментальных данных, полученных в стационарных условиях для Pt/PrCeZrO катализатора, показал, что каталитическая активность на единицу поверхности линейно зависит от содержания Pt в интервале 0.5-4.88 мас.%. Такая зависимость согласуется с высокой дисперсностью Pt вследствие сильного взаимодействия Pt и подложки, стабилизирующего Pt в окисленном состоянии. После восстановления катализаторов в H_2 при 800°C наблюдалось падение активности, очевидно, что это происходило из-за спекания Pt. Однако, в течение определенной выдержки катализатора в потоке реакционной смеси, его активность увеличивалась в результате частичного реокисления сложного оксида-подложки диоксидом углерода.

Для образцов с одинаковым содержанием Pt активность зависела от подвижности кислорода решетки сложного оксида, увеличиваясь в ряду $\text{Pr}>\text{Gd}>\text{La}$. Катализатор, допированный Pr, имел близкий к равновесному выход по синтез-газу даже при времени контакта 5 мс и температуре, превышающей 800°C. Следует отметить, что для всех активных компонентов большая активность наблюдалась после окислительной тренировки.

Анализ кинетических данных релаксационных экспериментов, проведенных на отдельных каналах блочного катализатора с нанесенным активным компонентом на стенки канала, показал, что на окисленных катализаторах УК метана протекает основным образом через ассоциативный путь, включающий взаимодействие активированных CH_x частиц с карбонатами, стабилизированными катионными формами Pt на границе фаз Pt – подложка. Такому предположению соответствует наблюдение одновременного появления на выходе из реактора H_2 и CO в соотношении 1:1, после переключения потока He на реакционную смесь CH_4+CO_2 в первые 20 – 30 с.

На основе полученных данных были установлены основные стадии процесса УК метан на исследуемых системах и проведена оценка констант скоростей.

Работа выполнена в рамках совместной российско-французской лаборатории по катализу и при финансовой поддержке проектов OCMOL FP7, РФФИ–CNRS 09-03-93112.

Литература

1. Rostrup-Nielsen J.R., Christiansen L.J. *Appl. Catal. A* 126 (2) (1995) 381.
2. Qin D., Lapszewicz J. *Cat. Today* 21 (1994) 551.
3. Richardson J.T., Paripatyadar S.A. *Appl. Catal.* 61 (1990) 293.
4. Sadykov V., Kuznetsova T., Frolova-Borchert Yu., Alikina G., Lukashevich A., Rogov V., Muzykantov V., Pinaeva L., Sadovskaya E., Ivanova Yu., Paukshtis E., Mezentseva N., Batuev L., Parmon V., Neophytides S., Kemnitz E., Scheurell K., Mirodatos C., A. van Veen *Cat. Today* 117 (2006) 475.
5. Sadykov V.A., Mezentseva N.V., Alikina G.M. *Solid State Phenomena* 128 (2007) 239.
6. Gubanova E.L., A. van Veen, Mirodatos C., Sadykov V.A., Sazonova N.N. *Russ. J. Gen. Chem.* 78 (2008) 2191.

Изучение адсорбции циклических углеводородов на реконструированной Si(001): имитационное моделирование

В.А. Горбунов^{1,*}, А.В. Мышлявцев^{1,2}, М.Д. Мышлявцева¹, В.Ф. Фефелов¹

¹Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

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

*E-mail: vitaly_gorbunov@mail.ru

Последнее время, заметно возрос интерес к изучению поведения сложных органических молекул на границе раздела фаз. В плане фундаментальном исследуются поверхностные структуры адсорбционных монослоев, состоящих из сложных органических молекул. С прикладной точки зрения, органические самоорганизующиеся монослои (СОМ) могут использоваться для разработки полевых транзисторов, органических светодиодов, нелинейной оптики, газовых сенсоров и даже для хранения информации на молекулярном уровне. При этом структура органического СОМ является определяющим фактором – матрицей для дальнейшего роста органической плёнки, влияющей на структуру, ориентацию и тип органического слоя.

В предложенной работе мы исследуем поведение ненасыщенных циклических углеводородов на границе раздела газ-поверхность Si(001). Грань кремния (001) реконструируется путем объединения пар смежных атомов кремния в димеры, с образованием сильной σ связи и слабой π связи. В результате хемосорбции ненасыщенных органических молекул на такую поверхность протекает реакция [2+2] циклоприсоединения с образованием ди- σ связи Si-C. При хемосорбции сложных углеводородов, содержащих несколько ненасыщенных связей, адсорбированная на поверхности частица может иметь несколько конфигураций, в зависимости от количества ди- σ связей Si-C. Кроме того, недавно с помощью спектроскопии потерь энергии электронов был обнаружен стабильный π -прекурсор, который образуется в результате взаимодействия между молекулой ненасыщенного углеводорода и одним атомом кремния.

Задача данной работы заключалась в теоретическом исследовании образования поверхностных структур при адсорбции на грани Si(001) - 2×1 ненасыщенного циклического углеводорода – 1,4-циклогексадиена, способного различным образом адсорбироваться на адсорбционных центрах поверхности.

Известно, что модель решёточного газа является хорошим приближением для описания хемосорбции различных молекул на гранях монокристаллов. В рамках этого приближения нами была построена простая модель адсорбции 1,4-циклогексадиена на реконструированную поверхность кремния Si(001) - 2×1 . Модель учитывает образование на поверхности трёх различных адсорбционных комплексов: π -комплекса, ди- σ -комплекса и двойного-ди- σ -комплекса [1,2]. Образование каждого из выше указанных поверхностных комплексов сопровождается определённым тепловым эффектом (изменение полной энергии системы в результате образования данного поверхностного комплекса), который входит в модель в качестве параметра. Модель была исследована в рамках большого канонического ансамбля с помощью метода Монте-Карло и метода трансфер-матрицы. Термодинамическое равновесие достигалось с помощью адсорбционно-десорбционной (динамика Глаубера) и диффузионной (динамика Кавасаки) релаксации одновременно. При расчёте изотерм использовали стандартный алгоритм Метрополиса для большого канонического ансамбля.

На основании анализа вычисленных нами изотерм адсорбции, зависимостей степени покрытия поверхности от химического потенциала, энтропии адсорбционного слоя можно сделать следующие выводы:

1) Фазовое поведение модельного адсорбционного слоя во многом совпадает с поведением реального адсорбционного слоя 1,4-циклогексадиена на поверхности Si(001).

2) В системе только две фазы образуются в чистом виде: фаза, состоящая только из двойных-ди- σ -комплексов и фаза $c(2 \times 2)$, состоящая только из слабосвязанных π -комплексов. Фаза образованная только ди- σ -комплексами, в чистом виде не образуется – появление на поверхности ди- σ -комплексов приводит к образованию фрустрированной фазы. Однако экспериментально фаза состоящая, только из ди- σ -комплексов наблюдается. Это явление, по-видимому, связано с кинетическими эффектами (очень высокая энергия активации образования двойного-ди- σ -комплекса).

3) Фаза $c(2 \times 2)$ образуется в результате фазового перехода первого рода из фрустрированной фазы.

4) В системе имеет место явление немонотонного изменения функции степени покрытия поверхности от химического потенциала. Это значит, что в данной системе с увеличением давления в газовой фазе количество свободных активных центров может увеличиваться.

Литература

1. Cho J.-H., Oh D.-H., Kim K.S., Kleinman L. Adsorption structure of 1,4-cyclohexadiene on Si(001) // J. Chem. Phys. – 2002. – V.116. - P. 3800.
2. Kato H.S., Wakatsuchi M., Kawai M., Yoshinobu J. Different adsorbed states of 1,4-cyclohexadiene on Si(001) controlled by substrate temperature // J. Phys. Chem. C – 2007. – V.111. - P. 2557.

Исследование влияния состояния платины и форм адсорбции водорода на изомеризацию н-гексана на сульфатно-циркониевых катализаторах

К.В. Казанцев¹, М.Д. Смоликов¹, Е.В. Затолокина¹, Е.А. Паукштис², А.С. Белый¹

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

E-mail: ogelend@rambler.ru

Исследовано влияние состояния платины в модельных катализаторах, полученных смешением SO_4/ZrO_2 и $\text{Pt-X}/\text{Al}_2\text{O}_3$ с различным галоидом в роли лигандов ($\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$) на активность и селективность в реакции изомеризации н-гексана. Выявлены корреляции между температурной областью реакций изомеризации, активностью катализаторов и зарядовым состоянием платины. Показано, что эти корреляции связаны со способностью окисленной платины адсорбировать водород в повышенных количествах. В наиболее активных катализаторах стехиометрия адсорбции водорода H/Pt достигает $2.5 \div 3$. Были проведены исследования состояния платины методами ИКС адсорбированного CO в диффузном отражении и РФЭС, показавшие, что платина на катализаторах на основе сульфатированного оксида циркония находится в нескольких зарядовых состояниях. Кроме того, методами ИКС было показано, что адсорбция водорода на платине носит активированный характер и зависит от температуры. Методом H-D обмена на $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$ подтверждено образование гидрид-иона на платине в диапазоне температур $150\text{--}200^\circ\text{C}$.

Было предположено, что диссоциативная адсорбция водорода на окисленной платине с образованием гидрид-ионов и протонов приводит к модификации бренстедовских и льюисовских кислотных центров, что обуславливает регенерацию и образование новых кислотных центров и изменение кислотности уже существующих, в то же время диссоциативная адсорбция водорода на металлической платине с образованием атомарного водорода приводит к гидрированию предшественников коксовых отложений и обеспечивает стабильность катализаторов.

Сопряженная ароматизация бутана и гексана: влияние физико-химических свойств катализаторов на кинетические параметры реакции

Д.В. Голинский^{1,*}, В.В. Пашков¹, И.Е. Удрас¹, А.А. Буднева²,
Е.А. Паукштис², А.С. Белый¹

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54
²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

*E-mail: goldim@ihcp.oscsbras.ru

Изучение природы активных центров алюмоплатиновых катализаторов позволило установить, что наиболее активными катализаторами в сопряженной ароматизации бутана и гексана являются образцы с соотношением ЛКЦ/Pt^σ от 1,0 до 2,5. При этом каталитическая активность совпадает с количеством льюисовских кислотных центров средней силы (частота поглощения адсорбированного СО характеризуется п.п. 2211, 2235 см⁻¹). Исходя из полученного соотношения ЛКЦ/Pt^σ, было выдвинуто предположение, что на поверхности катализатора могут образовываться бинарные центры, которые, и являются наиболее активными в реакции сопряженной ароматизации бутана и гексана [1-2].

В данной работе методом ИК-спектроскопии предпринята попытка идентификации данных центров на поверхности катализаторов. Для этого были выбраны образцы с различным предшественником активного компонента (платины (H₂PtCl₆, Pt(CO₂)n) и разной природой носителя (γ-Al₂O₃, SiO₂). В качестве молекулы – зонда для изучения поверхности образцов был выбран, пропилен, аллиланион которого, является наиболее устойчивым из всех алифатических аллилов [3]. На полученных ИК спектрах адсорбированного пропилена после удаления газовой фазы имеются полосы характеризующие адсорбцию пропилена на парных центрах оксида алюминия Al³⁺-O²⁻ (п.п. 1570-75, 1600 см⁻¹) [4-5]. Кроме того, на катализаторе Pt^σ/Al₂O₃ появляется новая полоса поглощения 1593 см⁻¹. Как мы предполагаем, данная полоса поглощения может характеризовать адсорбцию пропилена на центре, который схематично можно изобразить Al³⁺ - Pt^σ(Cl). Данные по ИК-спектроскопии ОН-групп поверхности катализаторов, показывают, что при нанесении платины из H₂PtCl₆, на носителе исчезают полосы поглощения, характеризующие терминальные группы (пента – и тетраэдрические вакансии) на поверхности, что свидетельствует о закреплении PtCl₆²⁻ на данных центрах. При нанесении платины из Pt(CO₂)n закрепление происходит по мостиковым и терминальным группам. Расчет кажущейся энергии активации модельной реакции сопряженной ароматизации бутана и гексана показывает, что предшественник активного компонента имеет большое значение в превращении алканов. Так, в образце с платиной нанесенной из H₂PtCl₆ энергия активации сопряженной ароматизации составляет 58 кДж/моль, а в образце с платиной нанесенной из Pt(CO₂)n 170 кДж/моль. Это свидетельствует, что реакция протекает на разных активных центрах поверхности катализатора.

Проведено изучение влияния молекулярной массы сырья в ряду бутан+гексан, бутан+гептан, бутан+октан на кинетические параметры реакции сопряженной ароматизации. Полученные данные указывают на существенное увеличение активности в превращении углеводородов с увеличением молекулярной массы сырья.

Выводы:

1. полученные ИК-спектроскопические данные показывают, что на поверхности катализатора формируются центры Al³⁺ - Pt^σ(Cl) характеризующиеся п.п. 1593 см⁻¹ при этом платина закрепляется по терминальным группам поверхности оксида алюминия.
2. в зависимости от предшественника активного компонента реакция на поверхности катализатора протекает на различных активных центрах поверхности катализатора.
3. с увеличением молекулярной массы сырья происходит существенное увеличение активности сопряженной ароматизации сырья.

Литература

1. Пашков В.В., Голинский Д.В., Удрас И.Е., Белый А.С. Изучение совместного превращения бутана и гексана в присутствии нанесенных платиновых катализаторов/ Нефтехимия. 2009. т. 49. № 6.
2. Голинский Д.В., Пашков В.В., Удрас И.Е., Буднева А.А., Паукштис Е.А. Белый А.С. / Природа активных центров катализаторов реакции сопряженной ароматизации н-бутана и н-гексана. // 2-я Всероссийская Школа-конференция «Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике», 13-18 июля 2009г., г. Екатеринбург. с. 71.
3. Жермен Дж. / Каталитическое превращение углеводородов. М.: Мир, 1972.
4. Гордымова Т.А., Давыдов А.А. // Кинетика и катализ. 1979. т. 20. № 3. с. 733
5. Гордымова Т.А., Давыдов А.А. // Кинетика и катализ. 1979. т. 20. № 3. с. 727

Исследование простейшей модели многоцентровой адсорбции молекул с возможностью различной ориентации в адсорбционном монослое

В.А. Горбунов¹, А.В. Мышлявцев^{1,2}, М.Д. Мышлявцева¹, В.Ф. Фефелов^{1,*}

¹Омский государственный технический университет, 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

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

*E-mail: Fefelov_Vasiliy@mail.ru

В последнее время наблюдается значительный рост исследований, направленных на изучение поведения молекул, адсорбированных на поверхности твердых тел. С одной стороны это во многом обуславливается значительным прогрессом в техническом обеспечении экспериментов (сканирующая туннельная микроскопия, атомно-силовая микроскопия и т.д.). С другой стороны необходимостью в переходе на качественно другой уровень в создании микро(нано)электронных приборов (полевых транзисторов, органических светодиодов, нелинейной оптики, газовых сенсоров, хранителей информации, микропроцессоров ...) – на уровень атомов, молекул и их ансамблей. Данные экспериментов показывают, что при адсорбции молекулы занимают несколько активных центров поверхности и вследствие своей сложной структуры могут по-разному ориентироваться в адсорбционном монослое [1]. Несмотря на это, теоретических работ по исследованию подобных систем в свете многоцентровой адсорбции с возможностью различной ориентации молекул на поверхности очень мало [2,3].

Целью данной работы было построить и исследовать простейшую модель многоцентровой адсорбции с возможностью различной ориентации молекул в адсорбционном монослое.

Для построения модели адсорбционной системы мы использовали МРГ (модель решеточного газа). В рамках МРГ поверхность представляла собой двумерную решетку с квадратной симметрией. В качестве модельной молекулы-адсорбата был выбран димер – молекула, состоящая из двух одинаковых сегментов, расстояние между которыми равно постоянной решетки. Димер не обладает сферической симметрией и при адсорбции может занимать один или два активных центра поверхности (перпендикулярно или параллельно поверхности). Моделирование проводилось в большом каноническом ансамбле. Параметрами модели являлись: химический потенциал, температура, разница между теплотами адсорбции димера на два и на один активный центр, размер решетки. Модель исследовалась при помощи методов Монте-Карло и трансфер-матрицы.

Нами были построены графики функции степени покрытия поверхности и изотермы адсорбции, на которых видны два ярко выраженных плато. Этим плато соответствуют

упорядоченные фазы, возникающие в системе. В области низкого значения химического потенциала на поверхности наблюдается упорядоченная структура, состоящая только из димеров, адсорбированных на два активных центра. В области высокого значения химического потенциала – только из димеров, адсорбированных на один активный центр. Интересно, что структур, состоящих одновременно из параллельно и перпендикулярно ориентированных димеров, на поверхности не образовывалось. Также были построены графики дифференциальной теплоты адсорбции и внутренней энергии системы от плотности монослоя, из которых видно, что в системе наблюдаются два режим адсорбции.

Для каждой упорядоченной структуры был введен свой уникальный параметр порядка, который равнялся единице, если в системе имела место соответствующая упорядоченная фаза, и стремился к нулю, если ее не было. Исходя из значений параметров порядка, нами была построена фазовая диаграмма.

Литература

1. Su G.J., Zhang H.M., Wan L.J., Bai C.L., Wandlowski T. Potential-induced phase transition of trimesic acid adlayer on Au(111) // *J. Phys. Chem. B.* – 2004. – V.108. – P.1931 – 1937.
2. Engel W., Coubin L., Panizza P. Adsorption of asymmetric rigid rods or heteronuclear diatomic molecules on homogeneous surfaces // *Phys. Rev. B.* – 2004. – V.70. – P. 165407(1–11).
3. Davila M., Riccardo J.L., Ramirez-Pastor A.J. Fractional statistics description applied to adsorption of alkane binary mixtures in zeolites // *J. Chem. Phys.* – 2009. – V.130. – P.174715 (1–9).

In situ исследование окисления пропилена на палладии методами РФЭС и масс-спектрометрии

Ю.В. Дубинин^{*}, В.В. Каичев, А.В. Матвеев, В.В. Городецкий

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

**E-mail: dubinin@catalysis.ru*

В последние годы в мире обострилась серьезная проблема, связанная с загрязнением воздуха выхлопными газами автомобилей. Основной вред экологии наносят содержащиеся в них оксиды азота NO_x , CO и не полностью сгоревшие углеводороды. В настоящее время для очистки выхлопных газов используют так называемые «Three-way» катализаторы, активными компонентами в которых являются платина, палладий и родий [1]. Платина наиболее активна в окислении CO, родий – в восстановлении NO_x до N_2 , палладий проявляет наибольшую активность в окислении углеводородов. Данная работа посвящена изучению окисления пропилена на палладии как модельной реакции окисления углеводородов при очистке выхлопных газов.

Как правило большинство исследований в области катализа осуществляется при высоком давлении, в реальных каталитических условиях, путем анализа состава продуктов реакции в газовой фазе. К сожалению, при таком подходе возникают трудности в понимании деталей механизма реакции, которые важны для целенаправленного синтеза или усовершенствования катализаторов. С другой стороны в области Surface Science активно исследуются модельные каталитические системы в идеализированных условиях (в условиях сверхвысокого вакуума) с применением различных поверхностно-чувствительных методов. Такие работы существенно продвигают понимание механизмов многих каталитических процессов, однако, вопросы об активном состоянии катализатора, а также причинах его активации и дезактивации, часто остаются открытыми. Действительно, активность катализатора может существенно изменяться под воздействием реакционной среды. Для изучения реально работающих катализаторов, различные спектральные методы должны

применяться при повышенном давлении *in situ*, т.е. непосредственно во время протекания каталитических реакций [2]. Более того, необходимо совмещать исследование поверхностных свойств катализатора спектральными методами с одновременным наблюдением за каталитическим процессом путем анализа состава продуктов и реагентов в газовой фазе. В данной работе, мы демонстрируем, как совместное применение методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и масс-спектрометрии *in situ* обеспечивает более детальное понимание механизма реакции окисления пропилена на палладии.

В качестве модельного катализатора в работе использовались монокристаллы палладия Pd(110) и Pd(551). Исследования проводились в широком диапазоне давлений от 10^{-7} до 10^{-2} мбар при температурах 100-600°C. На первом этапе проводились исследования окисления пропилена методом температурно-программируемой реакции (ТПР), основанном на масс-спектрометрическом анализе газовой фазы в ходе нагревания и последующего охлаждения катализатора непосредственно в реакционной смеси. В процессе исследования был обнаружен гистерезис активности катализатора. Показано, что активность реакции в ходе нагревания резко возрастает при температурах 285, 230 и 210°C для отношений кислород/пропилен – 1:1, 10:1, 100:1 соответственно, в то время, как резкий спад активности в процессе последующего охлаждения наблюдается при 150°C.

Для выявления причин возникновения гистерезиса на втором этапе записывались *in situ* Cls, Pd3d и O1s спектры поверхности катализатора при его ступенчатом нагреве и последующем охлаждении в реакционной смеси. Установлено, что гистерезис активности связан с гистерезисом содержания кислорода и углерода в приповерхностной области Pd. Так, состояние с пониженной активностью соответствует фазе PdC_x. Данная фаза образуется на поверхности Pd из-за осаждения углерода и последующего частичного растворения его в приповерхностных слоях. В результате при низкой температуре даже в избытке кислорода происходит дезактивация катализатора. При нагревании до 210-285°C углерод полностью удаляется взаимодействуя с кислородом газовой фазы, что приводит к возрастанию каталитической активности. При охлаждении с высоких температур, когда фаза PdC_x отсутствует, доминирующим процессом является образование слоя адсорбированного кислорода и поверхностного оксида, который препятствует осаждению углерода даже при 150°C. Детальный анализ ТПР и РФЭС спектров позволил выявить причину меньшей активности палладия в диапазоне температур 250-350°C в ходе охлаждения в избытке O₂. Показано, что причиной падения активности в этом случае является образование поверхностного оксида, который также блокирует поверхность и препятствует адсорбции пропилена. Данный вывод подтверждается тем, что при увеличении соотношения O₂/C₃H₆ конверсия пропилена падает. Таким образом, для высокой каталитической активности необходима чистая металлическая поверхность, на которой пропилен и кислород могут диссоциативно адсорбироваться.

Литература

1. M.V. Twigg, *Appl. Catal.* B 70 (2007) 2-15.
2. A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, M. Hävecker, R. Blume, D. Teschner, S. Zafeiratos, R. Schlögl, V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, A.I. Nizovskii, H. Bluhm, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *Adv. Catal.* 52 (2009) 213-272.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 10-03-00877).

Исследование селективного окисления глюкозы до глюконовой кислоты в присутствии Pt, Pd и Au-содержащих катализаторов

И.В. Делидович^{1,*}, О.П. Таран^{1,2}, Л.Г. Матвиенко^{1,2}, А.Н. Симонов^{1,2}, Б.Л. Мороз^{1,2},
П.А. Пырьев^{1,2}, И.Л. Симакова¹, А.Н. Холодович¹, П.А. Симонов¹,
В.И. Бухтияров^{1,2}, В.Н. Пармон^{1,2}

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*E-mail: DIV@catalysis.ru

Глюконовая кислота широко используется в пищевой, фармацевтической, текстильной промышленности и медицине. Производят глюконовую кислоту ферментативным окислением глюкозы. В данной работе исследуется окисление глюкозы молекулярным кислородом в присутствии нанодисперсных Pt, Pd и Au-содержащих катализаторов как альтернативный экологически безопасный способ синтеза глюконовой кислоты.

Окисление глюкозы проводили в водном растворе в трехгорлом стеклянном реакторе при перемешивании магнитной мешалкой (900 об/мин), непрерывной подаче щелочи перистальтическим насосом (3М NaOH), атмосферном давлении, температуре 60°C, pH = 8.8-9.2. Для Pt и Au катализаторов мольное соотношение глюкоза/металл составляло 750/1. В присутствии Pd катализаторов реакцию проводили в диффузионном и кинетическом режимах при мольных соотношениях глюкоза/Pd = 750/1 и глюкоза/Pd = 1500/1, соответственно.

Исследовано окисление глюкозы до глюконовой кислоты в присутствии Pt и Pd катализаторов, нанесенных на углеродный носитель «Сибунит» [1, 2]. Показано, что катализаторы Pd/Сибунит в значительной степени превосходят по каталитической активности системы Pt/Сибунит. Продемонстрировано, что для эффективного окисления глюкозы на катализаторах Pd/Сибунит необходимо восстановление палладия непосредственно перед проведением реакции. Предварительное восстановление катализатора Pt/Сибунит не влияет на селективность окисления глюкозы и активность катализатора. Обнаружено, что удельная каталитическая активность катализаторов Pt/Сибунит в реакции окисления глюкозы до глюконовой кислоты не зависит от среднего диаметра частиц платины при его изменении в диапазоне от 1 до 5 нм. Напротив, для катализаторов Pd/Сибунит при проведении реакции в кинетическом режиме наблюдается размерный эффект: уменьшение среднего размера частиц металла приводит к уменьшению активности катализатора и снижению селективности образования глюконовой кислоты. Данное влияние дисперсности палладия на активность катализатора может объясняться тем, что наночастицы палладия с увеличением их размера, становятся более устойчивы к необратимой хемосорбции кислорода, и, следовательно, дезактивации [3]. Найдено, что селективность образования глюконовой кислоты (до 97 % при полной конверсии глюкозы) и устойчивость катализаторов Pd/Сибунит к дезактивации возрастают в случае проведения реакции в диффузионном режиме.

Помимо Pt и Pd катализаторов весьма перспективными для селективного окисления глюкозы представляются нанодисперсные Au-содержащие катализаторы. Нами исследована каталитическая активность в реакции окисления глюкозы систем Au/Al₂O₃ и Au/C, приготовленных различными методами [4, 5]. Селективность образования глюконовой кислоты на большинстве исследованных катализаторов составила 95-100 % при полной конверсии глюкозы. Катализатор Au/Сибунит, приготовленный методом «катионной адсорбции», показал наилучшую активность (450 моль_{Глю}·моль⁻¹_{Au}·ч⁻¹) из всех тестированных катализаторов. Обнаружено, что катализаторы Au/Al₂O₃ со средним диаметром частиц золота в диапазоне <d_{Au}> = 1-10 нм проявляют высокую активность в реакции окисления глюкозы, увеличение среднего размера частиц золота до 20 нм приводит к значительному

уменьшению активности катализатора. Показано, что присутствие хлорид-ионов в составе катализатора приводит к уменьшению активности без значительного влияния на селективность реакции. Анализ на содержание золота катализаторов и проб реакционной смеси после окончания каталитической реакции показал, что в ходе эксперимента не происходит вымывания золота с поверхности носителя в жидкую фазу.

Хорошие каталитические характеристики и стабильность катализаторов на основе золота позволяют рассматривать их использование в производстве глюконовой кислоты в качестве возможной альтернативы современному ферментативному окислению глюкозы.

Авторы благодарят РФФИ (гранты №08-03-00823, РФФИ-ОФИ-М №09-03-12272) и СО РАН (Интеграционная междисциплинарная программа №79) за финансовую поддержку исследований.

Литература

1. Kholodovich A.N. et. al. // *Kinetics and Catalysis*. 2008. Vol. 49, № 6. P. 886-892.
2. Simakova O.A. et. al. // *React. Kinet. Catal. Lett.* 2008. Vol. 95, № 1. P. 3-12.
3. Gallezot P. // *Catal. Today*. 1997, Vol. 37, № 4. P. 405-418.
4. Moroz B.L. et. al. // *Catal. Today*. 2009, Vol. 144. P 292-305.
5. Puryaev P.A. et. al. // *Proc. VI Russian Conf. "Scientific bases for Catalyst Preparation and Technology" BIC 2008*. P. 65-66.

Каталитический пиролиз тяжелых углеводородов под действием СВЧ излучения

Е.И. Удалов^{1,*}, Ю.Ю. Танашев¹, В.А. Болотов¹, Ю.Д. Черноусов², В.Н. Пармон¹

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

²Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3

*E-mail: udalov@catalysis.ru

За последние годы в мировой литературе появилось множество статей, посвященных использованию СВЧ излучения для проведения химических реакций. Такой интерес к микроволнам вызван тем, что нагрев при поглощении различными веществами проходящего сквозь них излучения имеет ряд отличий от традиционного нагрева, который используется повсеместно в лабораторной практике и промышленных процессах. Из всего ряда отличий между этими способами наибольший интерес представляет то, что при использовании микроволн для нагрева системы, содержащей несколько компонентов с различными электродинамическими свойствами, выделение тепла происходит неравномерно. При этом температура и скорость нагрева отдельных компонентов зависят от их способности к поглощению излучения, которую характеризует к.п.д. поглощения. Таким образом, в гетерогенной системе «реагент + катализатор» можно организовать селективный нагрев катализатора либо его активного компонента, создав тем самым специфические условия для протекания эндотермических каталитических реакций; в частности, возможна «закалка» продуктов, образующихся на поверхности катализатора и диффундирующих в объем реагента. При этом возможно образование продуктов, состав которых будет нетипичен для условий традиционного («равномерного») нагрева. В частности, данный подход можно пытаться использовать применительно к каталитическим процессам переработки высокомолекулярных углеводородов.

Известно, что углеродные материалы поглощают СВЧ излучение с большой эффективностью и высокой степенью преобразования энергии излучения в теплоту. Это позволяет нагреть их до высоких температур за достаточно короткое время. Если в качестве такого материала использовать углеродный сорбент, пропитанный тяжелыми нефтяными

фракциями, то при обработке его СВЧ излучением будет происходить десорбция тяжелых фракций, которая будет сопровождаться их терморазложением. Кроме того, можно ожидать, что в результате процесса в нефтяной фракции уменьшится содержание серы и переходных металлов, которые останутся в порах сорбента.

В работе представлены результаты экспериментов по терморазложению *n*-гексадекана, высокопарафинистой нефти и остаточных нефтяных фракций на различных катализаторах и сорбентах. Для проведения экспериментов использован СВЧ стенд, созданный к ИК СО РАН на базе стандартного источника СВЧ излучения частотой 2450 МГц, с плавной регулировкой мощности излучения в диапазоне 0,01 – 1,1 КВт. Продукты пиролиза анализировали на хромато-масс-спектрометре.

Эксперименты по пиролизу углеводородов путем селективного нагрева катализатора проводили в присутствии твердых веществ, обладающих высоким, более 50 %, к.п.д. поглощения СВЧ энергии. В этом случае подвод СВЧ энергии обеспечивает разогрев катализатора до температуры более 300°C, в результате чего на поверхности происходит образование более легких углеводородов, в том числе нормальных алканов и α -олефинов. При этом соотношение их концентраций сильно варьировалось на различных катализаторах от высокой (~90 %) селективности по олефинам при использовании магнитных микросфер, до селективного образования алканов при использовании цеолитов. Глубина превращения исходных веществ в отдельных случаях достигала 20 %. Катализаторы, на которых происходило селективное образование α -олефинов, имеют неоднородный фазовый состав. Это позволяет предположить, что во время пиролиза происходит перегрев отдельных участков катализатора, за счет которого осуществляется закалка продуктов реакции.

В экспериментах по десорбции тяжелых нефтяных фракций из пор сорбент, в качестве пропитываемого носителя использовали углеродный сорбент марки "Сибунит". Установлено, что при интенсивном энергоподводе, обеспечивающем разогрев сорбента до температуры 600°C и более со скоростью порядка 1000 °C/мин, происходит быстрое испарение углеводородов, сопровождающееся их терморазложением с глубиной порядка 50 % и образованием более легких алканов, алкенов, ароматических углеводородов и кокса. При этом в порах носителя остается около 20 % продуктов (предположительно, в виде кокса), что ведет к уменьшению удельной поверхности сибунита с 500 до 300 м²/г. В отдельных экспериментах в систему был добавлен слабо поглощающий СВЧ излучение цеолит ZSM-5, сквозь который проходили продукты десорбции. Это позволило увеличить степень терморазложения до 75 %, однако доля продуктов, которые остаются в порах носителя, осталась прежней.

Адсорбция оксида азота на модельных золотых катализаторах

А.В. Бухтияров^{1,*}, А.В. Нартова^{1,2}, Р.И. Квон¹

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*E-mail: avb@catalysis.ru

Исследования катализа на золоте продолжают около двадцати лет [1], однако причины высокой удельной активности золотых наночастиц до сих пор не выяснены. На данный момент установлен ряд практически важных реакций, в которых золото выступает в качестве катализатора, однако, при всем разнообразии катализируемых золотом реакций и используемых носителей, большинство исследователей согласны, что именно малый размер частиц золота является необходимым условием катализа, а носитель выступает в качестве их стабилизатора [2].

Методом термического вакуумного напыления золота на пленку оксида алюминия, сформированную на поверхности монокристалла NiAl(111) нами была приготовлена серия модельных нанесенных золотых катализаторов с различным размером частиц металла.

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были исследованы состояние активного компонента и превращения NO в адсорбционном слое на поверхности нанесенных золотых наночастиц и на гладкой (111) и ступенчатой (533) гранях монокристалла золота в интервале температур от 300 до 500 К и давлениях до 100 Па.

Показано, что грань Au(111) не проявляет активности в адсорбции и разложении NO. Адсорбция и диспропорционирование оксида азота происходит лишь на ступенчатой грани массивного золотого образца при повышении температуры образца до 320 К и давлениях NO порядка 5 Па и выше. Адсорбция оксида азота на нанесенных на оксид алюминия золотых частицах происходит уже в условиях высокого вакуума ($P(\text{NO}) = 10^{-4}$ Па). Обнаружен размерный эффект в активности нанесенных золотых катализаторов по отношению к адсорбции и разложению оксида азота: образцы с более мелкими частицами золота активны при более низких температурах и давлениях NO. Методом РФЭС на поверхности модельных нанесенных катализаторов обнаружены два адсорбционных состояния азота – атомарный азот с $E_{\text{св}}(\text{N}1s) = 399.8$ эВ и частицы N_2O с $E_{\text{св}}(\text{N}1s) = 403.5$ эВ. Причём N_2O в адсорбционном слое сохраняет стабильность лишь в узком интервале температур и давлений и только на частицах золота большего размера.

Таким образом было установлено, что приготовленные методом термического напыления золота в вакууме модельные нанесенные золотые катализаторы проявляют активность в разложении оксида азота. Так же показано, что активность золота в реакции разложения NO и селективность процесса (соотношение N_2 и N_2O в продуктах реакции) сложным образом зависят как от размера частиц золота, так и от условий проведения процесса (температуры катализатора и давления в газовой фазе). Это означает, что при варьировании размеров нанесенных золотых частиц и условий проведения реакции можно добиться образования азота, без образования побочного продукта - закиси азота.

Литература

1. Haruta M., Yamada N., Kobayashi T., Iijima S. Gold catalysts prepared by coprecipitation for low-temperature oxidation of hydrogen and of carbon monoxide // *J. Catal.* - 1989. – V. 115. – P.301 – 309.
2. Bond G.C., Thompson D.T. Catalysis by Gold // *Catal. Rev.-Sci. Eng.* - 1999. – V. 41. – P.319 – 388

Изучение реакционной способности поверхности Ag-содержащих катализаторов окисления спиртов методами ТПВ H_2 и ТПВ CO

Г.В. Мамонтов*, Н.В. Дорофеева, О.В. Магаев, А.С. Князев, О.В. Водянкина

Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина, 36

*E-mail: GrigoriyMamontov@mail.ru

Метод температурно-программированного восстановления (ТПВ) позволяет оценить состояние и реакционную способность поверхности оксидных и металлических нанесенных катализаторов. В настоящей работе на примере серебросодержащих систем определена реакционная способность разных типов окислительных центров поверхности катализаторов по их отношению к таким восстановителям как H_2 и CO. В качестве исследуемых образцов выбраны системы, представляющие собой серебро и ортофосфат серебра, нанесенные на поверхность мезопористого аэрогеля диоксида кремния, и смешанные цирконий-фосфаты серебра.

Для системы, представляющей собой серебро, нанесенное на поверхность аэрогеля SiO_2 , характерно наличие двух типов окислительных центров, способных восстанавливаться как в

среде CO, так и в H₂-содержащей реакционной смеси. Важно отметить, что восстановление монооксидом углерода в режиме ТПВ происходит при более низких температурах, чем восстановление в H₂-содержащей смеси, что указывает на то, что эти центры являются центрами глубокого окисления. При введении активного компонента в виде аммиачного комплекса ортофосфата серебра на поверхность аэрогеля SiO₂ появляется ещё один тип окислительных центров, который является активным по отношению к H₂, но при этом неактивными по отношению к CO. Фосфат выступает в качестве стабилизатора для наночастиц и кластеров серебра. При значительном увеличении количества вводимого фосфатного модификатора в системе образуется один тип окислительных Ag-содержащих центров, восстанавливаемых водородом и неактивных по отношению к CO. Это хорошо объясняет высокую селективность такой системы в процессах парциального окисления органических веществ за счёт снижения доли основной из побочных реакций – реакции глубокого окисления.

В работе [1] рассмотрена взаимосвязь реакционной способности кислорода в серебряносодержащих фосфатно-силикатных системах от формы локализации серебра в системе. Методами ЭСДО и ИК-спектроскопии показано, что серебро в системах локализуется в виде наночастиц, кластеров и ионов, стабилизированных фосфатными и силанольными группами поверхности катализатора. Центрами глубокого окисления в данном случае являются оксидоподобные формы адсорбированного на частицах серебра кислорода и заряженные кластеры серебра, локализованные на поверхности SiO₂.

При изучении ряда серебряносодержащих цирконий-фосфатных систем также были выявлены некоторые особенности формирования активных центров, обладающих различной реакционной способностью. В качестве центров глубокого окисления выступают оксидоподобные формы адсорбированного на наночастицах серебра кислорода. Центры окисления, возникающие в результате частичного восстановления циркония из четырёхвалентного в трёхвалентное состояние, являются активными по отношению к водороду, но при этом остаются инертными по отношению к CO. Для данных систем сделано сопоставление их реакционной способности с фазовым составом [2]. Показано, что не все цирконий-фосфатные фазы обладают реакционноспособным кислородом, а введение серебра в систему приводит к повышению количества кислорода, участвующего в окислительных превращениях.

Таким образом, показано, что методами ТПВ H₂ и ТПВ CO можно оценить реакционную способность и количество окислительных центров поверхности каталитических систем. Полученные данные позволяют сформулировать основные требования к организации активной поверхности катализаторов парциального окисления органических веществ.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Литература

1. Мамонтов Г.В., Леонова Е.В. и др. Возможность обратимого поведения серебра в аморфных силикатных и силикатно-фосфатных матрицах // Известия ВУЗов. Физика, 2009, т.52 - №12 (в печати).
2. Дорофеева Н.В., Водянкина О.В., Павлова О.С., Мамонтов Г.В. Анализ структурных особенностей, фазового и химического состава смешанных фосфатов циркония и серебра // Тезисы докладов 1-ой Всероссийской научной конференции «Методы исследования состава и структуры функциональных материалов», 11-16 октября 2009 г, Новосибирск. С.194.

Исследование взаимодействия активированного алюминия с трет-бутилхлоридом в среде изобутана

А.Б. Арбузов*, В.А. Дроздов, М.В. Тренихин, М.О. Казаков,
А.В. Лавренов, В.А. Лихолобов

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

*E-mail: arbuzov1410@mail.ru

Известно, что $AlCl_3$ в отсутствие органических (диэтиловый эфир [1], хлорорганические соединения [2]) или неорганических (HCl [3], H_2O [4]) сокатализаторов не является истинным катализатором реакций алкилирования и олигомеризации [5]. В этом плане представляет научный интерес генерации активных комплексов типа «кислот Льюиса» не из хлорида алюминия, а непосредственно под действием реакционной среды из металлического алюминия, применяя специальные методы его активирования. Такой активированный алюминий под действием хлорорганических соединений успешно был применен в превращениях циклогексана [6], олигомеризации децена-1 [7], сопряженной олигомеризации изобутена [8]. Однако, отсутствуют данные, касающиеся кинетики взаимодействия активированного алюминия с хлорорганическими соединениями. Целью данной работы является получение кинетических параметров взаимодействия активированного алюминия с трет-бутилхлоридом в среде жидкого изобутана. Полученные результаты являются полезными при исследовании жидкофазной реакции алкилирования изобутана бутенами.

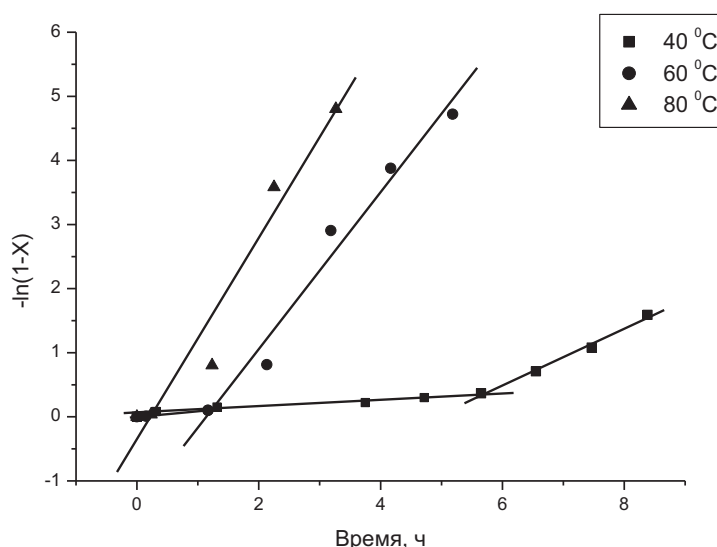


Рис. 1. Кинетические кривые взаимодействия активированного алюминия с трет-бутилхлоридом

На рис. 1 приведены кинетические кривые взаимодействия активированного алюминия с трет-бутилхлоридом в среде изобутана. Из рисунка видно, что полученные экспериментальные данные хорошо укладываются на прямую линию, описываемую кинетическим уравнением первого порядка по хлорорганическому соединению, и что взаимодействие активированного алюминия с трет-бутилхлоридом протекает с индукционным периодом, который уменьшается с увеличением температуры. Так, при 40°C он составляет 5 – 6 часов, при 60°C – 1 час, а при 80°C – не проявляется.

Полученные значения наблюдаемых констант скорости реакции соответствуют прямолинейной зависимости в Аррениусовских координатах. Рассчитанные значения кажущейся энергии активации и предэкспоненциального множителя оказались равными 30.9 кДж/моль и $7 \times 10^5 \text{ ч}^{-1}$, соответственно. Малые значения энергии активации, возможно, связаны с тем, что взаимодействие осложняется диффузионными процессами.

Выявлено, что изобутан вовлекается во взаимодействие с образованием углеводов, наличие которых характерно для жидкофазной реакции алкилирования изобутана бутенами. Наличие этих углеводов в период индукции указывает на формирование каталитически активных алюмохлоридных комплексов, регистрируемых инфракрасной спектроскопией многократно нарушенного полного внутреннего отражения [9].

Таким образом, активированный алюминий вступает во взаимодействие с *трет*-бутилхлоридом, согласно кинетическому уравнению первого порядка; реакция, вероятно, лимитируется диффузионными процессами; выявлено, что в этих условиях изобутан вовлекается во взаимодействие с образованием жидких углеводов $C_5 - C_9$.

Литература

1. Глозштейн А.Я. и др. // *ЖПХ*. – 1981. – Т. 54. – № 5. – С. 1145 – 1147.
2. Ахрем И.С. и др. // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2001. – № 1. – С. 78 – 84.
3. Ростовщикова Т.Н. и др. // *Кинетика и катализ*. – 1995. – Т. 36. – № 1. – С. 149 – 153.
4. Минскер К.С. и др. // *Успехи химии*. – 1995. – Т. 64. – № 5. – С. 462 – 479.
5. Murthy J. Krishna et al. // *J. Phys. Chem. B*. – 2006. – V.110. – № 16. – P. 8314 – 8319.
6. Садыков Р.А. и др. // *ЖПХ*. – 2004. – Т. 77. – № 7. – С. 1144 – 1149.
7. Матковский П.Е. и др. // *Изв. РАН. Сер. хим.* – 2008. – № 3. – С. 661 – 665.
8. Басова И.А. и др. // Матер. VII рос. конф. «Механизмы каталитических реакций». 2006. Новосибирск: ИК СО РАН. Т. 2. С. 192.
9. Арбузов А.Б. и др. // *Кинетика и катализ*, в печати.

Гидроизомеризация бензола в смеси с н-гептаном на катализаторах Pt/H-морденит

Е.А. Белопухов*, А.С. Белый, Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов

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

E-mail: eugebel@ihcp.oscsbras.ru

Новые экологические требования на моторные топлива ограничивают содержание в автомобильных бензинах ароматических углеводородов и, в том числе, бензола. Известно, что одним из наиболее перспективных процессов, который позволяет превращать бензол в более экологически чистый метилциклопентан без потери октанового числа, является процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций на каталитической системе Pt/цеолит. В нашем Институте ведутся активные исследования по оптимизации рецептуры приготовления таких катализаторов с точки зрения предшественника платины, его концентрации, природы носителя, а также с точки зрения влияния природы и локализации активных центров на кинетику и механизм целевых реакций.

В данной работе изучались реакции гидроизомеризации бензола и изомеризации н-гептана на катализаторах Pt/H-морденит (Pt/HM). Реакция гидроизомеризации бензола, включала стадию его гидрирования до циклогексана (ЦГ) и последующую изомеризацию до метилциклопентана (МЦП). В качестве носителя использовался как чистый морденит, так и его смесь со связующим $\gamma-Al_2O_3$. Платина наносилась методом пропитки из растворов гексахлорплатиновой кислоты и аммиаката платины из расчета 0.3 мас. %.

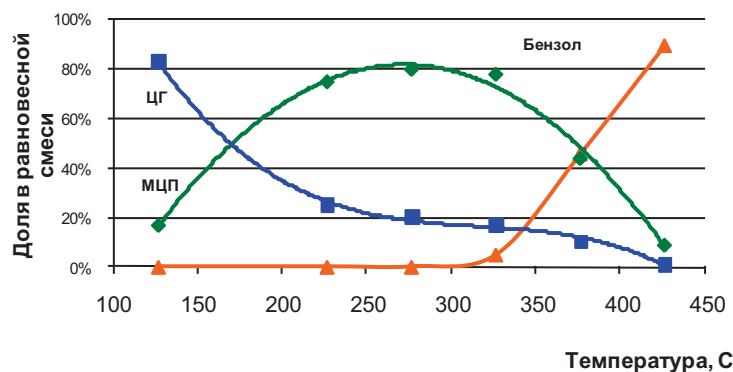


Рис. 1. Соотношение ЦГ, МЦП и бензола в равновесной смеси (мас.%).

На рис. 1 приведены данные по составу равновесной смеси бензол/ЦГ/МЦП, из которых следует, что оптимальный температурный интервал для образования МЦП составляет 200-320°C.

Каталитические испытания образцов проводились на микрокаталитической установке с проточным изотермическим реактором в атмосфере водорода при следующих условиях: $P=1.5$ МПа, $T=200-320^\circ\text{C}$, $\text{ОСПС}=2$ ч⁻¹, $\text{H}_2/\text{сырье}=3$ (моль/моль). В качестве сырья использовали циклогексан, а также смесь бензола (20 %) и н-гептана (80 %).

В работе показано, что исследуемые катализаторы проявляют высокую активность в реакциях гидрирования бензола (конверсия 100 %) и превращения циклогексана (конверсия 80-100 %). Введение платины в цеолит значительно увеличивает селективность образования МЦП и позволяет достичь его равновесного выхода при температурах 240-250°C.

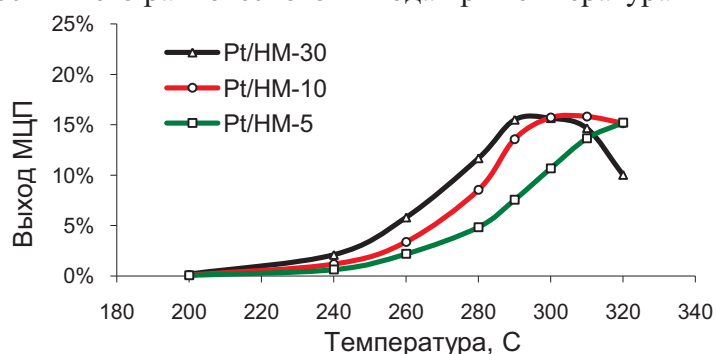


Рис. 2 Выход метилциклопентана на сырье из смеси 20 % бензола и 80 % н-гептана.

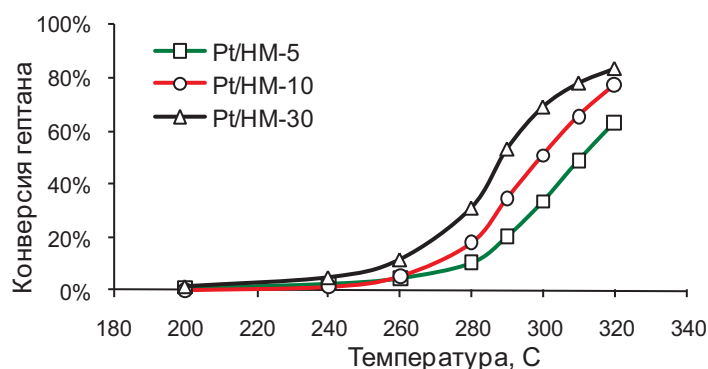


Рис. 3 Конверсия н-гептана на сырье из смеси 20 % бензола и 80 % н-гептана.

Исследование влияния отношения цеолит/ Al_2O_3 на параметры превращения смеси 20 % бензола и 80 % н-гептана показало (рис. 2, 3), что оптимальное содержание морденита в катализаторе составляет 10-30 %, при этом в интервале температур 280-310°C достигается равновесный выход МЦП. При дальнейшем снижении доли цеолита, активность катализатора смещается в зону более высоких температур, менее благоприятных термодинамически.

На катализаторе Pt/НМ-30 при температурах 290-300°C достигается конверсия ЦГ на уровне 77-82 % при селективности реакции изомеризации близкой к 100 % и отношении МЦП/ЦГ, равном 3-4. Конверсия н-гептана (рис. 3) при этих же температурах достигает 70 %, а селективность его изомеризации составляет 62 %. Вместе с этим, содержание побочных продуктов крекинга гептанов в катализате составляет 10-20 %. Учитывая, что в бензолсодержащей фракции риформата содержание гептанов в 3-4 раза меньше по сравнению с модельным сырьем, можно предположить, что крекинг парафиновой части реального сырья составит не более 5 %.

Таким образом, на примере каталитической системы Pt/НМ/Al₂O₃ показана возможность полного гидрирования бензола и достижения равновесного выхода метилциклопентана в термодинамически благоприятной области температур 280-310°C, при минимальном количестве побочных продуктов крекинга гептанов.

Механизм разделения зарядов и образования радикалов на оксидных поверхностях: роль хемосорбированной воды

С.Е. Малыхин*, А.М. Володин, А.Ф. Бедило

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

*E-mail: malykhin@catalysis.ru

Анион-радикалы кислорода (O^- , O_2^- , O_3^-) на поверхностях оксидов, таких как MgO, CaO, ZnO, получают с помощью *фотостимулированных* процессов. Продукты обнаруживаются ЭПР *in situ* [1]. Образующиеся парамагнитные частицы, как правило, наблюдаются методом ЭПР и имеют хорошо разрешенные узкие линии в спектрах ЭПР. Для порошкообразных образцов, в случае хаотически расположенных парамагнитных центров, из ширины линии ЭПР спектра ΔH , с использованием формулы:

$$\Delta H = 4 \frac{\mu_e}{R^3} \quad (1)$$

где μ_e - магнитный момент электрона, можно оценить среднее расстояние между парамагнитными центрами, R . В большинстве случаев ширина индивидуальных линий в спектрах ЭПР фотоиндуцированных центров не превышает 0.5-2 Гаусс. Следовательно, минимальная дистанция между наблюдаемыми парамагнитными частицами $R > 2-4$ нм. Для дисперсных оксидов, например, MgO расстояния 2-4 нм сопоставимы с линейными размерами первичных нанокристаллов, агломераты которых формируют морфологию дисперсных оксидов. С другой стороны, максимально достижимые концентрации ион-радикалов во всех известных случаях не превышают $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Концентрация анион-радикалов кислорода, O_2^- на поверхности MgO, еще меньше, в диапазоне $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$. В среднем, один радикал приходится на заведомо большее число частиц, чем один нанокристалл.

Проведенная оценка позволяет заключить, что анион-радикалы кислорода, образующиеся при освещении в области поглощения поверхностных низкокоординированных комплексов $[Mg^{2+}O^{2-}]_{LC}$, не только пространственно разделены друг от друга на расстояния 2-4 нм, но и скорее всего находится на различных нанокристаллах, образующих вторичный агломерат. Образование радикалов за счёт пространственного разделения зарядов (передача электрона через зону проводимости кристалла) представляется маловероятным процессом, особенно если учесть, что ширина запрещенной зоны порядка 7-8 эВ (180-150 нм), а энергия используемых квантов излучения порядка 4.4 эВ (280 нм).

Как же тогда перенести заряд по поверхности диэлектрика MgO или CaO, еще и перескочив при этом границу раздела фаз двух нанокристаллов? Предложенная в нашей работе [2] модель частично гидроксильированной поверхности даёт, по нашему мнению, адекватный инструмент для выработки подходов к решению этой задачи.

Альтернативой механизму пространственного разделения зарядов служит перенос нейтральных по заряду радикальных частиц, в нашем случае фрагментов хемосорбированной воды Н• и ОН•, миграция которых по поверхности возможна даже при температуре жидкого азота.

На модельном кластере Mg₉O₉ в приближении теории функционала плотности b3lyp/6-31g(d) (программный пакет Gaussian 03) были рассчитаны структурные превращения (хемосорбция, диссоциация и стабилизация радикалов кислорода O⁻, O₂⁻, O₃⁻), а также их энергетика.

По нашим оценкам, энергия, требуемая для гомолитической диссоциации хемосорбированной воды — 3.2 эВ (388 нм); присутствие кислорода дополнительно стабилизирует разделение зарядов — проигрыш энергии практически исчезает (0.01 эВ); а ввод N₂O вообще делает процесс генерации радикалов энергетически выгодным.

В реальных каталитических системах поверхности оксидов *всегда* обладают гидроксильным покровом. Возможность генерации активных радикальных центров, согласно предложенному нами механизму, даёт основания по-новому взглянуть на существующие представления о механизмах фотокаталитических реакций.

Исследование проведено при поддержке гранта РФФИ 10-03-00691.

Литература

1. Volodin A.M. *Catal. Today* 2000, 58, 103-114.
2. Malykhin S.E., Volodin A.M., Bedilo A.F., and Zhidomirov G.M. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 10350-10353.

Синтез и исследование композиционной системы $Al_2O_3 - Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$

Е.А. Аликин^{1,*}, С.Ю. Бочкарев¹, А.С. Волков², А.С. Карпов², В.Н. Рычков²

¹ОАО ОАО «Уральский электрохимический комбинат», 624130, г. Новоуральск, ул. Дзержинского, 2

²ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

*E-mail: alikin@ueip.ru

Трехмаршрутные катализаторы традиционно содержат оксидный носитель, состоящий из смеси Al_2O_3 и $Ce_xZr_{1-x}O_2$ ($x=0,5 \div 0,8$). Приготовление этого компонента путем механического перемешивания индивидуальных оксидов позволяет перераспределить фазы только на уровне микрочастиц. Высокотемпературный режим эксплуатации катализатора приводит к ухудшению свойств $Ce_xZr_{1-x}O_2$: образованию менее реакционноспособных крупных частиц, изменению их фазового состава, снижению кислородной емкости. Деградация также характерна для микрочастиц $Ce_xZr_{1-x}O_2$ в смеси с Al_2O_3 . Чтобы повысить термостабильность $Ce_xZr_{1-x}O_2$ необходимо разделить индивидуальные кристаллиты фазой Al_2O_3 [1]. Установлено, что кислородная емкость и подвижность кислорода в композите зависит от соотношения $Ce_xZr_{1-x}O_2$ и Al_2O_3 [2].

В настоящей работе исследовались физико-химические свойства композиционных систем $Al_2O_3-Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ (An-CZ) в зависимости от содержания Al_2O_3 ($n=10, 25, 50$ мас.%). Целью работы является определение оптимального количества Al_2O_3 , способствующего стабилизации кристаллитов $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ и не снижающего динамическую кислородную емкость (OSC).

Образцы композитов готовили из нитратных растворов с концентрацией суммы оксидов 100 г/л прямым осаждением раствором аммиака с концентрацией 25 %. Полученные осадки отфильтровывали, высушивали при 100°C в течение 12 часов и прокаливали при 500°C в течение 2 часов. Индивидуальные оксиды готовили аналогичным способом.

Образцы исследовали методами БЭТ, РФА, ТПВ, ПЭМ ВР. Измерение динамической кислородной емкости (OSC) композитов проводили согласно методике, описанной в [3]. Для прямого сравнения OSC композитов, их брутто состав выравнивали введением дополнительного количества Al_2O_3 .

С увеличением содержания Al_2O_3 площадь удельной поверхности композитов в свежеприготовленном и прокаленном состоянии возрастает. Образец A10-CZ (10 мас.% Al_2O_3) практически не отличается по текстурным характеристикам от $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$. Наибольшей удельной поверхностью после прокаливания 1000°C обладает композит A50-CZ.

По данным РФА в дифрактограммах свежеприготовленных образцов наблюдаются только рефлексы фазы типа флюорит, отвечающей составу $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$. Фазу Al_2O_3 не удается зафиксировать ни в одном образце композита, кроме A50-CZ после прокаливания 1000°C, где незначительно проявляется рефлекс 440. В результате термообработки при 1000°C в образцах $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$, A10-CZ и A25-CZ наблюдается выделение дополнительной фазы, обогащенной цирконием, что выражается в несимметричной форме пиков на дифрактограмме. В свою очередь, в образце A50-CZ выделение циркониевой фазы не обнаружено, однородная кубическая структура сохраняется вплоть до температуры прокаливания 1100°C.

По данным ПЭМ в исходных образцах $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ и A10-CZ первичные частицы Ce-Zr-O размером ≈ 20 нм образуют крупные агрегаты ($\approx 100-200$ нм). После прокаливания размер Ce-Zr-O частиц внутри агрегатов возрастает до ≈ 50 нм. С увеличением концентрации Al_2O_3 до 25 мас.% (исходный образец A25-CZ) достигается однородное пространственное распределение Ce-Zr-O в оксиде алюминия, размеры частиц составляют 30-50 нм. Однако после прокаливания наряду с частицами размером ≈ 40 нм в данном образце присутствует фракция крупных частиц 100-200 нм, представляющих собой агрегаты монокристаллических

блоков (≈ 40 нм). При содержании Al_2O_3 в композите 50 мас.% (A50-CZ) образец состоит из монокристаллических частиц Ce-Zr-O (≈ 12 нм), равномерно распределенных в Al_2O_3 . После прокаливания средний размер этих частиц практически не изменяется (≈ 15 нм). Фракции крупных агрегатов Ce-Zr-O в прокаленном образце A50-CZ не наблюдается.

Результаты измерения OSC прокаленных образцов коррелирует с микроструктурными данными. Наименьшей OSC в интервале 250–500°C обладает образец A10-CZ, характеризующийся максимальной фазовой неоднородностью. Композит A50-CZ характеризуется наибольшей OSC среди рассмотренных образцов.

Таким образом, при содержании Al_2O_3 порядка 50 мас.% в композите возникает стабильное окристаллизованное состояние церий-циркониевых частиц, которое слабо изменяется после прокаливания при 1000°C.

Литература

1. Kanazawa T., et al. //SAE Paper No. 2003-01-0811 (2003).
2. Zhenling Wei, et al.//Journal of Alloys and Compounds 455 (2008) 322–326.
3. Порсин А.В., и др. // Катализ в промышленности, 2007, №6.

Формирование рабочего слоя мембранных и фильтрующих материалов методом ПСТ

И.В. Десятых^{1,2}, А.А. Ведягин^{1,3}

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

³Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

E-mail: irinka_10x@mail.ru

В настоящее время мембраны и мембранные технологии все чаще используются в промышленности, например, для решения экологических проблем. Малая энергоемкость и сравнительная простота технологического решения позволяют применять мембранные процессы в различных сферах деятельности. При использовании мембранных технологий в гетерогенных каталитических процессах наиболее широкое применение нашли неорганические мембраны, устойчивые к высоким температурам и агрессивным реакционным средам. На инертную с химической точки зрения мембрану может быть нанесен фиксированный слой каталитически активного компонента.

Данная работа посвящена адаптации метода поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ), представляющего собой частный случай самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), для нанесения каталитически активных слоев на основе оксидов меди и церия на поверхность неорганических материалов. В качестве модельной инертной подложки для нанесения рабочего слоя был использован стекловолоконистый материал. Концентрация меди и церия в синтезируемых образцах составляла 2.5 и 5 мас.%. Полученные образцы были исследованы в модельной реакции окисления СО. Было установлено, что однокомпонентный медный образец значительно уступает в активности двухкомпонентному образцу, содержащему в своем составе оксиды меди и церия. Различие в температурах пятидесятипроцентного превращения (T_{50}) СО для этих образцов превышает 75°C. В ходе работы также было установлено, что природа топливной добавки практически не оказывает влияния на активность образцов, воздействуя лишь на характер термосинтеза, в то время, как количество добавки оказывает существенное влияние на конечную активность.

В результате проведенного исследования было показано, что метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза может быть эффективно применен для

формирования на поверхности неорганических пористых материалов каталитически активного рабочего слоя.

Особенности взаимодействия солей Mo и Ni в условиях механохимического синтеза массивного катализатора гидропереработки нефтяных фракций

О.А. Княжева, О.Н. Бакланова*, Н.Н. Леонтьева, Т.И. Гуляева,
А.В. Лавренов, А.А. Скорплюк, М.В. Тренихин, В.А. Лихолобов

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

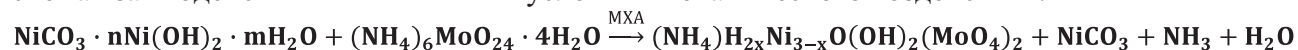
*E-mail: baklanova@ihcp.oscsbras.ru

Известно, что в процессах гидропереработки тяжелых нефтяных остатков наиболее эффективны массивные Ni-Mo(W)-S катализаторы, применяемые в виде дисперсных частиц с размером 0.1-10 мкм в реакторах суспензионного типа. В этом случае традиционные «мокрые» методы синтеза не позволяют тонко регулировать образование необходимых смешанных оксидных фаз Ni-Mo-O_x, а кроме того отличаются многостадийностью и большим количеством экологических опасных отходов. Поэтому именно механохимический синтез представляется в качестве перспективной основы для создания новых безотходных технологий получения катализаторов гидропереработки, характеризующихся повышенной активностью и селективностью своего действия.

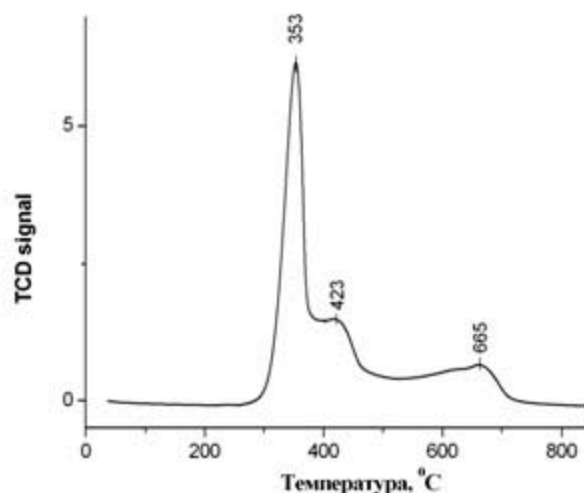
В рамках настоящей работы впервые проведено изучение влияния исходного состава смесей солей Ni и Mo, а также условий их механической обработки на протекание твердофазных процессов формирования смешанных оксидных фаз Ni-Mo-O_x, как предшественников массивных сульфидных катализаторов.

В качестве исходных были выбраны соединения Ni и Mo, различающиеся по кислотно-основным свойствам и содержащие в своем составе кристаллогидратную воду - гидроксокарбонат никеля (ГКН) и парамолибдат аммония (ПМА). Механохимическую активацию (МХА) смесей ГКН и ПМА с различным соотношением солей проводили в планетарной мельнице АГО-2С с ускорением 30 g и мелющими стальными телами диаметром 8 мм. Продолжительность МХА составляла 15 мин. Смеси ГКН и ПМА после МХА прокаливались при температуре 400°C.

По результатам термического анализа продуктов МХА и масс-спектрометрического контроля выделяющихся газообразных соединений может быть обоснована следующая схема взаимодействия ГКН и ПМА в условиях механического воздействия:



В ходе прокаливания продуктов МХА происходит разложение комплексной аммиачной соли с образованием по данным РФА фаз α- и β-NiMoO₄. Последняя является метастабильной, устойчивость которой при комнатной температуре может быть связана с образованием твердого раствора NiO - NiMoO₄. Наблюдаемое соотношение фаз α- и β-NiMoO₄ зависит от соотношения солей в исходной смеси. При этом установлено, что на основе смеси, состав которой отвечает мольному отношению Ni:Mo, равному 3:2, может быть получена смешанная оксидная система, которая согласно РФА, содержит только β-NiMoO₄. Ее исследование методом ПЭМ подтвердило присутствие фазы β-NiMoO₄ с высокой степенью кристалличности. При этом первичные частицы в данной системе имеют различную геометрическую форму с нечётко выраженной кристаллической огранкой, характеризуются размерами от 5 до 50 нм и объединены в конгломераты, содержащие элементы губчатой морфологии.

Рис. 1. Профиль ТПВ для синтезированной Ni-Mo-O_x системы

Проведение температурно-программированного восстановления (см. рис. 1) позволило выявить наличие в полученных Ni-Mo-O_x системах также свободного NiO, восстановление которого приводит к интенсивному поглощению водорода с максимумом при 353°C. Максимумы поглощения водорода при значениях температуры 423 и 665°C могут быть отнесены к ступенчатому восстановлению молибдатных соединений, которому очевидно способствует активация водорода на ранее образовавшихся частицах металлического никеля.

Влияние природы топливной добавки при синтезе катализаторов CuO–CeO₂/стеклоткань методом ПСТ на их каталитические свойства в реакции селективного окисления CO в присутствии H₂

Т.Н. Афонасенко*, Н.О. Струихина, П.Г. Цырульников

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

*E-mail: atnik@ihcp.oscsbras.ru

Очистка концентрированных по водороду газовых смесей от примеси CO является одной из актуальных задач водородной энергетики. Одними из эффективных катализаторов данного процесса, помимо систем на основе благородных металлов, являются оксидные системы CuO–CeO₂ [1, 2]. Среди разнообразных способов их приготовления представляет интерес метод горения [3], который заключается в воспламенении смеси солей Cu(NO₃)₂ и Ce(NO₃)₃ и органического топлива под действием термического импульса с последующим самоподдерживающимся горением за счет протекания окислительно-восстановительной реакции между органическим топливом и смесью солей, что позволяет исключить стадию прокаливания. Метод поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ) также относится к методам, в которых используется горение, но беспламенное [4], причём он реализуется при синтезе нанесённых катализаторов. Целью данной работы являлось исследование влияния природы и количества топливной добавки, используемой для проведения ПСТ, на структуру и свойства катализаторов (CuO–CeO₂)/стеклоткань в реакции селективного окисления CO.

В качестве носителя была использована кремнезёмная стеклоткань. Предшественниками церия и меди являлись растворы Ce(NO₃)₃ и Cu(NO₃)₂. В качестве топливной добавки для проведения ПСТ были использованы лимонная кислота, глицерин, глюкоза, карбамид. Каталитические свойства приготовленных образцов в реакции окисления CO в присутствии

H_2 определяли на установке проточного типа при составе исходной газовой смеси 1 % CO , 2 % O_2 , 8% N_2 , 89 % H_2 и времени контакта 0.5 с.

В ходе ПСТ–экспериментов с увеличением количества топливной добавки, вводимой в состав катализатора, отмечено возрастание температуры во фронте горения и уменьшение его скорости движения, что оказывает существенное влияние на дисперсность образующихся фаз и состояние каталитически активных центров. Установлено, что каталитические свойства ПСТ-образцов $(CuO-CeO_2)/$ стеклоткань зависят от природы и количества топливной добавки. При использовании глюкозы для проведения ПСТ оптимальное мольное отношение $C_6H_{12}O_6:(Cu+Ce)$ составляет 0.5, при этом конверсия CO , близкая к 100 %, сохраняется в интервале температур 140-160°C. Зависимость конверсии CO от содержания лимонной кислоты в образце для ПСТ носит экстремальный характер и проходит через максимум при отношении $C_6H_8O_7:(Cu+Ce)=2$, при этом селективность реакции изменяется незначительно. В случае использования глицерина и карбамида для проведения ПСТ заметного влияния количества топливной добавки на каталитические свойства получаемых образцов не установлено.

Среди образцов $(CuO-CeO_2)/$ стеклоткань конверсия CO возрастает, а селективность реакции уменьшается при использовании топливных добавок в ряду: карбамид \leq глицерин \approx глюкоза $<$ лимонная кислота (рис. 1).

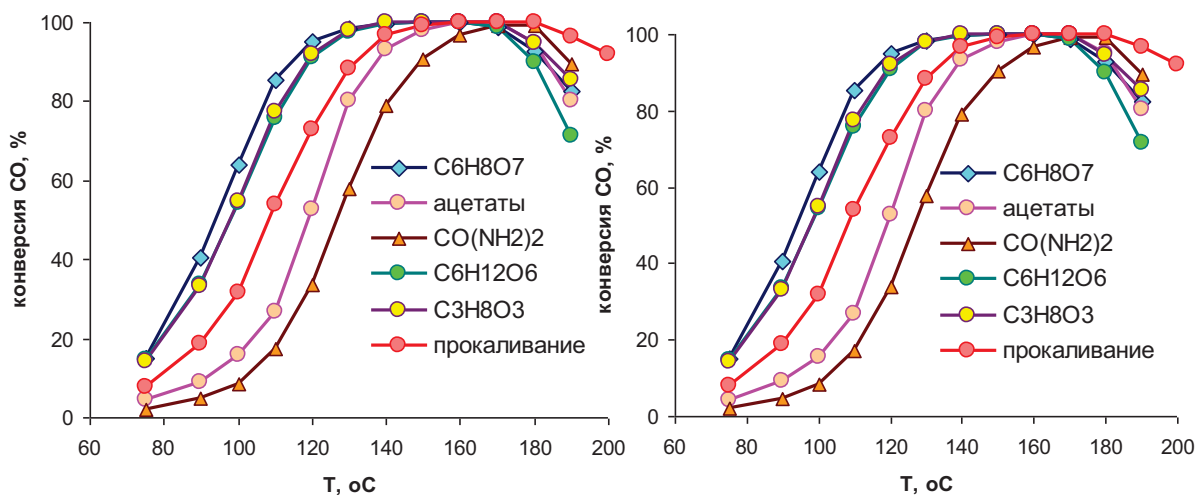


Рис. 1. Каталитические свойства образцов $(CuO-CeO_2)/$ стеклоткань.

Последние три образца существенно превосходят по каталитической активности образец, приготовленный традиционным прокаливанием (450°C). Проведение ПСТ с использованием ацетатов $[Cu(NH_3)_4](CH_3COO)_2$ и $Ce(CH_3COO)_3$, не требующих для поддержания горения топливных добавок, не даёт такого положительного эффекта.

Полученные данные позволили подобрать условия проведения ПСТ для приготовления катализатора с оптимальным содержанием нанесенных компонентов в его составе.

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

Литература

1. Liu Y., Fu Q., Stephanopoulos M.F. Preferential oxidation of CO in H_2 over $CuO - CeO_2$ catalysts // *Catalysis Today*.-2004.- v. 93 – 95.- p. 241-246.
2. Liu Zh., Zhou R., Zheng X. // *Journal of Mol. Catal. A: Chem.*.-2007.- v. 267.- p.137-142.
3. Avgouropoulos G., Ioannides T. // *Applied Catalysis A: General*.- 2003.- v. 244.- p. 155-167.
4. Завьялова У.Ф., Барбашова П.С. и др.// *Кинетика и катализ*.- 2007.- Т. 48.- №1.- С. 171-176.

Биметаллические палладиевые катализаторы полного окисления метана: приготовления и свойства

А.К. Худорожков*, И.Э. Бекк, М.А. Машковцев, И.П. Просвирин, В.И. Бухтияров

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

*E-mail: hak@catalysis.ru

Значительный вклад в ухудшение экологической обстановки в России создают выхлопные газы множества автотранспортных средств, буквально заполонивших наши города. Замена бензина или дизельного топлива на более экономичное и экологичное топливо, каковым является природный газ, сразу частично решает проблемы загрязнения атмосферы от вредных выбросов, резко снижая содержание моно- и диоксида углерода, оксидов азота и сажи в выхлопных газах, что особенно актуально для России, располагающей более 40 % мировых запасов природного газа. Однако высокое остаточное содержание метана в выхлопе вносит свой вклад в увеличение прессинга парникового эффекта, к тому же в биосфере Земли отсутствуют природные консументы метана в отличие от углекислого газа, что еще сильнее обостряет ситуацию. Таким образом, проблема каталитических дожигателей является актуальной и для автомобильных двигателей, работающих на природном газе, тем более что метан является одним из наиболее стабильных органических соединений, трудно окисляемых при низких температурах. Наиболее активными катализаторами глубокого окисления углеводородов являются системы, содержащие в качестве активного компонента нанесенный палладий.

Однако при этом возникают проблемы, связанные с быстрой дезактивацией Pd катализатора под воздействием компонентов выхлопных газов, особенно воды. Многие исследователи связывают этот эффект с превращением активной формы PdO в неактивную Pd(OH)₂.

Среди множества противоречивых данных в литературе можно обнаружить единичные работы, демонстрирующие, что введение второго компонента в состав катализатора позволяет повысить его активность и стабильность. Такими промоторами могут служить как оксиды олова, некоторых переходных и редкоземельных элементов, так и небольшие добавки платины. Однако для возникновения синергизма необходимо обеспечить непосредственный контакт нанокристаллитов активного компонента и промотора, оптимизировать их размеры частиц и фазовый состав. Одной из важнейших задач является создание эффективного метода синтеза данных систем, а также получение высокоактивных и стабильных катализаторов, которые впоследствии могут быть применены в промышленности.

В работе использован один из наиболее эффективных методов приготовления промотированных палладиевых катализаторов - нанесение активного компонента из биметаллических олигоядерных ацетатных комплексов Pd_xM_y(OAc)_z. Главное преимущество данных предшественников – наличие прочно связанных атомов обоих металлов в исходной структуре комплекса, что может позволить получить гетерометаллические наночастицы активного компонента – и, как следствие, повлиять на каталитическую активность системы и её стабильность.

В данной работе проведен синтез дисперсных биметаллических катализаторов Pd-M/Al₂O₃ (M=Co, Ni, Fe, Sn, Mn, Pt, Cu). С использованием комплекса физико-химических методов исследования (XAFS, XPS, XRD, УФ СДО, HRTEM) установлен механизм формирования биметаллических частиц активного компонента в ходе предварительной обработки катализатора. Сравнительные испытания биметаллических катализаторов с монометаллическими аналогами проведены при различной обогащенности исходной газовой смеси. Изучено влияние второго компонента на активность катализатора в реакции полного окисления метана, устойчивость к водяным парам и термическую стабильность. Состав катализаторов и способ их приготовления оптимизирован на основании полученных данных.

Ag-содержащие катализаторы на основе смешанных фосфатов циркония-кремния для процесса окисления этиленгликоля

О.С. Павлова^{1,*}, Н.В. Дорофеева^{1,2}, Г.В. Мамонтов¹, О.В. Водянкина¹

¹Томский государственный университет, 634050, Томск, пр. Ленина 36

²Томский политехнический университет, 634050, Томск, пр. Ленина 30

*E-mail: oks_chem@mail.ru

Катализаторы, представляющие собой частицы активного компонента распределенного по поверхности носителей различной природы, широко используются в процессах окисления спиртов. Нанесенные серебряные системы, (10-40 % Ag) проявляют каталитическую активность в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль [1]. Однако, под воздействием реакционной среды происходит агломерация частиц активного компонента, что приводит к снижению показателей процесса. Проблема спекания частиц Ag на поверхности носителя может быть решена изменением кислотных свойств поверхности носителя путем введения добавок оксидов редких и редкоземельных элементов. Так ранее в работе [2] было показано, что диффузия частиц серебра по поверхности керамических носителей с добавками оксида циркония ограничена, и увеличения размера частиц активного компонента в ходе высокотемпературной реакции окисления метанола в формальдегид практически не происходит. Кроме того, модифицирование приводит к повышению селективности процесса по формальдегиду. Изучение свойств катализаторов окисления этиленгликоля, на основе серебросодержащих смешанных фосфатов циркония-кремния, особенности структурирования систем в зависимости от количества вводимого ZrO_2 является актуальной задачей.

В работе исследованы состав, структура и физико-химические свойства цирконий-содержащих силикатно-фосфатных матриц с иммобилизованными частицами серебра, полученных золь-гель методом. Изучена каталитическая активность полученных систем в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль. Полученные системы охарактеризованы рядом физико-химических методов (ПЭМ, РФА, ИК, ЭСДО, ТГА).

Установлено, что метод синтеза фосфатов определяет конечный состав и структуру систем. По данным РФА уже при 450°C наблюдается кристаллизация пирофосфата циркония и фосфатов кремния различного состава. Серебро частично восстанавливается на стадии термической обработки катализаторов. Дальнейшее восстановление серебра проводится на стадии активации систем перед каталитическими экспериментами. Серией ТПО/ТПВ экспериментов показано, что частицы серебра способны обратимо окисляться / восстанавливаться при последовательном воздействии окислительной и восстановительной среды.

Предварительно обработанные в восстановительной среде катализаторы проявляют активность в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль. Показано, что активность, селективность и выходы побочных продуктов реакции зависят от количества вводимого ZrO_2 . Исследовано влияние температуры и состава реакционной среды на показатели процесса.

Работа выполнена при поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Литература

1. Водянкина О.В., Воронова Г.А., Курина Л.Н., Судакова Н.Н. Взаимодействие кислорода и этиленгликоля с поверхностью серебряных катализаторов // *Физическая химия*. 2001. Т.75. №1. С. 65-68.
2. Пестряков А.Н., Давыдов А.А. Активные центры серебряных катализаторов окисления метанола // *Кинетика и катализ*. 1994. Т. 35. № 2. С. 279-281.

Исследование состояний нанесенного оксида хрома в модифицированных алюмохромовых катализаторах дегидрирования низших C₃-C₅ парафинов

Е.И. Немыкина*, Н.А. Пахомов, В.А. Рогов, Т.В. Ларина,
А.А. Брылякова, С.В. Богданов

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

*E-mail: bei1986@mail.ru

Олефиновые углеводороды (пропилен, н-бутены, изобутилен, изоамилены) являются важным сырьем для производства полимеров, компонентов автомобильного топлива и других ценных химических продуктов. Суммарный объем производства олефинов в России, получаемых методами дегидрирования составляет 600 – 700 тысяч тонн в год. Основная доля из этого количества приходится на метод дегидрирования на алюмохромовом катализаторе в кипящем слое. Технология дегидрирования в кипящем слое по сравнению с другими технологиями характеризуется наименьшими капитальными затратами и энергоемкостью. Наиболее узким местом данной технологии являются низкая активность и высокая истираемость применяемого уже более 30 лет отечественного алюмохромового катализатора ИМ-2201. Из-за высокой расходной нормы годовая потребность российских предприятий в нем составляет 10000 – 14 000 тонн в год. При эксплуатации этого катализатора помимо производственных проблем, связанных с низкой эффективностью использования реакционного объема, существуют серьезные экологические проблемы по улавливанию микрочастиц катализатора, образующихся в процессе его истирания, и захоронению огромных количеств токсичного отработанного катализатора.

Значительного улучшения каталитических, прочностных и эксплуатационных характеристик алюмохромового катализатора удалось добиться при использовании в качестве носителя продукта центробежной термоактивации гиббсита (продукта ЦТА) [1]. Однако дальнейшее улучшение каталитических характеристик, направленное на повышение активности и селективности, оказалось невозможным без фундаментальных исследований природы активного компонента в новом катализаторе.

Целью данной работы являлось исследование различных состояний нанесенного оксида хрома и установление зависимости содержания этих состояний от состава и параметров приготовления катализатора на основе продукта ЦТА гиббсита.

Комплексом физико-химических методов исследования (ТПВ, химический анализ, РФА, РФЭС, СДО) было показано присутствие в прокаленном на воздухе алюмохромовом катализаторе пяти разновидностей оксида хрома:

1. Две разновидности хрома в степени окисления Cr⁶⁺. Среди них ионы Cr⁶⁺, связанные с поверхностью носителя, а так же свободные, растворимые в воде хроматы, которые в реакционной среде восстанавливаются с образованием активных и «селективных» высокодисперсных частиц оксида хрома в степени окисления 3+.

2. Хром в степени окисления Cr³⁺ в трех различных состояниях: а) ионы Cr³⁺ в вакансиях носителя γ -Al₂O₃, не принимающие участие в реакции дегидрирования; б) микрокристаллиты (наночастицы) α -Cr₂O₃ с размером меньше 3 нм - активные в реакции дегидрирования, но доля их мала из-за растворения части ионов Cr³⁺ в носителе; в) кристаллиты (больше 5 нм) твердого раствора α -Cr₂O₃-Al₂O₃, малоактивные в реакции дегидрирования.

Содержание различных форм оксида хрома зависит от его общего содержания в катализаторе, содержания и природы модифицирующих добавок. Показано, что при содержании Cr около 6 мас.% количество ионов Cr⁶⁺ достигает своего максимума, а при дальнейшем увеличении содержания хрома происходит увеличение количества Cr³⁺, в первую очередь растворенного в носителе. Частицы фазы α -Cr₂O₃ фиксируются методом

РФА только при содержании хрома больше 10-12 мас.%. До этого содержания наблюдается постепенный рост активности катализатора в реакции дегидрирования изобутана.

При введении модифицирующих добавок оксидов калия и циркония наблюдается увеличение содержания ионов Cr^{6+} , при этом доля растворимых ионов увеличивается, а связанных – уменьшается. Показано, что дополнительное введение добавок оксидов некоторых металлов, способных растворяться в носителе, позволяет уменьшить количество Cr^{3+} , растворенного в носителе, и повысить, таким образом, количество активных частиц оксида хрома на поверхности катализатора. Такой комплексный эффект модифицирования носителя и катализатора позволяет существенно (до 50 от.%) снизить общее содержание хрома в катализаторе. Показано, что низкопроцентные модифицированные образцы (6 мас.% Cr), превосходят по каталитической активности, селективности и термостабильности промышленные алюмохромовые катализаторы с более высоким содержанием хрома (10 – 12 мас.% Cr).

Литература

1. Пахомов Н.А., Молчанов В.В., Золотовский Б.П. и др. // Катализ в промышленности, спецвыпуск, 13 (2008).

Исследование структуры носителей и катализаторов риформинга рентгеновскими методами

В.Ю. Трегубенко¹, И.Е. Удрас¹, Н.Н. Леонтьева¹, Э.М. Мороз², А.С. Белый¹

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

E-mail: kalinina_ihcp1@mail.ru

Одним из важных научных достижений последних 30-ти лет стало обнаружение ионных форм платины (Pt^σ) в нанесенных системах и катализаторах риформинга в частности, обладающих на порядок более высокой ароматизирующей активностью по сравнению с дисперсной металлической платиной (Pt^0). Ионные формы платины представляют собой поверхностные комплексы состава $\text{Pt}^\sigma\text{Cl}_x\text{O}_y\text{L}_z$, являющиеся продуктами сильного взаимодействия соединения предшественника активного компонента катализатора с поверхностными группами и дефектами $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Ряд исследований в литературе, например, в работе [1], указывает на возможность локализации платины на поверхности Al_2O_3 в местах с нарушенной стехиометрией, обуславливающей возникновение акцепторных состояний дефектов с образованием заряженных форм платины [1].

С целью выявления особенностей формирования активного компонента в алюмоплатиновых катализаторах проведено рентгенографическое исследование образцов: носителей – оксидов алюминия, различающихся степенью дефектности структуры, и алюмоплатиновых катализаторов на их основе. Носители были получены прокаливанием псевдобемита, пептизированного азотной и щавелевой кислотой. Для сравнения был приготовлен образец, сформованный без кислоты-пептизатора. Ранее были разработаны приемы синтеза высокодефектного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2], заключающиеся во введении в массу гидроксида алюминия органических кислот с образованием основных солей алюминия на поверхности первичных частиц AlOOH , которые на этапе прокаливания разлагаются, формируя дефектную структуру оксида алюминия.

С применением метода терморентгенографии изучены закономерности формирования структуры оксида алюминия в процессе прокаливания пептизированного кислотой псевдобемита.

Для исследуемых образцов определяли фазовый состав, рассчитывали размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), рентгеновскую плотность, а также проводили расчет кривых радиального распределения электронной плотности (РРЭП) по методике [3]. Критерием дефектности служила разница между рентгеновской и пикнометрической плотностью по гелию оксида алюминия [2].

Согласно данным РФА введение кислоты на стадии пептизации не приводит к изменению фазового состава гидроксида и оксида алюминия. На дифракционных картинах наблюдаются пики соответствующие псевдобемиту, а прокаленные при 520°C - γ - Al_2O_3 . Пептизация гидроксида алюминия щавелевой кислотой в количестве (10 мас.% по отношению к Al_2O_3) не оказывает значительного влияния на структуру носителя. Однако, введение 95 мас.% щавелевой кислоты приводит к снижению интенсивности рефлексов и уширению дифракционных пиков псевдобемита и оксида алюминия. Кроме того, наблюдается небольшое смещение рефлекса (020). Образцы, полученные пептизацией гидроксида алюминия щавелевой кислотой (95 мас.%), обладают ОКР на ~ 15 Å меньшей относительно немодифицированных образцов, что свидетельствует об изменениях в структуре носителей, обусловленных возникновением дефектов.

В работе обнаружено, что дефектность носителя проявляется в образовании вакансий по катионам в октаэдрических позициях его структуры, а на разностной кривой РРЭП катализатора присутствуют пики, принадлежащие фазе взаимодействия носителя и активного компонента, что обусловлено встраиванием ионов платины в вакантные октаэдрические вакансии шпинелеподобной структуры носителя. Образцы катализаторов не содержат окристаллизованной фазы металлической платины.

Изучено влияние особенностей структуры активного компонента на каталитические свойства катализаторов в реакциях риформинга. Показано, что катализаторы, приготовленные на более дефектных носителях, обладают высокой активностью в реакциях ароматизации n-гептана.

Литература

1. Белый А.С. // *Кинетика и катализ*, 2008. Т. 49. № 4. С. 587-591.
2. Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Дроздов В.А., Белый А.С. // *Журнал физической химии*. - 2009. - Т. 83. - № 12. - С. 2238-2243.
3. Мороз Э.М. // *Успехи химии*. - 1992. - Т. 61. вып. 2. С. 356-383.

Изучение катализаторов Pd/ γ - Al_2O_3 /Стеклоткань, приготовленных методом ПСТ, в реакции жидкофазного селективного гидрирования C_2H_2 до C_2H_4

О.О. Шишкина¹, Ю.С. Фокина¹, Н.С. Смирнова¹, П.Г. Цырульников¹,
М.Р. Шарафутдинов², А.И. Низовский³

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г.Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

E-mail: dash@ihcp.oscsbras.ru

Одним из направлений перспективного использования природного газа является его пиролиз с получением ацетилена и последующим селективным жидкофазным гидрированием C_2H_2 в C_2H_4 [1]. В последней реакции наиболее активны палладиевые катализаторы, нанесённые на различные носители, в том числе и на стеклоткани [2, 3].

Свойства катализаторов определяются не только составом, но, в неменьшей степени, способом их получения. Проведено сравнительное исследование катализаторов,

приготовленных традиционным способом и развиваемым в ИППУ СО РАН методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ) [4].

В ходе работы исследованы приготовленные методом ПСТ две серии образцов катализаторов: а) 1 % Pd на Zr-содержащей кремнезёмной стеклоткани, (1 %Pd/ZrCT); б) 1 % Pd/ γ -Al₂O₃/ZrCT (В последнем случае на ZrCT предварительно наносили γ -Al₂O₃). В каждой серии катализаторов варьировали мольное отношение предшественника активного компонента Pd (NO₃)₂ к топливной добавке (ТД), где ТД: глюкоза (GL**) или лимонная кислота (CA*). Для сравнения с ПСТ-катализаторами традиционным методом «пропитки-просушки-восстановления в водороде» (при 200°C, 3 часа) был приготовлен образец 1 % Pd/ γ -Al₂O₃ и катализаторы, аналогичные по составу образцам а) и б).

Каталитические испытания образцов проводили в безградиентном проточном реакторе типа «утка» в условиях: T_{реакции} 90°C, расход газовой смеси V = 100 мл/мин, растворитель - N-метилпирролидон. Состав реакционной газовой смеси: 4 об.% C₂H₂, 90 об.% H₂, 2 об.% CO и 4 об.% He. Время эксперимента 450 – 480 мин. Результаты представлены в Табл. 1.

Из представленных данных видно, что образцы на немодифицированной γ -Al₂O₃ стеклоткани (1 % Pd/ZrCT), приготовленные методом ПСТ малоактивны в исследуемой реакции. Для ПСТ-образцов на модифицированной стеклоткани (1 % Pd/ γ -Al₂O₃/ZrCT) наблюдаются высокие величины конверсии и селективности по этилену, сопоставимые с данными для известного катализатора Pd/ γ -Al₂O₃. Природа и количество топливной добавки (ТД) практически не влияет на каталитические свойства катализаторов на стеклотканых носителях.

Фазовые превращения в катализаторах в процессе ПСТ изучены методом рентгенофазового анализа на синхротронном излучении (РФА СИ). Использование пучка СИ малого размера и двухкоординатного детектора для регистрации всего дифракционного конуса позволило исследовать локальные фазовые превращения во фронте шириной несколько мм. Показано, что для образцов 1 % Pd/ZrCT, содержание ТД (CA*) влияет на состояние и динамику превращения PdNO₃ в Pd и PdO, причём формирование активных фаз происходит после температурного максимума фронта горения. У образцов 1 % Pd/ZrCT, где ТД была (GL**), восстановление Pd до металлической фазы наблюдалось перед фронтом горения (в области прогрева образца). Фазы Pd и PdO не были зафиксированы в образцах 1 % Pd/ γ -Al₂O₃/ZrCT, что свидетельствует об их высокой дисперсности.

Табл. 1. Результаты испытаний катализаторов 1 % Pd/ γ -Al₂O₃/ZrCT и 1 % Pd/ZrCT.

Шифр	Состав образца	Способ приготовления	Каталитические свойства	
			Конверсия ацетилена, X, %	Селективность по этилену, S, %
СТ-19	1 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃ /ZrCT	Пропитка, восстановление в H ₂ при 200°C 3 ч	91	95
СТ-43	1 % Pd/ZrCT	Пропитка, восстановление в H ₂ при 200°C 3 ч	25	36
СТ-4	1 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃ /ZrCT	Пропитка, Pd : GL** (1: 10) ПСТ	98	96
СТ-15	1 % Pd/ γ -Al ₂ O ₃ /ZrCT	Пропитка, Pd : CA* (1: 20) ПСТ	100	94
СТ-32	1 % Pd/ZrCT	Пропитка, Pd : GL** (1: 15) ПСТ	55	33
СТ-38	1 % Pd/ZrCT	Пропитка, Pd : CA* (1: 25) ПСТ	46	17

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 08-03-00335 а.

Литература

1. <http://www.synfuels.com/>
2. Borodzinski A., Bond G. // *Catalysis Reviews*, 2008, vol. 50, № 3, P. 379 – 469.
3. Бальжинимаев Б.С., Барелко В.В. // *Кинетика и катализ*, 2002, т. 43, №4, С. 586 – 593.
4. Завьялова У.Ф., Барбашова П.С. и др. // *Кинетика и катализ*. 2007. Т. 48, №1, С.171 - 176.

Влияние структурного модифицирования поверхности оксида алюминия на взаимодействие с ней хлоридных комплексов платины (IV) и свойства нанесенной платины

Р.М. Мироненко*, О.Б. Бельская, В.А. Лихолобов

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

*E-mail: chemistmrm@gmail.ru

Одной из основных задач синтеза нанесенных металлических катализаторов, в частности, алюмоплатиновых Pt/Al₂O₃, является формирование активных центров с заданным химическим окружением, электронным и дисперсным состоянием металла. Традиционным подходом к решению данной проблемы является метод химического модифицирования носителя.

В то же время остается открытым вопрос, насколько необходимые адсорбционные и каталитические свойства нанесенного металла могут быть достигнуты без введения химических добавок путем обеспечения оптимального взаимодействия металл-носитель. Формирование такого взаимодействия начинается на стадии закрепления металлокомплекса-предшественника активного компонента и во многом зависит от химического состава и природы адсорбционных центров.

Целью настоящей работы являлось изменение соотношения поверхностных групп оксида алюминия различной природы при неизменном химическом составе поверхности и изучение влияния такого изменения на адсорбционные и каталитические свойства нанесенной платины. В качестве подхода к решению данной задачи было предложено модифицирование γ -Al₂O₃ органической солью алюминия с последующей термообработкой в окислительной атмосфере. В качестве солей-модификаторов были выбраны оксалат и основной ацетат алюминия.

Адсорбция оксалатных комплексов алюминия на γ -Al₂O₃ изучена при заданных значениях мольного отношения [C₂O₄]/[Al] (далее обозначается буквой α), pH и температуры. Соотношение комплексных ионов [Al(C₂O₄)(H₂O)₄]⁺ и [Al(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ в растворах до и после адсорбции определяли методом ЯМР ²⁷Al. Показано, что при $\alpha = 1,5$, когда ионы [Al(C₂O₄)(H₂O)₄]⁺ и [Al(C₂O₄)₂(H₂O)₂]⁻ присутствуют в равных количествах, на поверхности γ -Al₂O₃ в результате хемосорбции может быть закреплено 3 % Al₂O₃. Увеличение в растворе доли анионных комплексов при $\alpha = 2$ позволило увеличить количество хемосорбированного оксалата алюминия более чем на 30 %. При помощи метода ИКС МНПВО показано, что закрепление оксалатных комплексов алюминия происходит путем замещения поверхностных ОН-групп или координированных молекул воды с формированием пятичленных хелатных структур (рис. 1).

Исследование состава раствора основного ацетата алюминия методом ЯМР ²⁷Al выявило наличие в растворе исключительно катионных ацетатных комплексов алюминия: [Al(H₂O)₅(CH₃COO)]²⁺, [Al(H₂O)₄(CH₃COO)₂]⁺, [Al₂(OH)₂(H₂O)₆(CH₃COO)]³⁺. Изучение закрепления ацетатных комплексов на поверхности оксида алюминия показало, что при концентрации C = 0,12 моль/л и pH = 4,5 данные комплексы, в отличие от оксалатных комплексов алюминия, не хемосорбируются на γ -Al₂O₃.

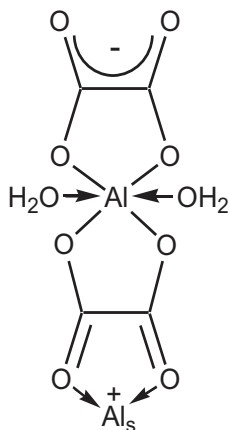


Рис. 1. Предполагаемая структура хемосорбированного на поверхности Al_2O_3 иона $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Al_s обозначает поверхностный атом алюминия в составе оксида алюминия.

Влияние предложенного приема модифицирования (пропитка оксалатом алюминия с последующей термообработкой) на текстурные характеристики полученного Al_2O_3 было исследовано методом низкотемпературной адсорбции азота. Показано, что модифицирование не влияет на параметры пористой структуры носителя. Наблюдается небольшое изменение распределения пор по размерам.

Методом ИК-спектроскопии было исследовано влияние модифицирования оксида алюминия на кислотно-основные свойства поверхности. Показано, что нанесение оксида алюминия приводит к изменению соотношения типов поверхностных ОН-групп, в частности, происходит уменьшение количества изолированных ОН-групп, связанных с дефектным октаэдром. Кроме того, уменьшается количество слабых льюисовских кислотных центров.

Исследована адсорбция хлоридных комплексов платины на модифицированном и исходном $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Прочность взаимодействия металлокомплекс-носитель изучена методом термопрограммируемого восстановления. Установлено, что модифицирование структуры поверхности $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приводит к увеличению количества адсорбированного $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и более сильному связыванию с поверхностью. Полученные образцы катализаторов были испытаны в модельной реакции дегидрирования циклогексана.

Исследование донорных и акцепторных центров модифицированных металлами оксидных катализаторов методом парамагнитного зонда

Д.А. Медведев^{1,*}, А.М. Володин²

¹ООО «Щелковский Катализаторный Завод», 141100, Московская обл. г. Щелково, ул. Заводская, 2

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

*E-mail: medvedev.dmitr@gmail.com

В гетерогенном катализе промежуточные химические взаимодействия реагентов с катализатором осуществляются на его поверхности. Поэтому получение информации об активных центрах поверхности является необходимым для понимания механизмов каталитических реакций. Метод парамагнитного зонда применяется для исследования различных поверхностных активных центров.

Настоящая работа посвящена исследованию методом ЭПР электроноакцепторных центров в цеолитах Cu-ZSM-5 с различным содержанием меди от 0 до 3.41 мас.% ($\text{Cu}/\text{Al}_{\text{at}} = 0.67$) и электронодонорных центров для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированного металлами и кислотами. Для определения концентрации акцепторных центров проводили адсорбцию молекул-доноров - ароматических соединений; для исследования донорных центров в качестве адсорбатов использовали молекулы-акцепторы - нитрозамещенные производные бензола. По количеству зарегистрированных образовавшихся радикалов определяли концентрацию акцепторных и донорных центров.

Исходный цеолит H-ZSM-5 обладает акцепторными центрами. Нами было показано, что введение меди в цеолит увеличивает силу и концентрацию таких центров. При низких уровнях обмена до $Cu/Al_{at} = 0.35$ концентрация электроноакцепторных центров, способных ионизовать хлорбензол, примерно пропорциональна количеству введенной меди. С использованием молекул зондов, размер которых превышает размер пор цеолита, было показано, что большая часть сильных электроноакцепторных центров цеолитов H-ZSM-5 и Cu-ZSM-5 располагается в каналах цеолитов.

Для $\gamma-Al_2O_3$ было показано, что оксид обладает значительной концентрацией донорных центров. Концентрация образующихся радикалов зависит от температуры предварительной прокалки. Это концентрация быстро увеличивается до $500^\circ C$ и выходит на плато при температуре $700^\circ C$. При нанесении на него сульфатных или фторидных ионов концентрация таких центров уменьшается. Введение Pd сильно увеличивает концентрацию регистрируемых донорных центров. Похожее увеличение регистрируемых донорных центров происходит при введении Au.

Исследование процесса приготовления катализаторов Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ методами ЯМР томографии и УФ-ВИД микроскопии

А.А. Лысова

Институт «Международный томографический центр» СО РАН, 630090, г. Новосибирск ул. Институтская, 3А
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

E-mail: lysova@tomo.nsc.ru

В данной работе метод ЯМР томографии (МРТ) применен для исследования процессов транспорта предшественников активного компонента (комплексов $Ni(H_2O)_6^{2+}$ и $Ni(edtaH_x)^{(2-x)-}$, $x = 0, 1, 2$, edta = этилендиаминтетрауксусная кислота, ЭДТА) в гранулу носителя $\gamma-Al_2O_3$ в процессе приготовления нанесенных катализаторов Ni/ $\gamma-Al_2O_3$ методом пропитки.

Преимущество метода МРТ применительно к изучению процессов приготовления нанесенных катализаторов заключается в его неинвазивности, что позволяет проводить исследование, не разрушая образец, то есть *in situ*.

Одна из возможностей исследования транспорта предшественников активного компонента в гранулу носителя в ходе ее пропитки методом МРТ, рассмотренная в данной работе, основана на влиянии предшественников на параметры сигнала 1H ЯМР растворителя. Так, например, комплексы $Ni(H_2O)_6^{2+}$ и $Ni(edtaH_x)^{(2-x)-}$ парамагнитны и сокращают времена релаксации растворителя (воды) в порах носителя, поэтому транспорт данных комплексов может быть изучен путем регистрации T_1 - и T_2 -взвешенных МРТ изображений, на которых области, содержащие и не содержащие парамагнитные комплексы, будут отличаться по интенсивности сигнала 1H ЯМР.

Транспорт комплексов $Ni(H_2O)_6^{2+}$ в гранулу $\gamma-Al_2O_3$ в ходе ее пропитки водным раствором $Ni(NO_3)_2$ охарактеризован в данной работе не только качественно, но и количественно. Для получения количественной информации построена калибровочная кривая, отражающая зависимость интенсивности сигнала 1H ЯМР воды в грануле $\gamma-Al_2O_3$ от концентрации Ni^{2+} .

Комплексы $Ni(edtaH_x)^{(2-x)-}$ также парамагнитны, однако времена релаксации воды в их присутствии длиннее, чем в присутствии $Ni(H_2O)_6^{2+}$, поэтому T_2 -взвешенные изображения не дают информации о пространственном распределении $Ni(edtaH_x)^{(2-x)-}$, и для изучения транспорта данных комплексов надо регистрировать T_1 -взвешенные изображения. Установлено, что при использовании стехиометрического соотношения Ni^{2+} :ЭДТА через 2-3 часа пропитки наблюдалось равномерное распределение $Ni(edtaH_x)^{(2-x)-}$ в грануле носителя. В растворах с избытком соли Ni наряду с $Ni(edtaH_x)^{(2-x)-}$ присутствует и $Ni(H_2O)_6^{2+}$, который

сильно влияет на времена релаксации T_2 воды. В данном случае T_2 -взвешенные изображения должны отражать пространственное распределение только $Ni(H_2O)_6^{2+}$. На рис. 1 представлены T_2 -взвешенные изображения двух гранул катализатора после их пропитки растворами, содержащими 0.6 М $Ni(NO_3)_2$ и 0.1 М ЭДТА (рН 1 и 6). Через несколько минут после пропитки в обоих случаях вблизи поверхности гранулы наблюдалась область пониженной интенсивности 1H ЯМР сигнала, соответствовавшая более высокой концентрации $Ni(H_2O)_6^{2+}$. Через 2 часа после пропитки при рН 1 наблюдалось кольцо пониженной интенсивности ЯМР сигнала, наводящее на мысль о распределении $Ni(H_2O)_6^{2+}$ в грануле носителя по типу “яичный белок”. Через то же время при рН 6 наблюдалось приповерхностное кольцо пониженной интенсивности сигнала, отражающее корочковое распределение $Ni(H_2O)_6^{2+}$. Однако данные, полученные методом УФ-ВИД микроскопии, показали, что через 2 часа $Ni(H_2O)_6^{2+}$ распределен по грануле $\gamma-Al_2O_3$ равномерно, а $Ni(edtaH_x)^{(2-x)-}$ присутствует только вблизи поверхности. Следовательно, если оба комплекса присутствуют в растворе в порах, $Ni(edtaH_x)^{(2-x)-}$ влияет на парамагнитные свойства $Ni(H_2O)_6^{2+}$ и, соответственно, на времена релаксации T_2 воды. При рН 6 это происходит из-за того, что адсорбированный $Ni(edta)^{2-}$ создает на поверхности $\gamma-Al_2O_3$ отрицательно заряженный слой, $Ni(H_2O)_6^{2+}$ электростатически взаимодействует с поверхностью и вследствие этого изменяет свое парамагнитное влияние на времена релаксации T_2 воды. Поэтому на МРТ изображениях в приповерхностной области гранулы, там, где присутствуют и $Ni(edta)^{2-}$, и $Ni(H_2O)_6^{2+}$, наблюдается область пониженной интенсивности сигнала. Причина образования кольца пониженной интенсивности сигнала при пропитке гранулы $\gamma-Al_2O_3$ раствором соли Ni с ЭДТА при рН 1 заключается в присутствии двух комплексов $Ni(edtaH_x)^{(2-x)-}$ ($x = 1, 2$). Сразу же после пропитки $Ni(edtaH)^-$ адсорбируется электростатически у поверхности гранулы носителя, полностью компенсируя заряд $\gamma-Al_2O_3$. $Ni(edtaH_2)$, не взаимодействуя с поверхностью, продвигается ближе к центру гранулы. Однако вследствие буферного эффекта $\gamma-Al_2O_3$ рН в порах увеличивается, что приводит к депротонированию $Ni(edtaH_2)$ с образованием $Ni(edtaH)^-$ и $Ni(edta)^{2-}$. $Ni(edta)^{2-}$ электростатически взаимодействует с поверхностью $\gamma-Al_2O_3$, образуя отрицательно заряженный поверхностный слой, как в случае рН 6, и способствует электростатической адсорбции $Ni(H_2O)_6^{2+}$, увеличивая тем самым скорость релаксации T_2 воды, и кольцо пониженной интенсивности сигнала наблюдается в той области, где одновременно присутствуют $Ni(H_2O)_6^{2+}$ и $Ni(edta)^{2-}$.

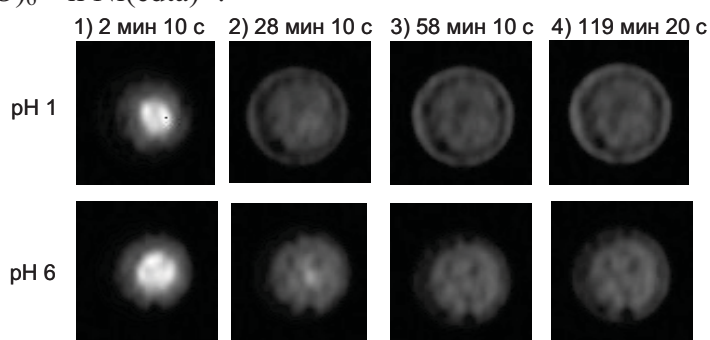


Рис. 1. Двумерные T_2 -взвешенные изображения гранулы $\gamma-Al_2O_3$ после ее пропитки раствором, содержащим 0.6 М $Ni(NO_3)_2$ и 0.1 М ЭДТА, при рН 1 и 6. Время, соответствующее середине периода регистрации, указано на каждом изображении.

Таким образом, метод МРТ совместно с методом УФ-ВИД микроскопии позволил получить данные о взаимодействии различных комплексов Ni с поверхностью и друг с другом.

Автор выражает благодарность РАН (грант 5.1.1), СО РАН (интеграционные гранты 67 и 88), РФФИ (гранты 08-03-00661, 08-03-00539, 08-03-91102) и Федеральному агентству по науке и инновациям (контракт № 02.740.11.0262).

Катализатор гидроочистки легких нефтяных фракций, полученный путем локализации биметаллического кобальт-молибденового соединения в порах носителя заданного размера

К.А. Леонова*, О.В. Климов, М.С. Мельгунов, Т.В. Ларина,
Д.И. Кочубей, С.В. Будуква, А.С. Носков

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

*E-mail: leonova.ksenija@mail.ru

В настоящее время российская нефтеперерабатывающая промышленность планомерно переходит на выпуск моторных топлив по современным европейским стандартам. В соответствии с этим, допустимое содержание серы в автомобильных бензинах по нормам Евро-3-5 лежит в интервале 150-10 ppm [1]. В промышленности используются два основных варианта гидроочистки бензиновых фракций: а) гидроочистка сырья риформинга или изомеризации, целью которой является снижение остаточного содержания серы до 1 ppm; б) гидроочистка бензинов каталитического или разновидностей термического крекинга, при которой, наряду с максимально возможным уменьшением содержания серы необходимо избежать заметного понижения октанового числа. Российские катализаторы гидроочистки бензиновых фракций имеют два основных недостатка – с одной стороны, это относительно невысокая активность, селективность и стабильность каталитического действия, обусловленная неселективным синтезом активного компонента; с другой стороны, это неоправданно завышенное содержание активных металлов в катализаторе, связанное с локализацией значительной их части в порах, недоступных для катализа. В связи с этим, чрезвычайно актуальной является разработка катализаторов гидроочистки бензиновых фракций, содержащих все нанесенные металлы только в форме активного компонента, локализованного только в порах, доступных для катализа.

В настоящей работе предложен метод приготовления катализаторов, основанный на нанесении комплексного соединения $\text{NH}_4(\text{C}_2\text{H}_{10}\text{N}_2)0.5[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2)_3][\text{Mo}_2\text{O}_7(\text{C}_2\text{O}_4)]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (далее обозначено CoMo_2) из водного раствора на Al_2O_3 . Носитель специально разработан для гидроочистки бензиновых фракций, сформован в экструдаты с сечением в виде трилистника с диаметром описанной окружности не более 1.5 мм. Текстульные характеристики носителя ($S_{\text{уд}}=260 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}}=0,5 \text{ см}^3/\text{г}$, $\text{Ø}_{\text{ср}}=70 \text{ \AA}$) позволяют получить высокодисперсный активный компонент и обеспечивают доступ к нему всех молекул сырья. Мономодальное узкое распределение пор по размерам, при заданном среднем диаметре, обуславливает оптимальное содержание активного компонента в единице объема катализатора. Синтез CoMo_2 основан на использовании водных растворов, доступных реагентов и легко осуществим в условиях и на оборудовании, имеющихся на российских катализаторных производствах. CoMo_2 содержит металлы в том же соотношении, что и в активных центрах реакций гидроочистки. Лигандное окружение экранирует металлы от взаимодействия с носителем, обеспечивает близкое расположение молибдена и кобальта, и способствует дальнейшему селективному получению наиболее активного компонента катализаторов – Co-Mo-S фазы II типа, описанной в [2]. Размеры комплексного соединения исключают его локализацию в узких, недоступных для катализа порах носителя.

CoMo_2 синтезировано в растворе по оригинальной методике, выделено и охарактеризовано методами РФА, ЭСДО и EXAFS-спектроскопии. Методами ЭСДО и EXAFS показано, что строение CoMo_2 в твердом виде, в растворе и в форме поверхностных соединений в оксидном предшественнике катализатора остается неизменным. Из EXAFS спектров образцов после обработки в H_2S при 400°C , получены межатомные расстояния и координационные числа для элементов, типичные для полностью сульфидированных биметаллических частиц, присутствующих в лучших известных катализаторах гидроочистки

[3]. Измерение текстурных характеристик сульфидированных образцов методом адсорбции/десорбции азота показало, что активный компонент локализован только в широких порах катализатора, при этом не отмечено закупорки узких пор, небольшое количество которых неизбежно присутствует в носителе. По сравнению с исходным носителем, в катализаторах отмечено появление узких пор с диаметром менее 40 Å. Размер этих пор, а также зависимость их общего объема от концентрации активного компонента, позволяет считать их промежутками между частицами Co-Mo-S фазы.

Катализаторы протестированы в гидроочистке прямогонных и вторичных бензиновых фракций. Из прямого сравнения каталитических свойств, а также из сопоставления наших результатов с опубликованными в литературе данными, следует, что катализаторы, приготовленные предлагаемым методом, значительно превосходят по активности в реакциях гидроочистки известные марки российских катализаторов, такие как ГО-70, РК-222, РК-231, АГКД-400, НК-100-130, специально предназначенные для гидроочистки бензиновых фракций и широко использующиеся на российских нефтеперерабатывающих заводах.

Литература

1. Комитет по энергетической политике РСПП. Перспективы нефтепереработки в РФ на 2008-2017гг. Презентация на сайте Комитета <http://www.rsppenergy.ru/main/default.asp>
2. Topsoe H. // *Appl. Catal. A: General*. 322 (2007) 3.
3. Miller J.T., Marshall Ch.L., Kropf A.J. // *J. Catal.* 202 (2001) 89.

Флуоресценция перспективных фотокатализаторов на основе стабилизированных частиц сульфида кадмия

А.А. Лемке*, А.А. Ремпель

*Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91
ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19*

*E-mail: lemkeariadna@yandex.ru

В настоящее время интенсивно разрабатываются химические технологии получения фотокатализаторов на основе халькогенидов тяжелых металлов [1, 2]. Перспективные фотокатализаторы используют в технике: в приборах для очистки и ионизации воздуха, эффективного удаления множества загрязнителей, в том числе летучих органических соединений, запахов, сигаретного дыма и бактерий. Также с помощью фотокатализаторов можно получить высокоэнергетическое и экологически чистое топливо из воды и газов атмосферы, являющихся доступным и практически неисчерпаемым сырьем. На сегодняшний день существует много способов получения растворов, содержащих стабилизированные наночастицы, на основе которых разрабатывают фотокатализаторы. Однако, как правило, эти растворы очень дорогие. Желательно создать такой метод, чтобы он был дешев и позволял получать высококачественные стабилизированные наночастицы в большом количестве. В связи с этим, в данной работе использовалась технология получения наночастиц, основанная на простом методе химического осаждения в водных растворах.

Для временной стабилизации раствора наночастиц сульфида кадмия использовали органические комплексоны. Они позволяли предотвращать коагуляцию коллоидных частиц в течение длительного, до нескольких месяцев, времени [3]. Сразу же после получения стабильный раствор наночастиц сульфида кадмия CdS при дневном свете имел яркий желто-лимонный цвет.

При исследовании флуоресцентных свойств синтезируемых наночастиц и наблюдении за их ростом в растворе использовали оптический микроскоп Leica DM 2500 M, оснащенный ртутной ультрафиолетовой лампой и фильтром в диапазоне длин волн 335-425 нм. Для

исследования под микроскопом раствор помещали на кремниевые подложки кратковременным вертикальным погружением подложки в раствор на 15 секунд. Этого времени было достаточно для образования на подложке равномерного слоя наночастиц сульфида кадмия после вынимания подложки из раствора и сушки.

Во время экспозиции образцов ультрафиолетом зафиксированы следующие закономерности. Флуоресценция не зависела от возраста подложки: высохшая пленка раствора не меняла флуоресцентных свойств; в тоже время, флуоресценция менялась в зависимости от возраста раствора: свежеприготовленный раствор в течение первых 2 часов имел флуоресценцию зеленого цвета, а в течение следующих 126 часов цвет постепенно менялся от зеленого к красному. Микрофотографии пленок раствора наночастиц CdS на кремниевых подложках получены на флуоресцентном микроскопе. В верхней части микрофотографий видна чистая кремниевая подложка (черный цвет), которая не погружалась в раствор и поэтому не флуоресцировала.

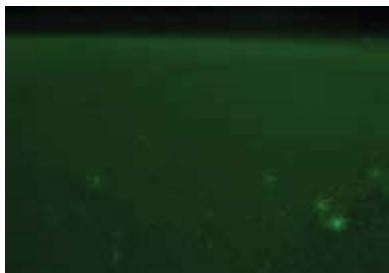


Рис. 1. Пленка одночасового раствора имеет зеленый цвет флуоресценции.

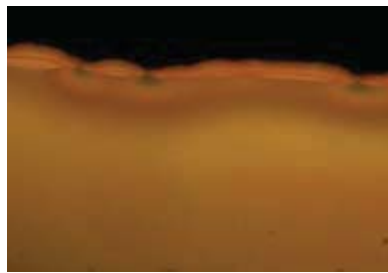


Рис. 2. Пленка шестнадцатичасового раствора имеет желтый цвет флуоресценции.



Рис. 3. Пленка ста двадцати восьмичасового раствора имеет красный цвет флуоресценции.

Таким образом, синтез растворов с различными концентрациями наночастиц сульфида кадмия показал, что флуоресценции не зависит от концентрации наночастиц, но зависит от их размера. Кроме того, в данной работе удалось наблюдать флуоресценцию наночастиц сульфида кадмия и изменение цвета флуоресценции от зеленого до красного в зависимости от размера наночастиц в растворе. Изменение цвета флуоресценции означает, что рекомбинация экситона в полупроводниковом сульфиде кадмия, а значит и энергия электрона зависит от размера наночастиц. Этот факт дает возможность регулировать свойства фотокатализаторов на основе наночастиц сульфида кадмия, изменяя их размер.

Авторы благодарны Кожевниковой Н.С. и Вороху А.С. за совместную работу по синтезу стабильного раствора и за плодотворное обсуждение полученных результатов. Также авторы благодарны финансовой поддержке в рамках гранта РФФИ № 08-03-00111 и в рамках совместного проекта УрО РАН-СО РАН № 2.

Литература

1. Ремпель А. А. // *Успехи химии*. 2007. Т. 76. Вып. 5. С.474-500.
2. Ремпель А. А. *Физика твердого тела*. Екатеринбург: «УГТУ-УПИ», 2007. 175 с.
3. Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Ремпель А.А. // *Журнал общей химии*. 2010. Т.80. Вып. 2. С.250-255.

Разработка высокоэффективного катализатора депарафинизации масляных фракций

Т.П. Киселева, М.И. Целютина, О.М. Посохова

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», 665830, г. Ангарск Иркутской области, ОАО "АЗКиОС"

E-mail: of34@anhk.rosneft.ru

Для производства низкозастывающих масел и топлив в промышленности широко применяют катализаторы селективной депарафинизации нефтепродуктов на основе высококремнеземных цеолитов. Процесс был разработан с использованием катализаторов, в композицию которых введены высококремнеземные цеолиты семейства ZSM со специфичным по отношению к n-алканам молекулярно-ситовым действием.

ОАО «ВНИИ НП» разработана методика синтеза высококремнеземного цеолита ЦВМ без использования органических компонентов, производство которого освоено в ОАО «АЗКиОС» и на его основе катализатора селективного гидрокрекинга SGK-5. С использованием данного катализатора на ОАО «АНХК» получают трансформаторное масло с температурой застывания минус 45°C из трансформаторного дистиллята (продукта гидрокрекинга) при начальной температуре процесса 320-340°C, давлении 4 МПа; объемной скорости подачи сырья 0,6-1,0 ч⁻¹.

Целью данной работы была разработка катализатора депарафинизации масляных фракций, обеспечивающего увеличение выхода БОТМ из трансформаторного дистиллята при более низкой температуре процесса.

В ходе работы для оценки активности в процессе гидрокаталитической депарафинизации масляных фракций были приготовлены образцы катализаторов на основе разных типов высокомолекулярных цеолитов: ZSM-5, ZSM-12 и ЦВМ в водородной и катионной форме.

Табл. 1. Состав опытных образцов катализатора депарафинизации.

Наименование показателей	№ образца				
	2	3	5	8	9
1. Массовая доля цеолита, %	70	70	70	70	70
2. Цеолит	NH ₄ +ZSM-12	H-ЦВМ	H-ZSM-5	NH ₄ -ЦВМ	модифицированный NH ₄ -ЦВМ
3 Наличие катиона M ²⁺		+		+	+
4. Массовая доля оксида молибдена, мас.%	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0

Для образца 9 носитель приготовлен с использованием цеолита ЦВМ, синтезированного на основе прошедшего специальную обработку силикагеля марки КСКГ (модифицированного). Образцы катализатора готовили пропиткой носителя раствором парамолибдата аммония.

Активность приготовленных данным способом образцов проверяли в процессе депарафинизации масляных фракций при давлении 4.0 МПа, температуре –270 - 320°C; объемной скорости подачи сырья – 1,2 ч⁻¹, соотношении ВСГ:сырье – 1500:1 н.об./об.сырья. Для сравнения в тех же условиях был испытан промышленный образец катализатора, приготовленный на основе цеолита ЦВМ в NH₄⁺ форме. В качестве основных показателей, характеризующих активность образцов катализатора в реакции депарафинизации масляных фракций были выбраны выход из гидрогенизата фракции 280°C-к.к (БОТМ) и температура застывания выделенной фракции (нормируемое значение - ниже минус 45°C).

Результаты проведенных испытаний приведены в табл. 2.

Табл. 2. Результаты испытания активности образцов катализатора депарафинизации масляных фракций в процессе получения БОТМ.

Т исп. °С	Обр. сравнения		Обр.2		Обр.3		Обр.5		Обр.8		Обр.9	
	Т застыв.	Выход	Т застыв.	Выход	Т застыв.	Выход	Т застыв.	Выход	Т застыв.	Выход	Т застыв.	Выход
270											-37	75,1
280	-10	79,9			-17	80,9			-43	72,5	-58	70,2
300	-60	60,7	+4	66,3	-64	70,2	-18	52,2	-68	71,1	-61	70,5
320	-60	48,9	-61	25,0	-69	67,0	-59	68,6	-69	67,4	-63	58,2

Из полученных данных видно, что использование при синтезе катализатора модифицированного цеолита ЦВМ (обр. 9) температура процесса депарафинизации снижается на 20°С. Образец катализатора № 9 обеспечивает получение БОТМ с температурой застывания -58°С при температуре 280°С с выходом 70 % на пропущенное сырье. Показатели качества полученной БОТМ при этом полностью соответствуют требованиям технических условий.

Использование биметаллических комплексных Ni-W соединений для приготовления катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций

В.Ю. Перейма, О.В. Климов, М.А. Федотов, И.П. Просвирин,
Д.И. Кочубей, С.В. Будуква, А.С. Носков

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

E-mail: klm@catalysis.ru

Широко используемые в настоящее время $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторы гидроочистки обеспечивают высокую глубину гидрообессеривания при невысоких температурах и давлениях, а следовательно, являются оптимальными для гидроочистки лёгких и средних прямогонных нефтяных фракций. Однако эти катализаторы имеют низкую активность в гидрировании конденсированных ароматических соединений, гидрогенолизе замещенных дибензотиофенов и бензонафтотиофенов, а также азотсодержащих соединений. Кроме того, при температурах 360-420°С, типичных для гидроочистки тяжелых дистиллятов, активный компонент $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ катализаторов изменяется под действием реакционной среды, что приводит к быстрому падению активности. Ni-W катализаторы более стабильны при высоких температурах и имеют большую активность в реакциях гидрирования и гидрогенолиза замещенных гомологов дибензотиофена [1]. В настоящее время, их широкое применение для гидроочистки тяжелого и среднего вторичного нефтяного сырья в основном ограничивается низкой растворимостью доступных соединений W и отсутствием целенаправленных методов синтеза Ni-W активного компонента. Использование биметаллических соединений позволяет селективно получать активный компонент $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}$ катализаторов [2], однако для Ni-W катализаторов подобный подход ранее не использовался.

В представленной работе предложены методы синтеза биметаллических комплексных Ni-W соединений в растворе, изучено строение получаемых соединений и определены способы координации катионов Ni^{2+} к W-содержащим анионам. Синтезированные

соединения нанесены на Al_2O_3 . Изучены состав и строение поверхностных соединений сульфидированных катализаторов. Полученные катализаторы протестированы в гидроочистке прямогонных и вторичных дистиллятов и их каталитические свойства сопоставлены со свойствами Ni-W катализаторов, приготовленных традиционным методом, включающим стадию высокотемпературной прокалики.

Биметаллические соединения синтезировали двумя способами:

1. Взаимодействием в растворе ацетата никеля $Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и комплексного соединения, полученного из метавольфрамата аммония $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot nH_2O$ и лимонной кислоты.

2. Переводом в растворимую форму паравольфрамата аммония, $(NH_4)_{10}W_{12}O_{41} \cdot nH_2O$, путем его взаимодействия с органическими кислотами и последующей координацией к полученным соединениям катионов Ni^{2+} .

По данным ЯМР на ядрах ^{13}C , ^{17}O и ^{183}W , в водных растворах в обоих случаях происходит комплексообразование между вольфрамсодержащими анионами и катионами Ni^{2+} , сопровождающееся парамагнитным сдвигом и уширением сигналов ЯМР от тех атомов, по которым происходит координация никеля. В комплексообразовании участвуют терминальные атомы кислорода $W=O$, сигнал ЯМР которых лежит в области 700-800 ppm, внешние мостиковые атомы кислорода $W-O-W$ (400-420 ppm) и карбоксильные группы (250-270 ppm). По данным EXAFS, строение исходных вольфрамсодержащих анионов при комплексообразовании и нанесении на поверхность Al_2O_3 не изменяется.

Из данных РФЭС $W 4f_{7/2}$ следует, что после обработки в сероводороде при $400^\circ C$ в катализаторах, полученных предлагаемым методом, практически весь вольфрам переходит в форму сульфида W^{4+} , энергия связи которого $32,0 \pm 0,2$ эВ. Никель в катализаторах также содержится в сульфидной форме, характеризующейся энергией связи $Ni 2p_{3/2}$ $854,0 \pm 0,2$ эВ. Во всех сульфидированных катализаторах, полученных из комплексных соединений, не отмечено заметных количеств кислородсодержащих соединений W^{6+} ($35,5 \pm 0,2$ эВ) и Ni^{2+} ($856,1 \pm 0,2$ эВ), характерных для катализатора, приготовленного традиционным методом. Межатомные расстояния и координационные числа, полученные из спектров EXAFS сульфидированных катализаторов также подтверждают полное сульфидирование Ni и W в образцах, приготовленных из биметаллических соединений.

Тестирование катализаторов в гидроочистке показало, что при равных условиях проведения процесса, для образцов, приготовленных из биметаллических Ni-W комплексов характерно как минимум в два раза меньшее остаточное содержание серы, чем для катализатора сравнения, приготовленного традиционным методом.

Литература

1. Reinhoudt H.R., Troost R., van Langeveld A.D., Sie S.T., van Veen J.A.R., Moulijn J.A. // Fuel Proc. Technol. 61 (1999) 133.
2. Klimov O.V., Pashigreva A.V., Bukhtiyarova G.A., Budukva S.V., Fedotov M.A., Kochubey D.I., Chesalov Yu. A., Zaikovskii V.I., Noskov A.S. // Catal. Today (2009), doi:10.1016/j.cattod.2009.07.095

Одностадийное получение пропилена из этилена на катализаторе $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$

М.С. Михайлова*, А.В. Лавренов, Е.А. Булучевский, А.Б. Арбузов,
Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов, Н.В. Антоничева

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

*E-mail: rina@ihcp.oscsbras.ru

Большая часть пропилена во всем мире производится методами пиролиза или каталитического крекинга. В этих процессах пропилен получается совместно с этиленом. В качестве альтернативной технологии можно рассматривать, например, каталитическое дегидрирование пропана, однако, этот способ на сегодняшний день является весьма дорогостоящим. Другим альтернативным способом, широко используемым во всем мире, является метатезис этилена с 2-бутенами. Последние часто также получают из этилена путем его димеризации и изомеризации бутена-1. В этом случае особый интерес представляет одностадийный процесс синтеза пропилена из этилена, для осуществления которого очевидно требуется полифункциональный катализатор, одновременно содержащий активные центры реакций димеризации, изомеризации и метатезиса алкенов.

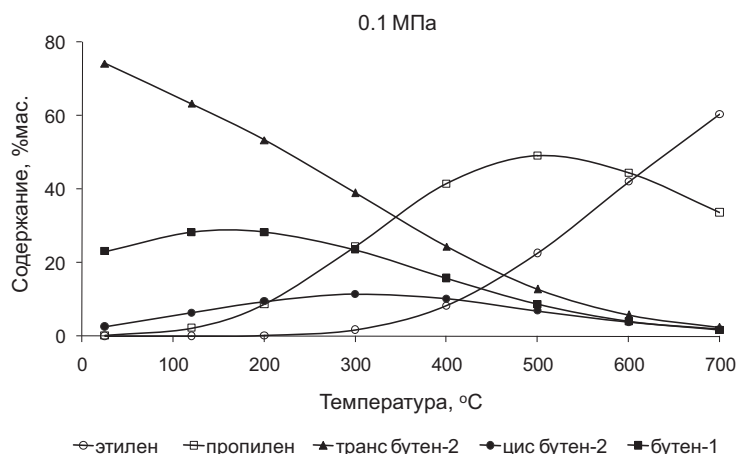


Рис. 1. Влияние температуры на равновесный состав смесей алкенов $\text{C}_2\text{-C}_4$ при их получении из чистого этилена.

Термодинамические расчеты (рис. 1) показывают, что в области температур до 300°C и при атмосферном давлении допустимо практически полное превращение этилена в смесь алкенов $\text{C}_3\text{-C}_4$. При этом максимально возможный выход пропилена составляет не менее 20 мас.%, что сопоставимо со значениями, достигаемыми на практике при многостадийном каталитическом получении пропилена из этилена. Именно в этом температурном интервале активны традиционные никельсодержащие катализаторы димеризации этилена, твердокислотные катализаторы изомеризации алкенов, ренийоксидные катализаторы метатезиса. Значительно более высокие содержания пропилена (40-50 мас.%) в равновесных смесях легких алкенов $\text{C}_2\text{-C}_4$ могут достигаться при температурах $400\text{-}600^\circ\text{C}$, но в этом случае с практической точки зрения исходным сырьем для получения пропилена должны выступать только н-бутены, крекинг которых будет приводить к хорошо известному одновременному получению пропилена и этилена.

В рамках данной работы была оценена возможность применения новой системы $\text{NiO-Re}_2\text{O}_7/\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ в качестве полифункционального катализатора для прямого, одностадийного синтеза пропилена из этилена. Основопологающей идеей синтеза было «объединение» свойств нанесенного оксида рения, как активного компонента катализаторов метатезиса, со свойствами нанесенного оксида никеля, как активного компонента катализаторов димеризации этилена, с использованием единого кислотного алюмооборатного

носителя. Синтез образцов системы проводился пропиткой носителя растворами $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ и HReO_4 с последующей сушкой при 120°C и прокаливанием при 550°C . Содержания NiO и Re_2O_7 варьировались в пределах 0-15 и 0-20 мас.%, соответственно. Промежуточные и готовые формы катализаторов были исследованы методами термического анализа, РФА, низкотемпературной адсорбции азота, ТПВ- H_2 , ТПД- NH_3 , ИК, ИК CO , ЭСДО. Результаты каталитических испытаний ($40\text{--}200^\circ\text{C}$, 0,1 МПа, массовая скорость подачи этилена 1 ч^{-1}) показали (табл. 1), что наибольший выход пропилена (11,6 мас%) обеспечивается на образце, содержащем 5 мас.% NiO и 10 мас.% Re_2O_7 при температуре 40°C , а при температуре 80°C на образце, содержащем 5 мас.% NiO и 5 мас.% Re_2O_7 . В обоих случаях селективность образования пропилена составляет более 70 %. При этом основными побочными продуктами являются н-бутены, образующиеся с селективностью 17-22 мас.%, и которые могут быть направлены на повторный метатезис с этиленом.

Табл. 1. Влияние состава катализатора и температуры на показатели процесса получения пропилена из этилена.

Состав катализатора, мас.%		Температура процесса, $^\circ\text{C}$	Степень превращения этилена, %	Выход пропилена, мас.%	Селективность образования продуктов, мас.%		
Re_2O_7	NiO				C_3H_6	C_4	C_{5+}
10,8	4,4	40,0	16,2	11,6	71,4	22,0	6,5
10,8	4,4	80,0	17,3	11,3	65,5	12,3	22,2
10,8	4,4	120,0	11,0	9,0	81,9	11,7	6,5
5,1	4,9	40,0	12,5	9,2	73,6	21,6	4,8
5,1	4,9	80,0	16,4	11,6	70,8	17,2	12,1
5,1	4,9	150,0	10,9	9,5	87,1	12,9	0,0
12,4	8,0	80,0	14,5	9,6	66,2	23,2	10,7

Приготовление и исследование металлцеолитных катализаторов селективного гидрокрекинга н-алканов для производства экологически чистых топлив

Н.И. Горянская, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов*, А.С. Белый

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

*E-mail: smolikov@ihcp.oscsbras.ru

По новым требованиям к автомобильным бензинам октановое число должно составлять не менее 95 пунктов по исследовательскому методу, содержание ароматических углеводородов - не более 35-42 об.%. Снизить содержание ароматических углеводородов в бензинах без уменьшения октанового числа возможно за счет процесса селективного гидрокрекинга непревращенных углеводородов нормального строения в бензинах каталитического риформинга на металлцеолитном катализаторе.

В работе приготовлены и изучены металлцеолитные катализаторы селективного гидрокрекинга, различающиеся цеолитным модулем и структурой каналов цеолита. В качестве основы катализаторов были выбраны следующие цеолиты:

- эрионит – трёхмерная система каналов с размером окон $3,6 \times 5,2 \text{ \AA}$;
- феррьерит – двумерная система каналов с размерами окон $4,3 \times 5,5 \text{ \AA}$ и $3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$ двух модулей (отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ равно 20 и 55).

Катализаторы готовили методом пропитки цеолита растворами $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Содержание металла в приготовленных катализаторах составляло 0,4 - 0,45 мас.%.

Катализаторы испытывали в реакции селективного гидрокрекинга н-гексана в смеси с изомерами гексана (отношение изогексанов к нормальному гексану 50 : 50 мас.%). Процесс

проводили в интервале температур 250–400°C, при давлении водорода 1,5 МПа, мольном отношении водород / сырье равном 5 и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

На рисунках 1 и 2 приведены данные по конверсии н-гексана и выходу суммы изомеров гексана в зависимости от температуры процесса на полученных образцах.

Из данных каталитических испытаний видно, что введение платины в феррьеритный катализатор (Pt/FER20, Pt/FER55) приводит к увеличению активности. Это проявляется в том, что температура, при которой достигаются необходимые показатели конверсии (85–90 %) снижается на 50–70°C, т.е. реакция смещается в область более низких температур. С введением платины в феррьеритные образцы изомеризирующая активность (выход суммы изомеров гексана) увеличивается примерно на 20 мас.% в диапазоне температур от 200 до 350°C (рис. 2).

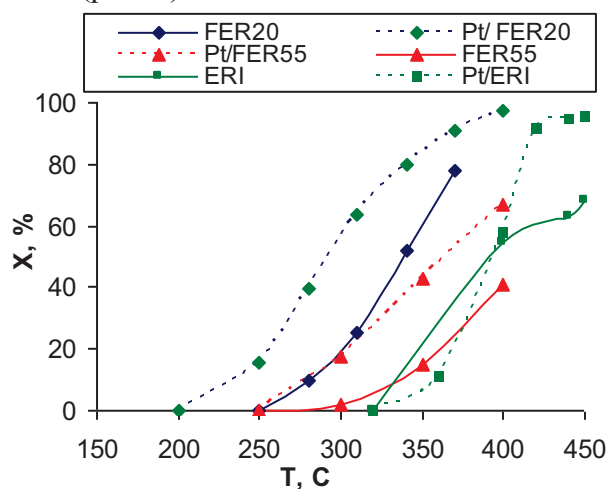


Рис. 1. Конверсия н-гексана от температуры на катализаторах Pt/феррьерит (модуль 20 и 55) и Pt/эрионит

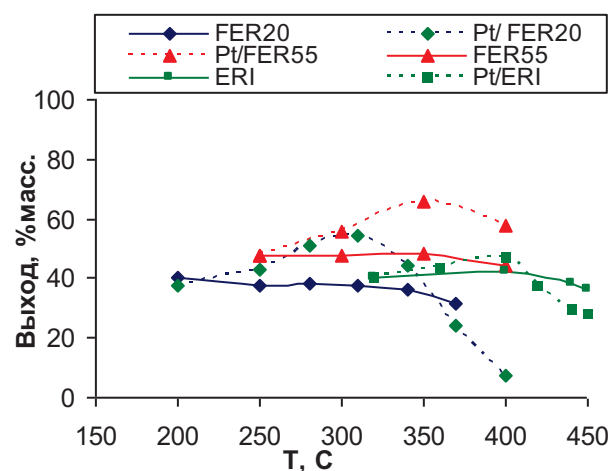


Рис. 2. Выход суммы изомеров гексана от температуры на катализаторах Pt/феррьерит (модуль 20 и 55) и Pt/эрионит

Увеличение модуля феррьерита приводит к снижению активности, что проявляется в уменьшении показателей конверсии и смещении реакции в область более высоких температур. При температуре процесса 350°C конверсия для образца Pt/FER20 составляет 87 %, а для Pt/FER55 – 41 %. При этом оба образца демонстрируют высокие показатели селективности – выход изомеров в диапазоне температур от 200 до 350°C не только не уменьшается, а даже увеличивается.

На катализаторе на основе эрионита (Pt/ERI) введение платины увеличивает конверсию (по сравнению с исходным носителем) при температуре выше 400°C. Однако на селективность (выход изомеров гексана) влияют условия приготовления катализатора (выбор платинусодержащего предшественника, условия активации).

Таким образом, для проведения процесса селективного гидрокрекинга н-гексана наиболее оптимальным из представленных образцов будет образец на основе феррьерита (Pt/FER20) с модулем в пределах 15–20. Использование этого катализатора в процессе селективного гидрокрекинга реформинг-бензина с ИОЧ = 95–96 позволит уменьшить содержание н-алканов C₆–C₈ до уровня ≤1 мас.% с увеличением октанового числа на 5–7 пунктов.

Катализаторы окисления CO

Ag/Al₂O₃/Стеклоткань и Ag/SiO₂/ Стеклоткань, приготовленные методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ)

Ю.С. Фокина, П.Г. Цырульников

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

E-mail: fokina_ys@ihcp.ossbras.ru

Нанесённые серебряные катализаторы широко используются для процессов парциального окисления углеводородов. Известно, что каталитические свойства (активность) серебряных катализаторов определяются как составом, так и способом приготовления. Поэтому появление носителей на основе стеклотканей (СТ) [1] и метода ПСТ [2] открывает возможность получения образцов с улучшенными каталитическими и гидродинамическими свойствами. Однако, стеклоткани характеризуются малой удельной поверхностью (0.5-1.0 м²/г), что заметно сужает круг применения таких носителей. Поэтому нами был разработан метод получения модифицированной СТ (МСТ) оксидами кремния или алюминия, что позволило заметно увеличить удельную поверхность носителей.

Цель данной работы – изучить каталитические свойства серебряных катализаторов на МСТ, полученных методом ПСТ.

МСТ представляет собой кремнезёмную СТ ажурного плетения без специальных добавок, модифицированную 10 % от массы носителя оксидами: SiO₂ из кремнезоля, или из тетраэтоксисилана (ТЭОС), или γ-Al₂O₃ из алюмозоля, или α-Al₂O₃ из суспензии корунда в алюмозоле. В состав предшественников катализатора на МСТ перед проведением ПСТ входят: [Ag(NH₃)₂]NO₃, CsNO₃ (промотор серебра), топливная добавка – D-глюкоза (Г). В ходе приготовления образцов варьировали содержание серебра (от ~7 до ~20 мас.%), при этом содержание Ag на единицу поверхности изменялось 0.01-0.03 г_{Ag}/м². Мольное отношение Ag : Г составляло от 1:0.2 до 1:3.3, отношение Ag:Cs=500 (по массе). После термостатирования при температурах 100-120°C на край образца подавали тепловой импульс раскалённой нихромовой спиралью (15 – 20 с). По образцу распространялся фронт беспламенного горения (3.1 – 4.8 см/мин). Температура фронта ПСТ в зависимости от условий ПСТ составляла 500 - 600°C. Приготовленные образцы испытывали в тест-реакции окисления CO в проточном реакторе. Условия: состав исходной смеси 1 % CO + 10 % воздуха в гелии, время контакта варьировали в пределах 0.4-1.0 с, для наиболее активных катализаторов время контакта составляло 0.03-0.07, интервал температур 100 – 350°C, анализ - хроматографический. Активность образцов приведена для 220°C и Стек. = 0.5% CO. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Табл. 1. Состав, параметры синтеза и каталитические свойства образцов.

Образец	Состав образцов				Параметры ПСТ		Окисление CO		
	Модифицирующая добавка (предшественник)	Удельная поверхность по БЭТ, м ² /г	Содержание Ag, % масс.	Мольное соотношение Ag:Г	Температура фронта, °C	Скорость фронта, см/мин	T _{50%} , °C	E _{актив.} , кДж/моль	Активность, млСО/(Г _{Ag} ·мин)
1	SiO ₂ (золь)	22	20	1:0.2	500	4.0	225	27.8	12.6
2	SiO ₂ (ТЭОС)	7	14	1:0.4	503	4.8	216	27.2	9.1
3	γ-Al ₂ O ₃	11	15	1:0.4	523	3.1	158	8.5	70.2
4	α-Al ₂ O ₃	2	7	1:3.3	602	3.5	210	7.5	53.8

Установлено, что катализаторы на Al_2O_3 -СТ проявляют заметно большую активность, чем на модифицированной SiO_2 . Они же характеризуются наименьшими энергиями активации (см. табл. 1). По-видимому, состояния серебра на Al_2O_3 и на SiO_2 сильно отличаются, о чём свидетельствует различие в энергиях активации. Так, для образцов 2 и 3, характеризующихся близким содержанием Ag и величинами удельной поверхности, их энергия активации и активность отличаются в разы. Роль α - Al_2O_3 выявить не удалось, так как содержащийся в этом образце γ - Al_2O_3 (из алюмозоля, соотношение γ : α = 1:10) вносит значительный вклад в удельную поверхность и, как мы полагаем, формирование частиц серебра происходит в существенной степени на его поверхности. Данное предположение подтверждает близость энергий активации для образцов 3 и 4.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 08-03-00335 а и 10-03-00451 а).

Литература

1. Симонова Л.Г., Барелко В.В., Лапина О.Б., Паукштис Е.А., Терских В.В., Зайковский В.И., Бальжинимаев Б.С. Катализаторы на основе стекловолоконистых носителей I. Физико-химические свойства кремнезёмных носителей // *Кинетика и Катализ*, 2001, том 42, №5, с.762-772;
2. Шитова Н.Б., Цырульников П.Г., Пармон В.Н., Слептерёв А.А., Лобынцев Е.А. Способ получения нанесённых катализаторов, Патент России, №2234979, опубл. 27.08.2004 г.).

Катализаторы на основе наночастиц Pt в реакции изотопного обмена в молекулярном водороде

А.Ю. Антонов, О.А. Боева*, К.Н. Жаворонкова, А.А. Ревина,
М.О. Сергеев, Г.Р. Шаймухаметова

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва А-47, Миусская пл., 9

*E-mail: olga_boeva@mail.ru

Атомная отрасль нуждается в изотопах водорода (дейтерий и тритий), а также в тяжелой воде. Одним из способов получения тяжелых изотопов водорода является криогенная ректификация, одной из стадий которой является каталитическое разложение молекул HD, HT, DT. Поиск низкотемпературного катализатора для данного процесса является актуальной задачей и целью данной работы.

Как известно, увеличение дисперсности нанесенного металла сопровождается ростом доступной для реагентов поверхности, что часто приводит к повышению активности катализаторов.

Нами разработан способ получения наночастиц Pt в обратномицеллярных растворах и синтез высокодисперсных катализаторов: $\text{Pt}^{\text{МИЦ}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Наночастицы металлов образуются при радиационно-химическом восстановлении их ионов в обратномицеллярных системах $\text{Me}^{\text{n+}}/\text{H}_2\text{O}/\text{ацетон}/\text{бис}(2\text{-этилгексил)сульфосукцинат натрия(АОТ)}/\text{изооктан}$. Контроль за процессами образования, стабилизации и адсорбции из растворов на носитель осуществлялся методом спектрофотометрии.

В качестве носителя для наночастиц выбран гамма-оксид алюминия марки "Трилистник", выпускаемый Редкинским катализаторным заводом. Выбор данного носителя обусловлен наличием высокоразвитой поверхности ($200 \div 220 \text{ м}^2/\text{г}$) и такой системой пор, которая должна обеспечивать прочность закрепления наночастиц на носителе. Система пор представлена следующими типами пор: 1) гексагональные, размером 1000 нм, идущие строго от периферии к центру гранулы 2) каналы поры, размером $4 \div 10 \text{ нм}$, составляющие ~ 90 % от общего объема пор.

Катализаторы на основе наночастиц Pt изучены в отношении двух реакций:

- изотопного обмена в молекулярном водороде: $H_2 + D_2 \leftrightarrow 2HD$,

- орто-пара конверсии протия: $o\text{-}H_2 \leftrightarrow p\text{-}H_2$.

Поверхность наночастиц Pt рассчитана по данным низкотемпературной хемосорбции водорода (77 К).

Исследование образцов $Pt^{мшц}/\gamma-Al_2O_3$ в отношении реакции изотопного обмена, проведенное в широком интервале температур от 77 до 350 К, показало наличие двух температурных областей, в которых каталитический процесс протекает по различным механизмам с разными значениями энергии активации:

1) интервал 77÷110 К - с энергией активации, близкой к нулю, что позволяет нам постулировать механизм Или протекания реакции изотопного обмена,

2) интервал 110÷300 К, в котором наблюдается энергия активации 4.1÷7.6 кДж/моль, что позволяет постулировать механизм Ридила протекания реакции изотопного обмена.

Сравнение каталитических свойств катализаторов $Pt^{мшц}/\gamma-Al_2O_3$, полученных из растворов с различными размерами мицелл не выявило значимых различий. Сравнение каталитических свойств катализаторов $Pt^{мшц}/\gamma-Al_2O_3$ с аналогичными системами полученными методом пропитки показало, что в исследованном интервале температур последние практически на порядок менее активны. Кроме того для $Pt/\gamma-Al_2O_3$, полученного методом пропитки, наблюдается постоянство энергии активации в исследованном интервале температур.

Из изложенного выше можно сделать вывод об уникальности каталитических свойств наночастиц металлов, полученных в обратномицеллярных растворах, и о перспективности дальнейшего изучения свойств катализаторов, полученных на их основе.

Литература

1. Боева О.А., Антонов А.Ю., Ревина А.А., Сергеев М.О., Шаймухаметова Г.Р., Жаворонкова К.Н. Наночастицы платины в качестве катализатора изотопного обмена в молекулярном водороде. Сборник докладов XIII Международной конференции «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул и в лазерных, плазменных нанотехнологиях» (2-5 октября апреля 2009г., Ершово).

Синтез и исследование каталитических композиций для изомеризации n-гексана на основе сульфатированного диоксида циркония

Л.И. Бикметова*, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, А.С. Белый

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

*E-mail: lbikmetova@mail.ru

Изомеризация легких бензиновых фракций является важным процессом современной нефтепереработки, позволяющим получать высокооктановые компоненты автомобильных бензинов, не содержащие ароматических углеводородов, что особенно актуально в связи введением в России новых требований к качеству моторных топлив. Наиболее перспективными считаются катализаторы на основе сульфатированного диоксида циркония с добавлением платины $Pt/SO_4/ZrO_2/Al_2O_3$ (Pt/SZA). По литературным данным на свойства получаемых катализаторов большое влияние оказывают выбор предшественника гидроксида циркония и условия приготовления [1]. В настоящей работе изучены физико-химические и каталитические свойства в реакции изомеризации n-гексана Pt/SZA катализаторов, приготовленных из различных солей циркония: $ZrOCl_2$, $ZrO(NO_3)_2$, $Zr(SO_4)_2$.

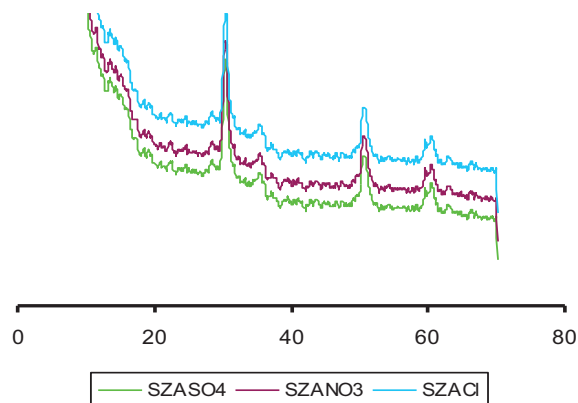


Рис. 1. Данные РФА модельных образцов Pt/SZA, прокаленных при 650-700°C.

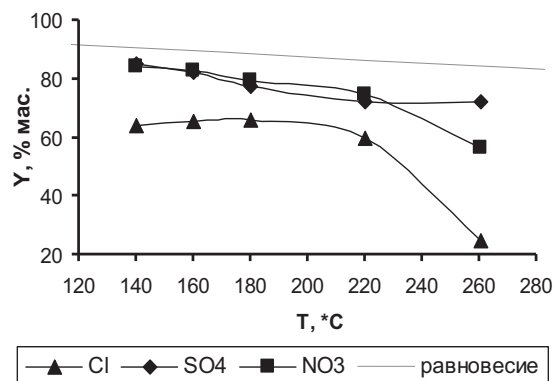


Рис. 2. Выход суммы изомеров гексана от температуры на катализаторах Pt/SZA из разных солей, Cl – из $ZrOCl_2$, SO_4 – из $Zr(SO_4)_2$, NO_3 – из $ZrO(NO_3)_2$.

Гидроксид циркония получали осаждением из растворов солей $ZrOCl_2$, $ZrO(NO_3)_2$, $Zr(SO_4)_2$ раствором аммиака. Промытый и отфильтрованный гидроксид циркония смешивали с гидроксидом алюминия в различных пропорциях. В качестве сульфатирующего агента использовали H_2SO_4 в количестве 6-18 мас.%. Сульфатированную смесь гидроксидов формовали в виде экструдатов диаметром 2-3 мм, сушили на воздухе при 120°C и прокаливали в диапазоне температур 450-750°C. Pt наносили из раствора $H_2[PtCl_6]$ до содержания 0,25-0,45 мас.%.

После прокаливания при температуре 450°C в течение 3-5 ч в катализаторах по данным РФА присутствует неактивная аморфная фаза. При увеличении температуры прокаливания до 750°C образуется тетрагональная фаза с примесью 30-40 % моноклинной фазы. Прокаливание в температурном диапазоне 650-700°C стабилизирует активную тетрагональную фазу *t*- ZrO_2 (рис. 1).

Результаты каталитических испытаний в реакции изомеризации *n*-гексана показаны на рис. 2. (Условия: $T = 140-260^\circ C$, $P_{H_2} = 1,5$ МПа, $H_2/n-C_6 = 3$ (моль), $ОСПС = 2$ ч⁻¹). Из приведенных данных видно, что наилучшие результаты показали образцы, гидроксиды которых были получены из $ZrO(NO_3)_2$, $Zr(SO_4)_2$.

Основным показателем эффективности катализаторов изомеризации является содержание диметилзамещенных изомеров гексана (2,2-ДМБ и 2,3-ДМБ) в изомеризате (глубина изомеризации) [2]. В табл. 1 приведены данные по содержанию моно- и дизамещенных изомеров гексана для синтезированных образцов. Для сравнения использованы опубликованные данные для катализатора низкотемпературной изомеризации Pt на хлорированном глиноземе. Как видно из табл. 1, по глубине изомеризации наиболее близки к катализатору низкотемпературной изомеризации образцы, приготовленные из солей $ZrO(NO_3)_2$ и $Zr(SO_4)_2$.

Табл. 1. Глубина изомеризации *n*-гексана на катализаторах Pt/SZA и Pt/Al₂O₃/Cl при температурах 120-160°C.

Катализатор	Состав гексанов в изомеризате, мас.%		
	2,2ДМБ+ 2,3ДМБ	2МП + 3МП	<i>n</i> -гексан
Pt/SZACl	18-20	40-45	31-33
Pt/SZASO ₄	27-35	50-55	12-15
Pt/SZANO ₃	29-33	51-55	13-15
Pt/Al ₂ O ₃ (Cl)*	35-44	42-47	7-11

* - по данным НПП Нефтехим <http://www.nefthim.ru>

Таким образом, в работе подобраны условия синтеза и термоактивации сульфатциркониевых систем Pt/SZA, которые по глубине изомеризации приближаются к катализаторам низкотемпературной изомеризации.

Литература

1. Иванов А.В., Кустов М.Л. // Российский химический журнал. 2000. Т. XLIV, №2. С. 21-52.
2. Шакурн А.Н. // Разработки ОАО «НПП Нефтехим» нового поколения. <http://www.nefthim.ru>

Нанокристаллические допированные твердые растворы Ce-Zr-O, промотированные Pt и/или Ni: синтез, свойства и каталитическая активность в углекислотной конверсии метана

Н.В. Мезенцева^{1,*}, Е.Г. Зевак^{1,2}, Р.В. Гуляев¹, Т.А. Кригер¹, А.В. Ищенко¹,
Е.Л. Губанова¹, Н.Н. Сазонова¹, Е.Н. Ермакова^{1,2}, В.А. Рогов^{1,2}, В.А. Садыков^{1,2}

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

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: mnv@catalysis.ru

Нанокристаллические допированные твердые растворы оксидов церия-циркония с нанесенными металлами платиновой группы или никелем являются перспективными катализаторами процессов трансформации углеводородов в синтез-газ путем парциального окисления, паровой или углекислотной конверсии, в том числе в анодах твердооксидных топливных элементов.

Процесс углекислотной конверсии метана позволяет получать синтез-газ с соотношением $H_2/CO \sim 1$, что привлекательно для его последующего использования в синтезе топлив (процесс Фишера-Тропша и др.) и ценных химических продуктов. Однако, для углекислотной конверсии метана зауглероживание катализаторов является существенно более острой проблемой, чем для паровой конверсии, где она решается использованием избытка пара. В результате проблема дизайна высокоактивных и стабильных к зауглероживанию катализаторов для процесса углекислотной конверсии метана до сих пор не решена и остается одной из самых актуальных в гетерогенном окислительном катализе.

Целью данной работы является установление влияния природы и содержания допирующего катиона (La, Pr, Sm) и нанесенного металла (Pt, Ni) на реальную структуру, подвижность решеточного кислорода и состояние поверхности Ce-Zr-O оксида, а также установление взаимосвязи этих факторов с каталитической активностью и стабильностью этих систем в реакции углекислотной конверсии метана.

Нанокристаллические системы на основе твердого раствора CeO_2-ZrO_2 (1:1) с содержанием Pr и/или La, Sm от 15 до 30 вес.% были приготовлены с использованием метода Пекини и прокалены в течение 2 часов при 900°C. Pt (0,5-5 вес.%) и/или Ni (0,5-8 вес.%) были нанесены на порошки оксидов из водных растворов солей соответствующих металлов с использованием метода пропитки по влагоемкости с последующей сушкой и прокалкой в течение 1 часа при 800°C (Ni) или 900°C (Pt). Структурные и поверхностные характеристики образцов после окислительных или восстановительных (H_2) обработок были исследованы с использованием ПЭМ с элементным анализом, РФА и РФЭС. Подвижность и реакционная способность кислорода образцов была исследована с помощью изотопного гетерообмена кислорода и термопрограммированного восстановления водородом и метаном. Каталитическая активность исследовалась в реакции углекислотной конверсии метана с составом реакционной смеси $CH_4:CO_2=1$ (содержание CH_4 в смеси 1-12 об.%) при температурах 650–800°C и времени контакта 4–30 мс. Каталитические испытания

проводились в двух вариантах: 1) фракция катализатора засыпалась в корундовый канал; 2) фракция катализатора смешивалась с карбидом кремния в соотношении 1:1.

Структура всех исследованных сложных оксидных систем соответствует однофазному флюоритоподобному кубическому твердому раствору. Кристаллы оксидной фазы состоят из нанодоменов с размерами от 5 до 10 нм. Параметр решетки увеличивается с увеличением содержания допирующего катиона, что указывает на образование твердых растворов. Согласно данным РФЭС, нанесенная платина находится как в окисленном, так и в металлическом состоянии. Для никельсодержащих систем в окисленном состоянии при низких концентрациях никеля образуется только поверхностный твердый раствор, а фаза NiO наблюдается при содержании никеля более 8 %. Таким образом, для окисленных образцов наблюдается сильное взаимодействие носителя с активным компонентом, включая встраивание катионов Ni или Pt в поверхностные/приповерхностные слои флюоритоподобных оксидов. Для смешанных активных компонентов в восстановленном состоянии наблюдалось образование Pt–Ni сплавов.

Найдено, что реакционная способность нанесенных металлов/сплавов и поверхностная/решеточная подвижность кислорода в данных катализаторах определяются взаимодействием металл-оксид, зависящим от состава и структуры сложных оксидов. Совокупность этих факторов, в свою очередь, контролирует скорость трансформации метана в синтез-газ и подавление зауглероживания поверхности катализатора в процессе реакции.

В реакции углекислотной конверсии метана максимальная степень превращения метана при 800°C (до 90 %) с выходом продуктов H₂/CO~1 (отсутствие побочной реакции гидрирования CO₂) достигнута для Pt, нанесенной на оксид, допированный Sm и Pr.

Работа выполнена при поддержке ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы", проектов OSMOL FP7 и РФФИ–CNRS 09-03-93112.

Синтез 1,2,4-оксадиазолов на основе 2-(3-гидрокси-3-хиноксалинил)бензойной кислоты

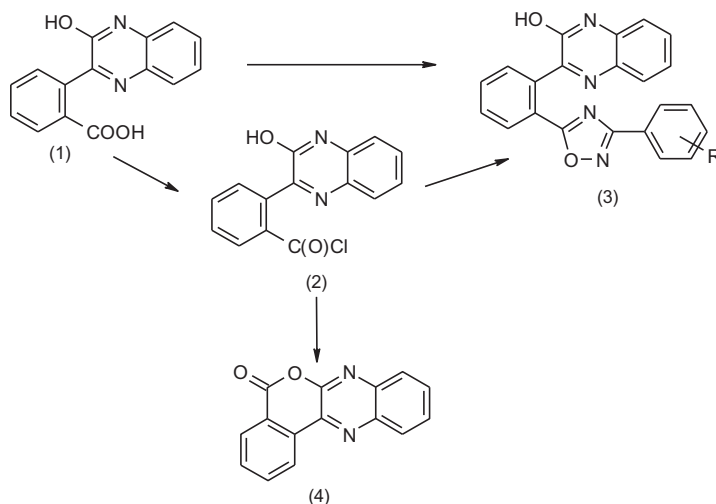
С.В. Байков, Е.Р. Кофанов*, В.В. Соснина, Г.Г. Красовская, А.С. Данилова

Ярославский государственный технический университет, 150023, г. Ярославль, Московский просп., 88

*E-mail: kofanover@ystu.ru

3,5-Замещённые 1,2,4-оксадиазолы являются полифункциональными соединениями и служат основой для получения различных продуктов, обладающих ценными свойствами. Особый интерес вызывают структуры, содержащие кроме оксадиазольного другие гетероциклические фрагменты.

Одним из эффективных способов построения оксадиазольного цикла является взаимодействие амидоксимов с карбоновыми кислотами и их производными: галогенангидридами, ангидридами и сложными эфирами. В нашей работе была использована 2-(3-гидрокси-3-хиноксалинил)бензойная кислота (1). Она не только имеет несколько функциональных групп, но и содержит хиноксалиновую систему. Это позволяет получить широкий набор соединений (3) и (7), в которых присутствуют две гетероциклические структуры.

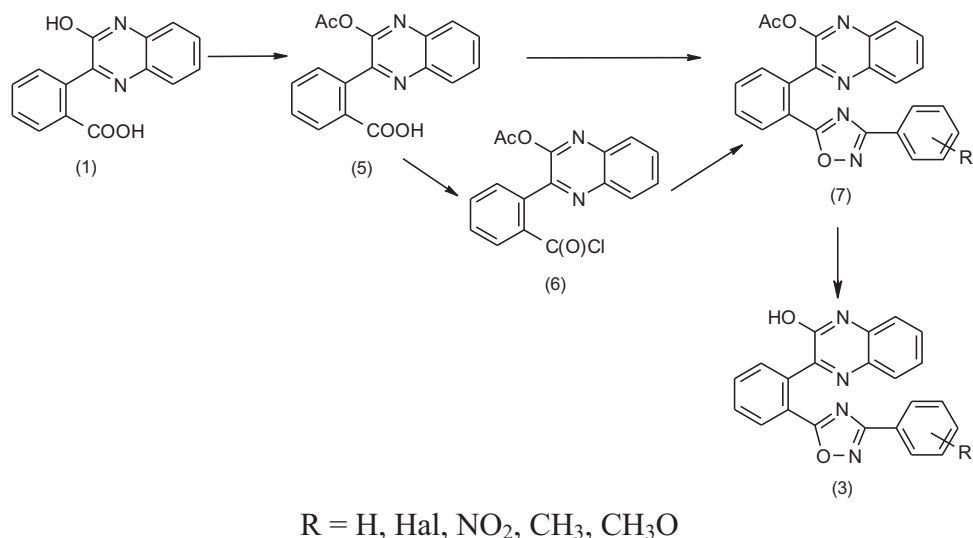


Мы рассмотрели два подхода к построению оксадиазольного фрагмента. Классический двухстадийный способ включает получение сначала соответствующего хлорангидрида (2), а затем его взаимодействие с амидоксимом. Этот путь осложняет высокая вероятность того, что образовавшийся хлорангидрид в условиях реакции будет циклизироваться в лактон (4).

Второй метод предполагает использование карбонилдиимидазола, который в значительной степени повышает реакционную способность карбоксильной группы исходной оксикислоты. Однако возможность внутримолекулярной конденсации промежуточного имидазольного интермедиата в аналогичный лактон (4) сохраняется.

Данную проблему можно решить, химически модифицировав начальное соединение. *O*-Ацилированная кислота (5) не вступает в реакцию лактонизации, что делает возможным получить искомые соединения (3) и (7) обоими путями. При необходимости защиту не трудно убрать. Это позволяет проводить дальнейшую работу с весьма подвижной гидроксигруппой хиноксалинового фрагмента.

Полученные соединения вида (3) и (7) анализировали методами ИК и ^1H ЯМР спектроскопии.



Методы получения (5-аминоарил-1,3-диоксопергидроизоиндол-2-ил)карбоновых кислот

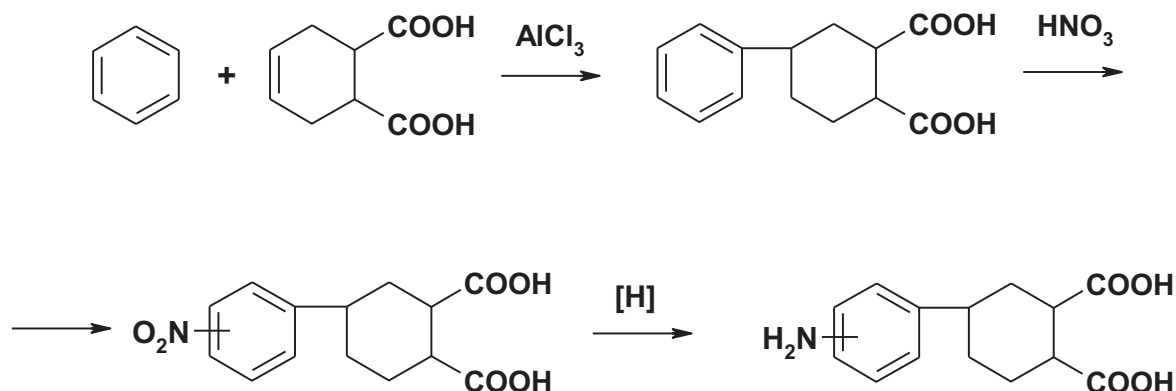
Р.В. Воронов*, Е.Р. Кофанов

Ярославский государственный технический университет, 150023, г. Ярославль, Московский просп., 88

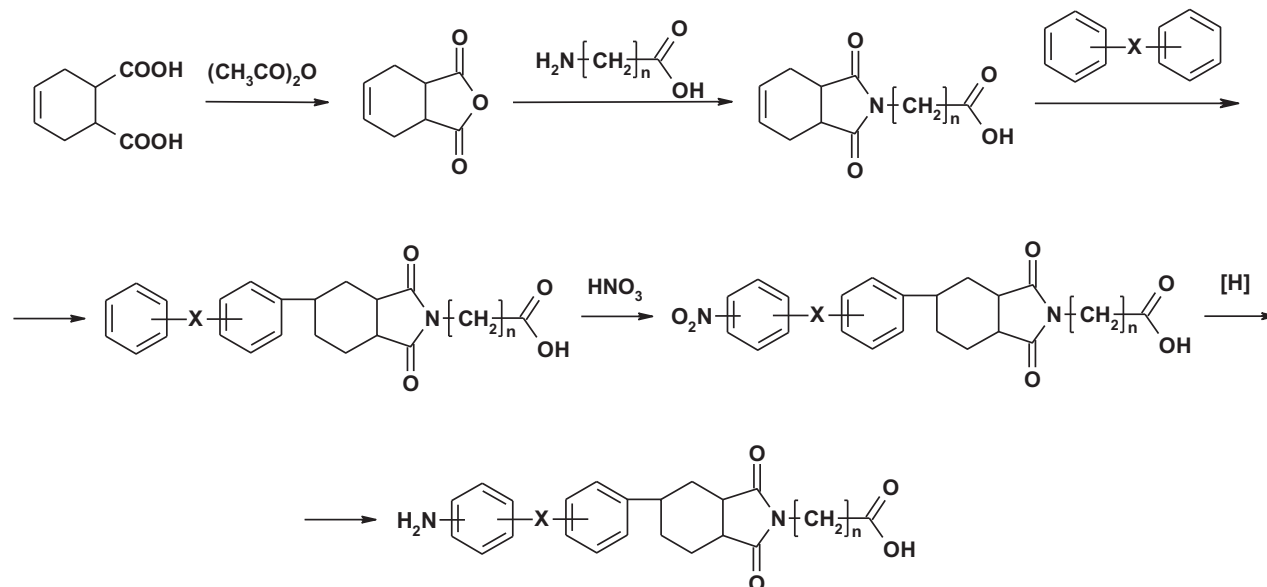
*E-mail: voronovrv@ystu.ru

Интерес к исследованиям в области синтеза двуядерных карбоциклических карбоновых кислот и их производных в последние годы заметно возрос. Традиционно высокая востребованность этих соединений дополнилась повышением интереса к фенилциклоалкильным гомополиконденсационным мономерам.

Ранее были изучены и разработаны методы получения 4-(4-аминофенил)-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты последовательным алкилированием бензола 4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислотой, нитрованием полученной 4-фенилциклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты азотной кислотой с последующим восстановлением образующейся 4-(4-нитрофенил)-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты по схеме:



Нами разрабатывается методика получения (5-аминоарил-1,3-диоксопергидроизоиндол-2-ил)карбоновых кислот различного строения последовательной ангидридизацией 4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты, амидированием ангидрида аминокислотами, алкилированием полученной амидокислоты различных мостиковых ароматических соединений, и далее нитрованием ароматического кольца и восстановлением аминогруппы по схеме:



Полученные сложные аминокислоты могут найти применение в качестве мономеров для получения полимеров с заданными свойствами, например, для создания мембран, позволяющих разделять различные классы соединений, органические жидкости от неорганических. Данный эффект может быть достигнут путем изменения строения ароматического и алифатического фрагментов молекулы.

Литература

1. Sugita K., Tamura Sh. // *Bul. Chem. Soc. Jap.* - 1971. Vol. 44, №12. - P. 3383-3387.
2. Борисов П.В. Синтез, строение и реакционная способность фенилциклоалкан–дикарбоновых кислот и их производных [Текст]: Дис. ... к-та хим. наук/ Павел Валерьевич Борисов - Ярославль, 2009. - 118 с. – Библиогр. : с. 106-118.

Синтез морфолиновых и флуоресцентно меченых морфолиновых нуклеозидтрифосфатов

Ю.В. Тарасенко^{1,*}, Т.В. Абрамова², В.Н. Сильников²

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

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 8

*E-mail: yuliya.tarasenko@mail.ru

Трифосфаты с модифицированным сахарофосфатным остовом находят широкое применение в молекулярно-биологических исследованиях. В частности, флуоресцентно меченые дидезоксинуклеозидтрифосфаты (ddNTP) являются химической основой современного метода секвенирования ДНК - автоматического четырехцветного секвенирования. Однако синтез ddNTP сложен из-за многостадийности процесса и неустойчивости гликозидной связи, что является причиной образования побочных продуктов и низкого выхода ddNTP. Нами предложен новый тип флуоресцентно меченых нуклеозидтрифосфатов для секвенирования на основе морфолиновых нуклеозидов.

За исходные соединения в синтезе морфолиновых и флуоресцентно меченых морфолиновых нуклеотидов были взяты соответствующие рибонуклеозиды (схема 1) [1].

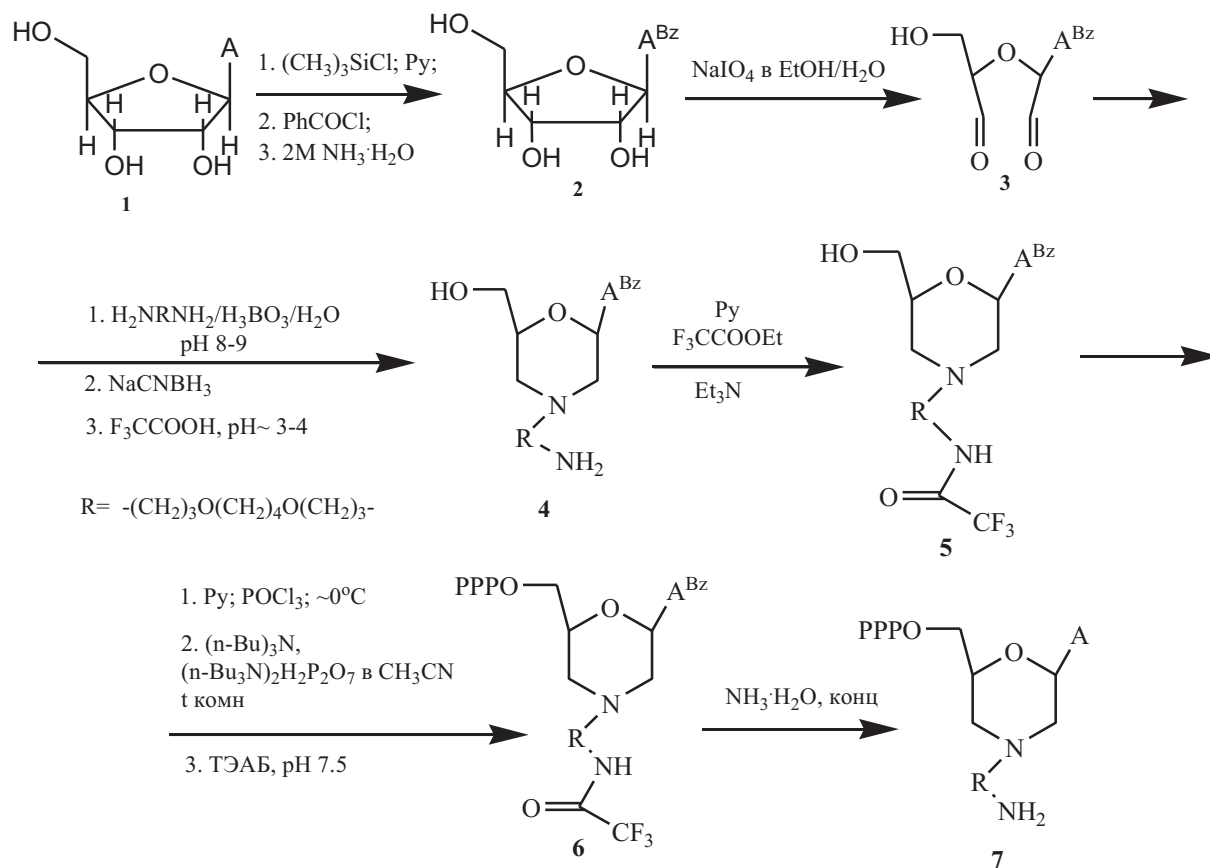


Схема 1. Синтез морфолинового аналога аденозинтрифосфата

На первой стадии синтеза по экзоциклическим аминогруппам гетероциклических оснований вводили бензоильную (А, С) или изобутирильную (G) защитные группы. Окисление 2',3'-цис-диола осуществляли периодатом натрия, к полученному диальдегиду без выделения добавляли аминокомпонент (4,9-диокса-1,12-додекандиамин). Промежуточное диоксисоединение также без промежуточного выделения восстанавливали цианборгидридом натрия. Выход соединения **4** составил $\sim 70\%$. Нуклеозидтрифосфат получали путем фосфорилирования морфолинового нуклеозида [2]. Выход соединения **7** на стадии фосфорилирования составил $\sim 60\%$.

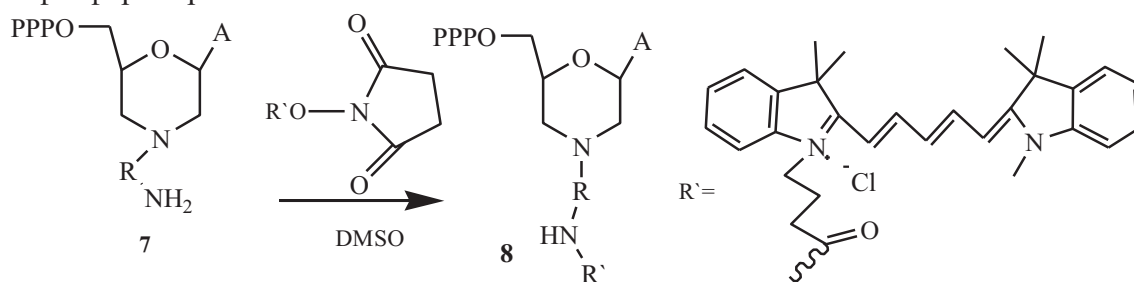


Схема 2. Синтез флуоресцентно меченого морфолинаденозинтрифосфата

Флуоресцентный морфолиновый нуклеозидтрифосфат **8** получили по схеме 2 ацилированием алифатической аминогруппы активированным сукцинимидным эфиром аналога красителя Cy5.

Полученные соединения были охарактеризованы методами ЯМР-спектроскопии, масс-спектрометрии, а также с помощью электронной и флуоресцентной спектроскопии.

Работа осуществлена при поддержке Сибирского отделения РАН, проект №89.

Литература

- Gritsenko O.M., Gromova E.S. Dialdehyde-containing nucleic acids and their components: synthesis, properties and affinity modification of proteins, Russian Chemical Reviews 68 (3) (1999) 241-251.

2. Abramova T.V., Vasileva S.V., Koroleva L.S., Kasatkina N.S., Silnikov V.N. Design and synthesis of dinucleotide 5'-triphosphates with expanded functionality, *Bioorganic & Medical Chemistry* 16 (2008) 9127-9132.

Синтез функциональных производных 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона

М.Ю. Стогний^{1,*}, И.Б. Сиваев¹, М.В. Захарова², В.И. Брегадзе¹

¹Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, г. Москва, ул. Вавилова, 28

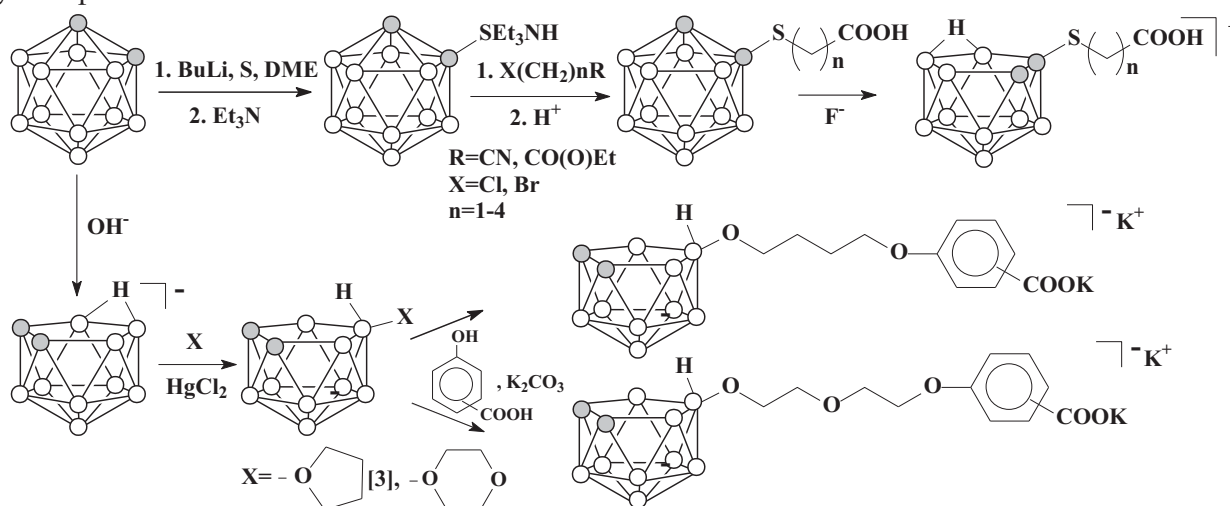
²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9

*E-mail: stogniyarina@rambler.ru

Бор-нейтронозахватная терапия – современный и удобный метод лечения рака [1]. Одним из необходимых условий его осуществления является наличие водорастворимых, селективных к опухоли препаратов с высоким содержанием бора. Перспективными в этом отношении представляются производные карборана, которые, за счет введения в их остов функциональных групп, могут быть легко импортированы в биомолекулы, обладающие способностью к накоплению в раковых клетках.

Нами разработаны два способа внедрения функциональных групп в карборановый остов. Первый заключается в алкилировании триэтиламмониевой соли меркапто-*o*-карборана [2] алкилгалогенидами, содержащими различные функциональные группы. Для достижения водорастворимости соединений возможно проведение конверсии *клого*-карборана в его *нидо*-форму.

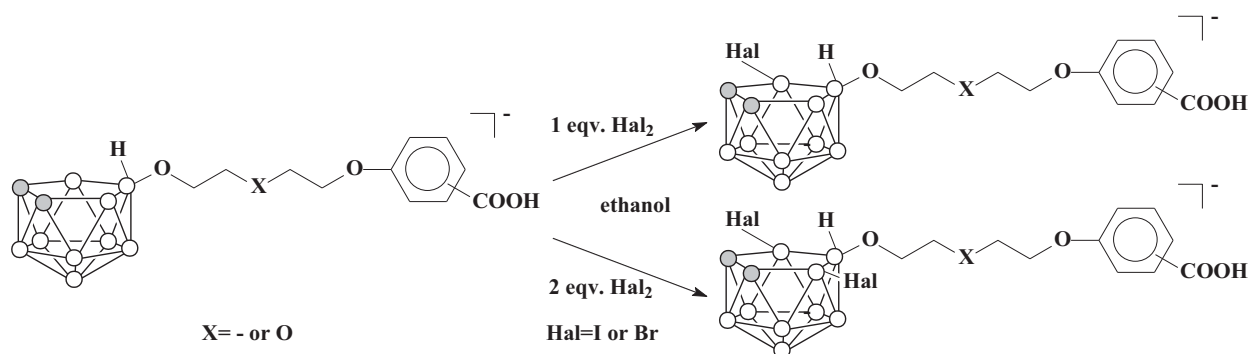
Второй способ предполагает присоединение функциональных групп непосредственно к 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатному аниону. Для этого нами были получены циклические оксониевые производные *нидо*-карборана, и проведены реакции их раскрытия набором *O*-нуклеофилов.



Таким образом, получен набор карбоновых кислот на основе 7,8-дикарба-*нидо*-ундекаборатного аниона с различной длиной спейсера между карборановым ядром и концевой карбоксильной группой.

Введение радионуклидной метки в остов *нидо*-карборана позволяет обеспечить контроль за распределением лекарства в организме, его накоплением в опухоли и позволяет выбирать оптимальное время лечения и дозы облучения. Поэтому нами были исследованы реакции галогенирования полученных *нидо*-карборановых кислот. В качестве модельного, было выбрано соединение, полученное раскрытием оксониевых производных *n*-гидроксибензойной кислотой. Введением одного и двух эквивалентов брома или йода

были получены соответствующие моно- и ди-галогенсодержащие производные нидо-карборановой кислоты:



Разработанные методы были также использованы для получения карборансодержащих аминокислот.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 08-03-00463.

Литература

1. Sivaev I.B., Bregadze V.V. // *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2009. p 1433
2. Vinas C., Benakki R., Teixidor F., Casabo J. // *Inorg. Chem.*, 1995. p 3844
3. Захаркин Л.И., Калинин В.Н., Жигарева Г.Г. // *Изв.АН СССР, Сер.хим.*, 1979, с 2376

Дегидрогенизация 4,5-дигидропиридазин-3(2H)-онов

Я.В. Садовникова, А.М. Курманов, А.В. Колобов

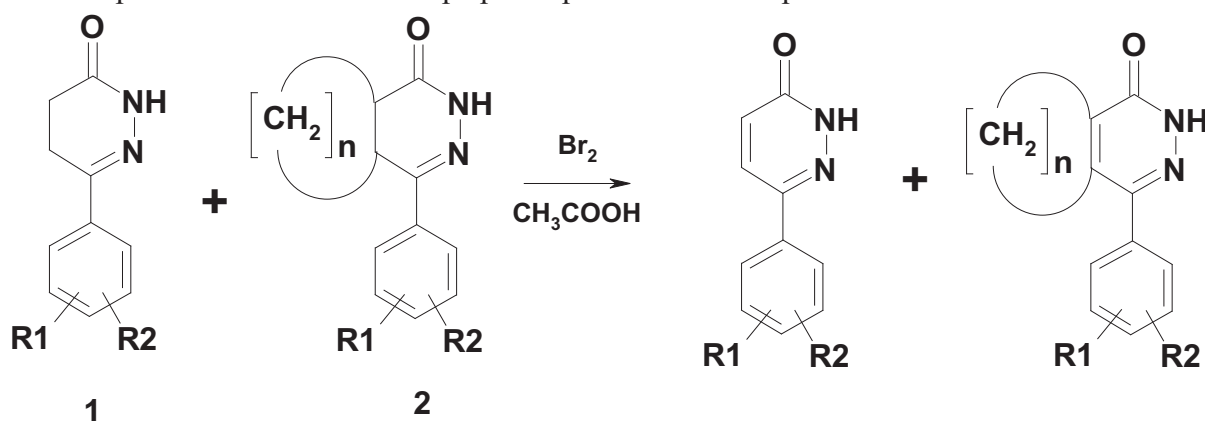
Ярославский государственный технический университет, 1500023, Ярославль, Московский прос., 88

E-mail: Acied@rambler.ru

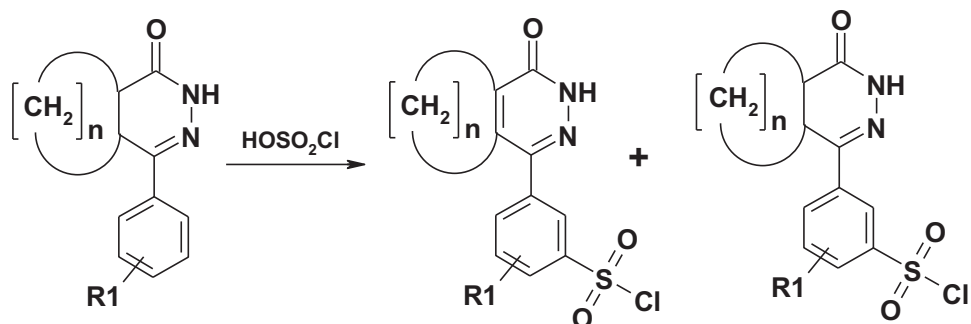
Производные пиридазин-3(2H)-онов нашли широкое применение в качестве биологически активных веществ. Их используют в качестве регуляторов роста растений, лекарственных препаратов различного спектра действия.

Наиболее часто встречающийся в литературе метод получения 6-арилпиридазин-3(2H)-онов является дегидрогенизация 4,5-дигидропиридазин-3(2H)-онов под действием брома в уксусной кислоте [1].

С целью установления влияния структуры 4,5-дигидропиридазин-3(2H)-онов на протекание этой реакции нами проведена конкурентная дегидрогенизация 4,5-дигидропиридазин-3(2H)-онов **1** и соответствующих дигидроарилфталозинонов **2**. Показано, что конверсия **1** более чем в четыре раза превышает конверсию **2**.



Другое направление нашей работы связано с исследованием возможности применения хлорсульфоновой кислоты в качестве дегидрогенизирующего агента, показанной в наших ранних работах [2]. Очевидное преимущество такого метода проявляется в случае арилдигидропиридазинов и заключается в возможности одновременного протекания реакций сульфохлорирования и дегидрогенизации последних.



Литература

1. Overend W.G., Turton L.M. and Wiggins L.F. The conversion of sucrose into pyridazine derivatives. Part X. The properties and structure of 3-methyl-6-pyridazine, 1,3-dimethyl-6-pyridazine, and some derivatives of pyridazine. // J. Chem. Soc. – 1950. – P. 3500 – 3505.
2. Панфилов С.Т. и др. Взаимодействие 6-(4-метоксифенил)-4,5-дигидро-3(2H)-пиридазинона с хлорсульфоновой кислотой. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2008. – Т. 51, вып. 4. – С. 94-95.

Жидкофазное каталитическое окисление замещённых аминокислот пероксидом водорода

Д.Ю. Ющенко*, Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай

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

*E-mail: dyy@catalysis.ru

Окисление замещённых аминов пероксидом водорода, катализируемое пероксометаллатами переходных металлов, например, Mo(VI), W(VI), V(V) и др. является эффективным и экологически безопасным путем синтеза нитронов и N- окисей замещённых аминов [1]. При осуществлении синтеза катализатора *in situ* с использованием в качестве предшественников ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} + \text{H}_2\text{O}_2$) происходит образование смеси пероксополиоксокомплексов. При этом наибольшую каталитическую активность, по мнению большинства исследователей работающих в этой области, проявляет комплексный анион состава $\{\text{PO}_4[\text{WO}(\text{O}_2)_2]_4\}^{3-}$ [2]. Окисление лабильных органических субстратов с применением пероксокомплексов позволяет вести процесс при атмосферном давлении, комнатной температуре и, таким образом, избежать побочных реакций и достичь высоких выходов целевого вещества [3].

Целью данной работы было изучение возможности окисления замещённых аминов, не растворяющихся в органических растворителях (например, аминокислот или их производных). Одна из основных проблем, возникающая при каталитическом окислении с применением гомогенных катализаторов, является сложность отделения катализатора от получаемого продукта. Для решения проблемы отделения катализатора от продукта наиболее привлекательно использовать метод межфазного катализа [4]. В ходе исследования окисление аминов проводили в двухфазной системе толуол-вода. В качестве окислителя использовали пероксид водорода. В качестве катализаторов применяли пероксополиоксовольфраматы. В ходе исследования было установлено, что при окислении

субстратов образуются соответствующие N-окиси. Также было установлено, что применяемые катализаторы могут быть использованы повторно, конверсия и селективность при этом изменяются не значительно. Кроме того, были отработаны методики, позволяющие проводить регенерацию катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы ОХНМ РАН (проект № 5.7.4, 2009).

Литература

1. Bailey A., Griffith W., Parkin B. Heteropolyperoxo- and Isopolyperoxo-tungstates and molybdates as Catalysts for the Oxidation of Tertiary Amines, Alkenes and Alcohols // *J.Chem. Soc. Dalton Trans.* – 1995. – P. 1833-1837.
2. Gresley N., Griffith W., Laemmel A., Nogueira H., Parkin B. Studies on polyoxo and polyperoxo-metalates part 5 Peroxide-catalysed oxidations with heteropolyperoxo-tungstates and –molybdates // *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical.* – 1997. – V. 117. – N. – 1. – P. 185-198.
3. Пай З.П., Бердникова П.В., Толстикова А.Г., Хлебникова Т.Б., Селиванова Н.В. // *Катализ в промышленности.* - 2006.- №. 5. - С. 12-23.
4. Timofeeva, M., Pai, Z., Tolstikov, A., Kustova, G., Selivanova, N., Berdnikova, P., Brylyakov, K., Shangina, A., Utkin, V. Epoxidation of cycloolefins with hydrogen peroxide in the presence of heteropoly acids combined with phase transfer catalyst // *Russian Chemical Bulletin.* – 2003. V. 52. N. – 2. – P. 480-486.

Ковалентное связывание модифицированного углеродного сорбента с белками плазмы крови

А.В. Веселовская¹, Т.С. Годовикова², Л.Г. Пьянова¹, В.А. Лихолобов¹

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 8

E-mail: medugli@ihpp.oscsbras.ru

Введение в поверхностный слой сорбентов различных функциональных групп является одним из основных способов получения биоселективных материалов. Ковалентное связывание биологически активных молекул с носителями происходит при взаимодействии их функциональных групп с реакционноспособными группами сорбента.

При выборе подходящего носителя и модификатора для получения таких сорбентов необходимо учитывать ряд требований. Носитель должен обладать высокой механической прочностью, отсутствием пылевыведения, высокой химической чистотой, проявлять инертность по отношению к форменным элементам крови. Используемый модификатор не должен проявлять токсичность, растворяться в биологических жидкостях. Условия модифицирования быть подобраны таким образом, чтобы обеспечить прочное закрепление модификатора на поверхности материала и высокое содержание функциональных групп.

При проведении данного исследования было показано, что прочное ковалентное связывание модифицированной поверхности углеродного сорбента с белками плазмы происходит при активации карбоксильных групп сорбента карбодиимидным методом. В качестве активирующего и сшивающего агентов наиболее эффективными оказались N,N'-дициклогексилкарбодиимид и пентафторфенол.

На примере человеческого сывороточного альбумина (белок плазмы крови) были определены оптимальные условия проведения активации карбоксильных групп на поверхности модифицированных углеродных сорбентов.

Согласно выбранным условиям исследовано взаимодействие белков плазмы крови с активированной поверхностью модифицированных образцов углеродного сорбента.

Разработка синтетических подходов к получению пиримидоазоцинов

М.В. Овчаров*, А.В. Варламов

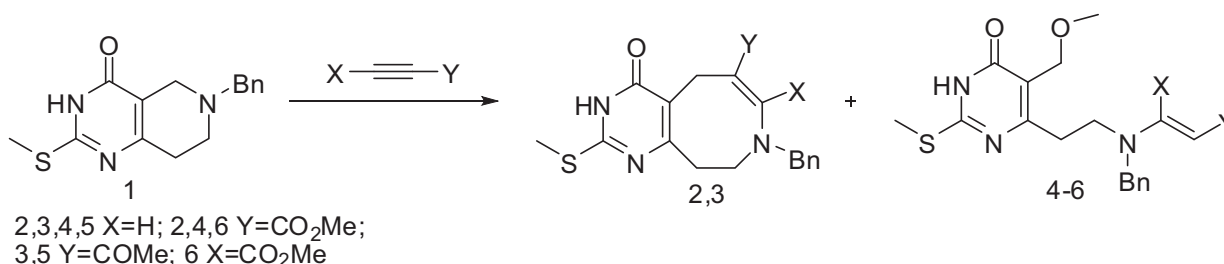
Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

*E-mail: maxovcharov@rambler.ru

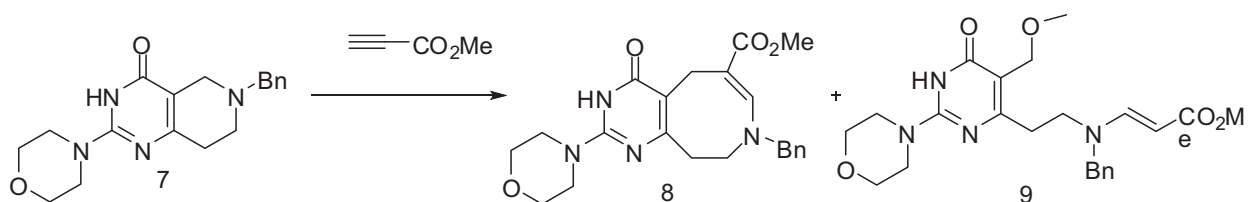
Ранее было показано, что N-метил- и N-бензилзамещенные тетрагидропиридо[4,3-d]азоцины с терминальными активированными алкинами в метаноле образуют тетрагидропиримидоазоцины [1]. Аннелирование к пиримидиновому фрагменту триазольного, изоксазольного, триазольного кольца приводило к образованию в этих реакциях продуктов расщепления тетрагидропиридинового кольца – винилзамещенных пиримидинов [2].

В продолжение этих исследований нами осуществлены превращения с активированными алкинами 2-метилтио- и 2-морфолинозамещенных тетрагидропиридопиримидинов и тетрагидропиридопиримидинов, конденсированных с триазольным кольцом.

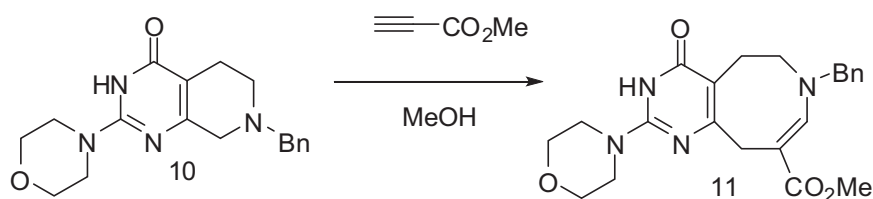
В отличие от 2-метил- и 2-фенилзамещенных пиридопиримидинов из метилтиозамещенных аналогов **1** в метаноле при кипячении с метилпропиолатом и ацетилацетиленом образуются смеси пиримидоазоцинов **2**, **3** и продуктов расщепления тетрагидропиридинового фрагмента – пиримидинов **4**, **5**. В этих смесях азоцин преобладает. С АДКЭ происходит только расщепление тетрагидропиридинового кольца. Выход соответствующего пиримидина **6** составил 75 %.



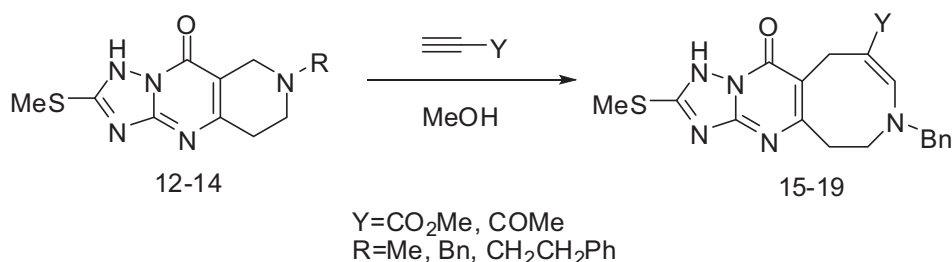
2-Морфолилзамещенный пиридопиримидин **7** в условиях тандемных превращений с метилпропиолатом в кипящем метаноле дает смесь азоцина **8** и продукта расщепления **9**, в которой последний преобладает.



Изменение порядка сочленения пиримидинового и тетрагидропиридинового колец приводит к преобладанию процесса расширения пиперидеинового фрагмента. 2-Морфолинозамещенный пиридо[3,4-d]пиримидин **10** в этих условиях образует только азоцин **11** с выходом 80 %.



Тетрагидропиридопиримидины **12-14**, аннелированные с триазольным фрагментом, при действии метилпропиолата или ацетилацетилена в метаноле при кипячении превращаются в соответствующие азоцины **15-19**.



Строение всех соединений подтверждено комплексом спектральных данных.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №08-03-00226).

Литература

1. Voskresensky L.G., Borisova T.N., Kostenev I.S., Kulikova L.N., Varlamov A.V. *Tetrahedron Lett.* 2006, 47, 999-1001.
2. Voskresensky L.G., Borisova T.N., Ovcharov M.V., Kulikova L.N., Sorokina E.A., Borisov R.S., Varlamov A.V. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2008, vol.44, # 12 p.1510-1519.

Расчет структур молекул фракций нефтяных асфальтенов на основе данных структурно-группового анализа

А.А. Гринько*, Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки

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

*E-mail: grinco@ipc.tsc.ru

В современной нефтеперерабатывающей промышленности четко установилась тенденция к утяжелению нефтяного сырья, что, в свою очередь, требует разработки и внедрения предварительных процессов подготовки сырья, основанных на разрушении структур высокомолекулярных соединений нефти и, следовательно, приводящих к увеличению содержания легких фракций. Для понимания этих процессов нужно владеть информацией о термодинамике и структурах высокомолекулярных соединений. Одним из методов в изучении высокомолекулярных компонентов является их фракционирование. Способы фракционирования различны – это метод дробного осаждения смесью растворителей (дихлорметан и пентан, гептол) [1,2], метод адсорбционной жидкостной хроматографии [3] и метод жидкостной экстракции смесью растворителей (метанол и толуол) для разделения асфальтенов по полярности [4].

Целью данной работы является получение различающихся по молекулярной массе и полярности фракций для получения более детальной информации о структуре асфальтенов. Объектом исследования служили асфальтены тяжелой нефти Усинского месторождения. Асфальтены выделялись из нефти сорокакратным избытком гексана в течение 24 часов, отмывались от масел и смол в аппарате Сокслета в течение 14 час. Далее проводилось разделение асфальтенов на фракции методом дробного осаждения смесью растворителей хлороформ:гексан, взятых в различных соотношениях. Полученные четыре фракции имеют различную молекулярную массу. В первую очередь преимущественно осаждаются асфальтены, имеющие наибольшую молекулярную массу. В табл. 1 и 2 приведены характеристики полученных фракций асфальтенов и расчетные данные структурно-группового анализа.

Табл. 1. Характеристики фракций асфальтенов.

Фракции	Соотношение растворителей $\text{CHCl}_3/\text{C}_6\text{H}_{12}$	Элементный состав, %										ММ, асм	Н/С	Z
		C	C'	H	H'	N	N'	S	S'	O	O'			
А (исх.)	-	78,99	100,00	6,33	100,00	1,13	100,00	3,95	100,00	13,55	100,00	1620	0,96	113
A1	30/70	77,94	38,27	6,91	38,98	1,11	35,28	3,25	36,81	14,04	47,20	1459	1,06	91
A2	30/75	84,34	22,25	6,66	18,57	1,33	21,71	3,38	31,46	7,67	18,80	1324	0,95	100
A3	30/120	83,67	25,37	7,47	24,91	1,28	24,31	2,95	22,77	7,58	20,40	955	1,07	64
A4 (остаток)	-	85,06	14,11	8,05	17,54	1,48	18,70	3,28	8,96	5,41	13,60	925	1,14	59

*C', H', N', S', O' – процент содержания в каждой фракции, рассчитанный относительно исходных асфальтенов;
Z = 2H - C – протонодефицитность молекул*

Табл. 2. Расчетные данные структурно-группового анализа исходных асфальтенов и полученных фракций.

Фракции	С _α	С _н	С _п	С _а	К _н	К _а	f _a
А (исх.)	9,49	24,16	36,71	33,45	11,10	8,91	0,51
A1	9,45	24,54	33,21	30,13	10,13	7,11	0,55
A2	4,68	18,44	34,12	31,22	8,25	6,96	0,52
A3	4,51	22,26	25,25	22,28	3,32	5,43	0,48
A4	4,50	28,86	19,33	20,64	5,33	5,35	0,48

*С_α, С_н, С_а - число атомов углерода в средней молекуле, находящихся в α-положении к ароматическим и нафтеновым кольцам, число атомов углерода, находящихся в насыщенных структурах, число атомов углерода, находящихся в ароматических структурах соответственно; К_н, К_а - число колец в средней молекуле асфальтенов нафтеновых и ароматических соответственно;
f_a - фактор ароматичности.*

Распределение гетероатомов по фракциям неравномерно: максимальное их содержание наблюдается в первой фракции, минимальное – в четвертой.

Используя программу, разработанную в ИХН СО РАН были рассчитаны наиболее термодинамически устойчивые структуры молекул асфальтенов, отвечающие полученным аналитическим данным (рис. 1).

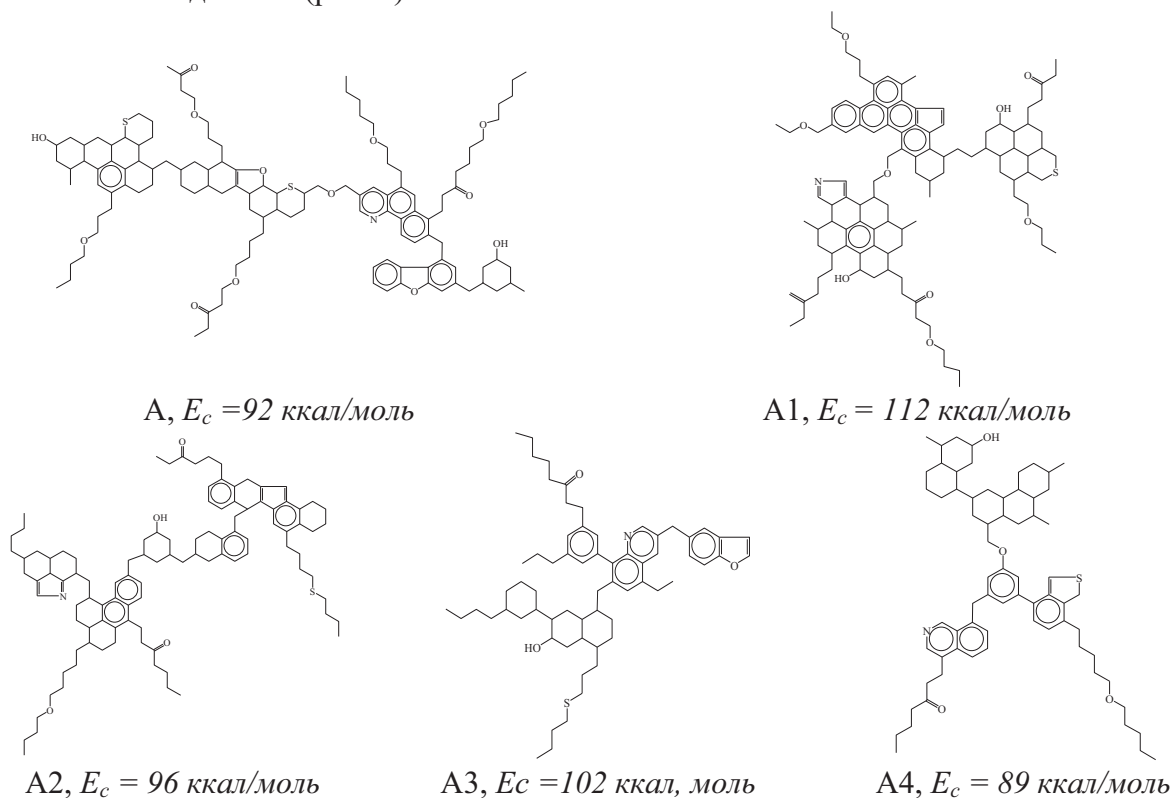


Рис. 1. Рассчитанные гипотетические структуры и стерические энергии молекул асфальтенов: А – исходных, А1 - А4 фракций 1-4; E_c – стерическая энергия молекулы.

В первой и второй фракциях молекулы асфальтенов содержат больше нафтеновых циклов, чем ароматических, в третьей насыщенных циклов меньше чем ароматических, а в четвертой их количества выравниваются. Число алкильных заместителей максимально в первой фракции асфальтенов, в остальных оно примерно одинаково. Содержание гетероатомов в молекулах асфальтенов понижается при переходе от первой фракции к четвертой, атомы серы и азота в основном находятся в циклических насыщенных и ароматических структурах, тогда как кислород преимущественно располагается в эфирных мостиковых и карбонильных группах.

Выводы:

1. Содержание гетероатомов в полученных фракциях максимально в первой фракции, имеющей наибольшую молекулярную массу, минимальное – в четвертой фракции, имеющей минимальную молекулярную массу.

2. Разделение на фракции позволило уточнить элементы архитектуры молекул асфальтенов.

Литература

1. Nalwaya V., Jangtayakom V., Pinmsomloon P., Fogler S. Studies on asphaltenes through analysis of polar fractions // Ind. and Eng. Chem. Res. – 1999. – v. 38. - №3. – p. 964 – 972.
2. Budeebazar Avid, Shinya Sato, Toshimasa Takanohashi, and Ikuo Saito. Characterization of Asphaltenes from Brazilian Vacuum Residue Using Heptane–Toluene Mixtures // Energy and Fuel. – 2004. – v. 18. - №6. – p. 1792 – 1797.
3. Никтонов В.В., Проскураков В.А., Рыльцева В.В., Клявина О.А., Новикова И.А., Колябина Н.А. Химическая структура асфальтенов смолы полукоксования бурого угля Канско-Ачинского бассейна (Березовское месторождение) // Журнал прикладной химии. – 1998. – т. 71. - № 10. – с. 1729 – 1736.
4. Andersen Simon Avar Separation of asphaltenes by polarity using liquid-liquid extraction // Petrol Sci and Technol. – 1997. – v. 15. № 1-2. – p. 185 – 198.

Зависимость электро-оптических свойств PDLC пленок от состава и структуры полимерной матрицы

М.М. Джонс^{1,*}, С.А. Булгакова¹, И.А. Казанцева¹, Е.В. Степанов¹, И.А. Пантюхина²

¹НИИ химии Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603950. г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23, корп. 5.

²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950. г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

*E-mail: johns_m@mail.ru

Полимерные пленки с диспергированным в них жидким кристаллом (ЖК), так называемые PDLC-системы, в связи с возможностью их практического применения в дисплейной технике, при создании гибких экранов, телевизионных проекционных систем и в других сферах оптоэлектроники, должны удовлетворять ряду предъявляемых требований. К этим требованиям относятся, прежде всего, максимальный контраст, малые времена отклика и малые управляющие напряжения PDLC-систем, которые зависят от условий получения композитов и свойств полимерной матрицы. Последние можно регулировать различными приемами, в частности, путем введения в композицию легирующих добавок, изменения состава и структуры макромолекул полимерной основы. В связи с этим целью данной работы было исследовать влияние состава сополимера и регуляторов его молекулярно-массовых характеристик на электрооптические свойства пленок полимер-жидкий кристалл.

Исходными компонентами для получения PDLC пленок были 2-этилгексилакрилат (ЭГА), акриловая кислота (АК), жидкий кристалл E7 (Merck) и фотоинициатор Irgacure 651. В качестве добавок, регулирующих структуру полимерной матрицы, были использованы такие модификаторы, как передатчик цепи додецилмеркаптан $C_{12}H_{27}SH$ (ДДМ), и сшивающий агент диметакрилатэтиленгликоля (ДМЭГ). Отверждение композиций осуществляли методом фотополимеризации ($\lambda = 365$ нм) в течение 10-20 мин.

Установлено, что состав мономерной смеси влияет на свойства PDLC пленок. Как видно из рис. 1, зависимость управляющих напряжений (напряженности включения E_{on} и выключения E_{off}) от мольного содержания АК в мономерной смеси носит нелинейный характер, симбатный изменению размеров формирующихся капель ЖК.

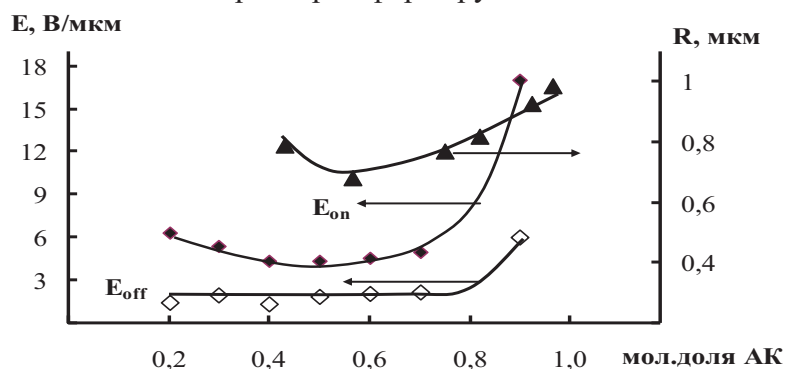


Рис. 1. Зависимость напряженности включения (E_{on}) и выключения (E_{off}) от состава мономерной смеси ЭГА:АК.

Показано, что раздельное влияние модификаторов молекулярной массы сополимера на электрооптические свойства PDLC пленок описывается различными функциями: в присутствии ДДМ зависимость управляющих напряжений носит экстермальный характер с минимумом 3-4 % ДДМ, а случае ДМЭГ – ниспадающий экспоненциальный. Последняя закономерность наблюдается и при совместном присутствии модификаторов в полимеризующейся композиции. Показано также что увеличение содержания передатчика цепи, равно как и сшивающего агента, приводит к уменьшению размеров капель ЖК. Такое поведение системы противоречит имеющимся представлениям, согласно которым снижение пороговых полей вызывается увеличением размеров капель. Мы полагаем что данная закономерность нарушается для субмикронных капель, которые формируются в полярной системе ЭГА-АК. Тогда полученные результаты можно объяснить с позиции образования сшитой сетки за счет карбоксильных групп. Однако для объяснения аномального снижения пороговых полей в даноой системе требуются дополнительных исследования.

Участие олигопептидов в процессе перекисного окисления липидов

Ю.В. Болдырева, Н.М. Сторожок*

ГОУ ВПО «Тюменская государственная медицинская академия» Росздрава, 625023, г.Тюмень., ул.Одесская, 54

*E-mail: Nadinstor@mail.ru

Установлено системное защитное действие эндогенных пептидов на фоне стресса или нарушений гомеостаза. Вопрос о механизме их действия остается дискуссионным. В качестве одной из гипотез рассматривается возможность проявления антиоксидантного (АО) действие пептидов. Однако в независимых исследованиях показано, что *in vitro* пептиды не проявляют антирадикальной и АО активности. В настоящей работе изучено АО действие 11 олигопептидов: вилон (Lys-Glu), карнозин (β -Ala-L-His), везуген (Lys-Glu-Asp), глутатион (γ -Glu-Cys-Gly), пинеалон (Glu-Asp-Arg), хонлутен (Glu-Asp-Gly), оваген (Glu-Asp-Leu), кристаген (Glu-Asp-Pro), карталак (Ala-Glu-Asp), эпیتالон (Ala-Glu-Asp-Gly),

глицилглицилглицин (Gly-Gly-Gly) при окислении модельного субстрата метилолеата (МО). Пептиды синтезированы в Санкт-Петербургском Институте биорегуляции и геронтологии СЗО РАМН и Институте органической химии СО РАН. Исследования проводили в системе Fe^{2+} - и АИБН-инициированного окисления субстратов в водно-эмульсионной среде (1:1) в присутствии додецилсульфата натрия и хлорбензола при 37 и 60°C манометрическим методом. В условиях инициирования по Фентону (Fe^{2+}) установлено ингибирующее действие пептидов. При АИБН-инициированном окислении МО показано, что влияние пептидов разной природы на процесс окисления неоднозначен. Карнозин и глутатион при разных концентрациях неизменно тормозили окисление. Вилон, глицилглицилглицин, пинеалон, везуген, карталакс и эпیتالон ускоряли процесс. Пептиды третьей группы (оваген, хонлутен, кристаген) тормозили окисление (до 40 %) лишь в области концентраций более $6,0 \times 10^{-4} M$. Показано, что все пептиды выступают как антагонисты известных АО: α -токоферола и β -каротина, в смеси их действие уменьшается до 80 %. Аскорбиновая кислота – синергист ингибиторов окисления, повышает действие АО, но не более чем на 30 % в высоких концентрациях. Установлено, что АО ферменты (каталаза, пероксидаза хрена) эффективно ингибируют процесс, снижая скорость в 13 и 32 раза соответственно. Таким образом, низкомолекулярные пептиды способны связывать катионы железа и снижать скорость окисления на стадии инициирования, однако в ходе развившегося процесса пептиды, напротив, увеличивают скорость, способствуют ускоренному расходованию АО. Полученные результаты могут быть учтены при обсуждении характера влияния пептидов на процессы окисления *in vivo*, могут послужить основой для разработки способов стабилизации, увеличения сроков хранения композиций, включающих полиненасыщенные липиды и биологически активные пептиды.

Синтез и свойства смешанных кристаллов мелоксикама

С.А. Мызь^{1,2}, Т.П. Шахтшнейдер^{1,2}, Н.А. Туманов², Е.В. Болдырева^{1,2}

¹Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск, 630128, ул. Кутателадзе, 18

²НОЦ «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» при НГУ, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

E-mail: apenina@solid.nsc.ru

В течение последнего десятилетия смешанные кристаллы нашли свое место в фармацевтике, в первую очередь, из-за их способности к изменению физико-химических свойств без ущерба для структурной целостности активных фармацевтических ингредиентов. Мелоксикам – современный нестероидный противовоспалительный препарат, плохорастворимый в воде и органических растворителях. В настоящей работе синтезированы смешанные кристаллы мелоксикама с 17 карбоновыми кислотами механохимическим методом.

Механическую обработку компонентов проводили растиранием вручную в агатовой ступке или в вибрационной мельнице SPEX 8000 (CertiPrep Inc., USA) при комнатной температуре в течение 20-30 минут, как в сухом виде, так и с добавлением небольших количеств растворителя. Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Растирание мелоксикама с карбоновыми кислотами с добавлением нескольких капель растворителя приводит к исчезновению жёлтой окраски реакционной смеси. На основании изменений в ИК-спектрах полученных продуктов сделан вывод, что произошла перестройка системы водородных связей реагентов. Образование смешанных кристаллов доказывали появлением новых пиков на дифрактограммах обработанных смесей, свидетельствующих о наличии новой кристаллической структуры, отличной от исходных компонентов.

Для смешанного кристалла мелоксикам - янтарная кислота была расшифрована структура (рис. 1) методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа. Взаимодействие компонентов происходит за счёт образования водородных связей между карбоксильной группой карбоновой кислоты и атомом азота в мелоксикаме.

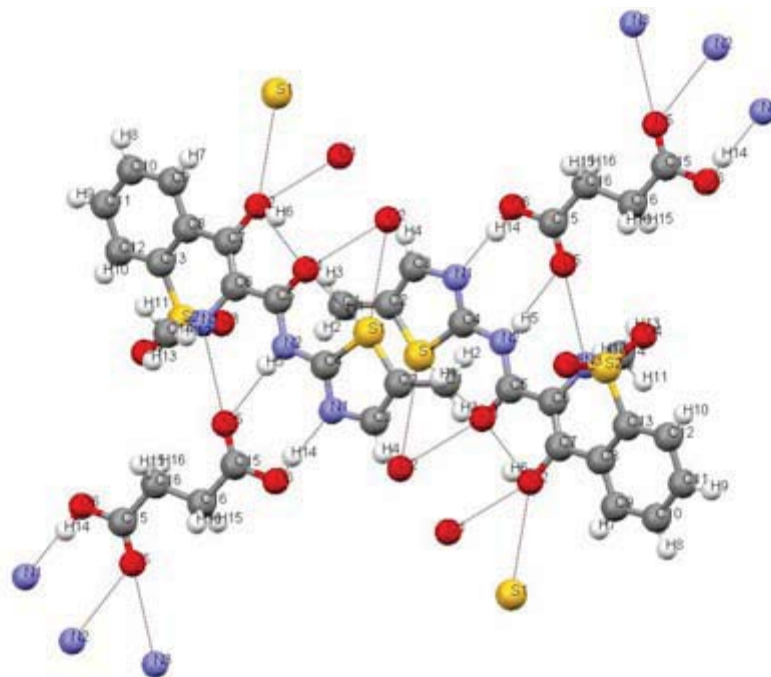


Рис. 1. Структура смешанного кристалла мелоксикам - янтарная кислота.

В ходе исследования показано влияние предварительной механической активации на синтез смешанных кристаллов.

Были измерены скорости растворения для нескольких смешанных кристаллов. Показано, что скорость растворения смешанных кристаллов превышает таковую для исходного мелоксикама.

Работа выполнена при поддержке гранта CRDF (RUX0-008-NO-06), программ Президиума РАН «Основы фундаментальных исследований нанотехнологий и наноматериалов» и «Фундаментальные науки – медицине».

Превращения

2-метил-1-арил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридинов под действием активированных алкинов

С.А. Ковалева^{1,*}, Т.Н. Борисова¹, Л.Г. Воскресенский¹, С.В. Толкунов²

¹Российский университет дружбы народов, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

²Институт физико-органической и углехимии НАН Украины, Украина, Донецк, ул. Р. Люксембург, 70

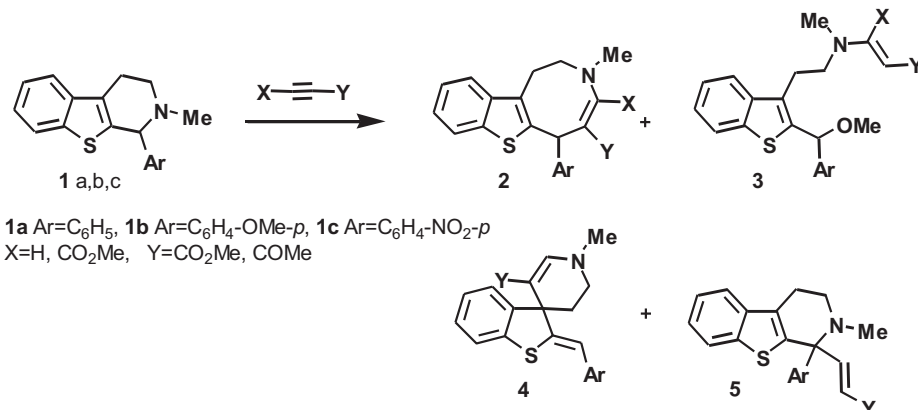
*E-mail: svetlana-kovalev@mail.ru

Ранее было показано, что 2-трифторацетамидо-3-этоксикарбонил-тетрагидротиено[2,3-с]пиридины под действием активированных алкинов в метаноле и в ацетонитриле при 20°C превращаются с высокими выходами в тетрагидротиено[3,2-*d*]азоцины [1]. 1,2,3-Триметил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридины реагируют с алкинами только в метаноле давая сложные смеси продуктов трансформации, из которых в качестве основных выделены продукты расщепления тетрагидропиридинового кольца 2-метоксиэтилзамещенные бензотиофены. Соответствующие ожидаемые бензотиеноазоцины получены с выходами 2-9 % [2].

Введение в положение 1 бензотиено[2,3-с]пиридинов арильного заместителя активирует тетрагидропиридиновый фрагмент в реакциях трансформаций и обуславливает появление новых каналов превращений.

Ацетилендикарбонный эфир в метаноле образует с **1a-c** при 20°C продукты расщепления кольца бензотиофены **3** (X=Y=CO₂Me) (90-94 %). Реакция в ацетонитриле требует нагревания и дает многокомпонентные смеси. С выходом 32 % был выделен лишь

азоцин **2**. С ацетилацетиленом в метаноле образуются смеси соответствующих азоцинов **2** и тиофенов **3** ($X=H$, $Y=COMe$). При действии в метаноле метилпропиолата на **1a** и **1b** образуется смесь азоцина **2**, бензотиофена **3** и спиросоединения **4** ($X=H$, $Y=CO_2Me$). Из **1c** в этих условиях получены азоцин **2** и спиросоединение **4**. В дихлорметане **1a** с метилпропиолатом образует смесь азоцина **2**, спиросоединения **3** и бензотиенопиридина **5** (продукт перегруппировки Стивенса), **1b** смесь **2** и **5**, а **1c** не реагирует даже при кипячении с двухкратным избытком алкина. В кипящем ацетонитриле **1b** с метилпропиолатом образует только азоцин **2**, **1a,c** – смеси азоцина **2**, спиросоединения **4** и тиенопиридина **5**.



Строение всех полученных соединений однозначно доказано комплексом спектральных данных и РСА.

Будет обсуждаться химизм наблюдаемых превращений и влияние не него электронных эффектов заместителей в ариле и природы растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №08-03-90451 Укр-а).

Литература

- Voskressensky L.G., Listratova A.V., Borisova T.N., Kovaleva S.A., Borisov R.S., Varlamov A.V. // *Tetrahedron*, 2008, 64, 10443.
- Воскресенский Л.Г., Борисова Т.Н., Листратова А.В., Сорокина Е.А., Толкунов С.В., Варламов А.В. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. 2007, 5, 1003-1009.

Активация хлоруглеводородов кластерными карбонилат-анионами осмия

М.Ю. Афонин¹, Б.Ю. Савков², В.А. Максаков^{1,2}

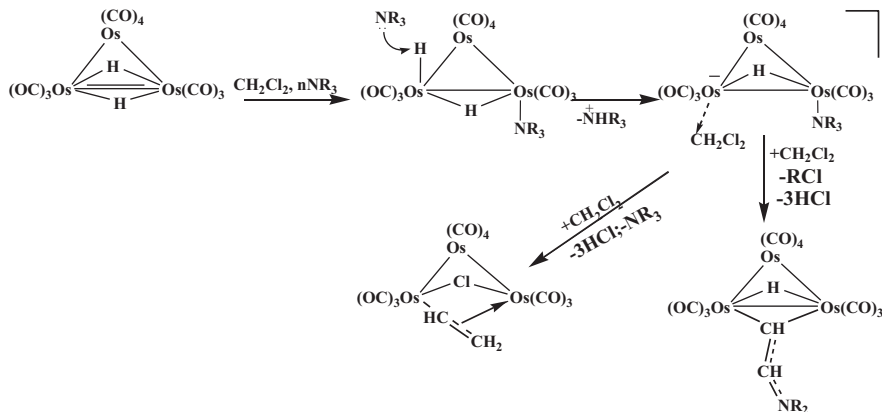
¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 3

²Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

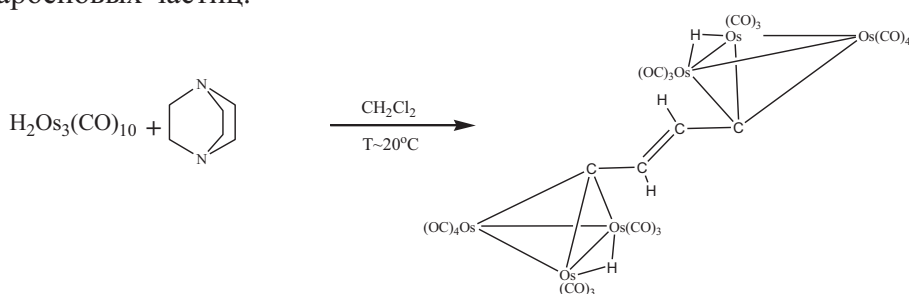
E-mail: amish@ngs.ru

Обнаружено, что в реакции гидридокарбонильного комплекса осмия $(\mu-H)_2Os_3(CO)_{10}$ с аминами в хлористом метиле происходит необычная реакция активации галогенуглеводорода. Данная реакция протекает через образование металл-аниона, который взаимодействует с хлористым метиленом как с электрофилом. При этом из двух молекул CH_2Cl_2 (подтверждено реакцией с CD_2Cl_2) образуется этиленовый фрагмент с присоединенным к нему амином. Образующаяся частица координирована на двух атомах осмия.

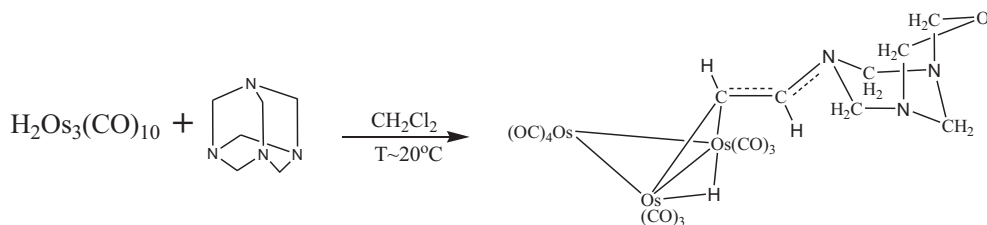
В данную реакцию вступают первичные, вторичные и третичные амины; в случае третичных аминов происходит разрыв C-N связи с элиминированием одного алкильного радикала.



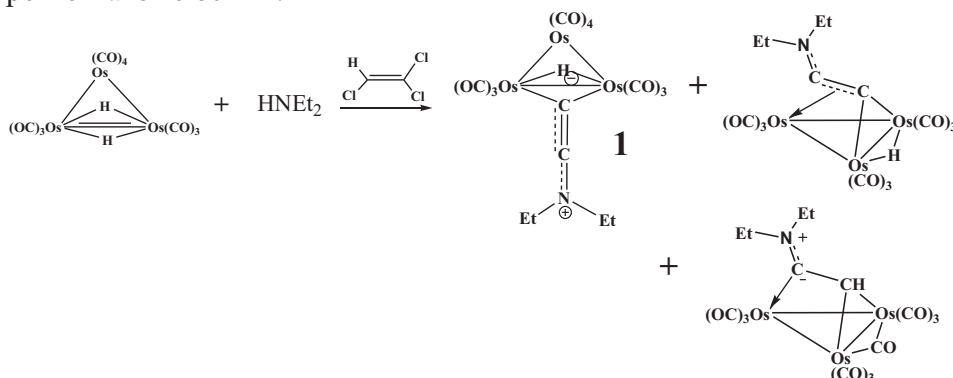
Замена ациклических аминов на гетероциклические приводит к новым продуктам реакции. С 1,4-диазбициклооктаном, как и в предыдущих реакциях происходит активация хлористого метилена, с образованием этиленового фрагмента координированного на кластере осмия, с последующей димеризацией образующихся частиц, без присоединения амина. Наиболее вероятно образование димерного комплекса является результатом сдвигания карбеновых частиц.



Уротропин в реакции с $(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ в хлористом метилена претерпевает необычные превращения – происходит элиминирование NCH_2 группы и внедрение атома кислорода в гетероцикл. Вновь образующийся гетероцикл соединен через атом азота с этиленовым фрагментом.



В исследуемых реакциях мы использовали различные хлоруглеводороды, в том числе содержащие готовый этиленовый фрагмент. Замена хлористого метилена на винилиденхлорид не меняет направление реакции но продукты синтеза образуются с несколько меньшим выходом. В случае трихлорэтилена, выделены и охарактеризованы три комплекса. В первом образуется мостиковый ацетиленовый фрагмент, к которому присоединен амин, связь углерод-углерод в этом фрагменте близка к тройной, а связь C-N, по данным РСА, к двойной. Два других соединения можно рассматривать, как продукты трансформации комплекса **1** – происходит дополнительная координация ацетиленовой группы на третьем атоме осмия.





СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

Исследование закономерностей кавитационной активации радикально-цепных реакций

Д.Г. Асеев^{1,*}, А.А. Батоева¹, М.Р. Сизых¹, А.М. Володин², Т.А. Титова³

¹Байкальский институт природопользования СО РАН, 670047, г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8

²Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

³Бурятский государственный университет, 670000, г. Улан-Удэ, ул. Смолина, 24а

*E-mail: Aseev_D_G@mail.ru

Изменение физико-химических свойств жидкостей под действием кавитационной обработки, известное в литературе как «активация», используется во многих отраслях промышленности для интенсификации тепло-массообменных и физико-химических процессов. Вместе с тем существует ряд вопросов, связанных с механизмом и кинетическими закономерностями химических превращений под воздействием физических эффектов, возникающих в воде при гидродинамической кавитации. Поэтому в настоящее время наблюдается значительный научный и практический интерес к изучению и использованию кавитационных явлений.

Под кавитацией в жидкости обычно понимают явление образования заполненной паром и газом кавитационной каверны [1] в связи с локальным понижением давления или из-за выделения энергии. Общую картину образования кавитационного пузырька принято представлять в следующем виде [1-4]. В фазе разрежения в жидкости образуется разрыв в виде полости, которая заполняется насыщенным паром данной жидкости. Через стены полости в нее диффундирует растворенный в жидкости газ. В фазе сжатия под действием повышенного давления и сил поверхностного натяжения полость захлопывается, а пар конденсируется на границе раздела фаз, а газ подвергается сильному адиабатическому сжатию, в результате чего давление и температура газа могут достигать значительных величин. По различным данным температура может достигать от нескольких тысяч [4] до нескольких миллионов [5] градусов К. После схлопывания полости в окружающей жидкости распространяется сферическая ударная волна, быстро затухающая в пространстве. Кроме того, кавитация сопровождается возникновением сонолюминисценции и звукохимическими реакциями.

Экспериментально доказано, что при ударной нагрузке на водные растворы существенно изменяются физико-химические и химические свойства воды [6]. В первую очередь изменяется концентрация H_3O^+ и OH^- и образуются радикалы HO^\bullet , HO_2^\bullet , а также H_2O_2 . В присутствии летучих органических веществ, кроме свободных радикалов HO^\bullet , HO_2^\bullet образуются и органические радикалы.

С учетом этого, в рамках данного исследования были решены следующие задачи: с применением ЭПР-спектроскопии, УФ-спектроскопии и высокоэффективной жидкостной хроматографии исследованы механизмы образования пероксида водорода и свободных радикалов в процессах гидродинамической кавитации с использованием устройств струйного и роторного типов [7], а также выявлена роль кислорода в данных процессах. Определена роль конструктивных особенностей кавитаторов и внешних факторов: диаметра сопла и величины перепада давления при струйной кавитации, частоты вращения кавитаторов при роторной кавитации, а также температуры обрабатываемых растворов и значений pH.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №08-08-00867-а «Кавитационная активация процессов окисления примесей в воде»

Литература

1. Lauterborn V. Cavitation // Encyclopedia of Acoustics, Ed.: M.J. Crocker. John Wiley & Sons. Inc. – 1997. - P. 263-270.

2. Арзуманов З.С. Кавитация в местных гидравлических сопротивлениях / З.С. Арзуманов. - М.: Энергия, 1978. - 303 с.
3. Флинн Г. Физика акустической кавитации в жидкостях / Г. Флинн; Под ред. У. Мезона. - М.: Мир, 1967. - Т. 1, Ч. Б. - с. 7 - 138.
4. Кнэпп Р. Кавитация / Р. Кнэпп, Дж. Дейли, Ф. Хэммит. - М.: Мир, 1974.- 668 с.
5. Taleyarkhan R.P. et al. Evidence for nuclear emissions during acoustic cavitations // Science. – 2002. - 295. – P.1868–1873.
6. Окисление нитрофенола в воде с использованием гидродинамической кавитации/ Н.Б. Васильева, А.А. Рязанцев, А.А. Батоева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2007. – №15. – С. 715-720.
7. Патент № 2057080 Россия, МКИ С 02 F 1/46. Способ очистки сточной воды и устройство для его осуществления / А.А. Рязанцев, А.А. Батоева. – Оpubл. 27.03.96. Бюл. № 9.

Исследование модельных трехмаршрутных катализаторов дожигания автомобильных выхлопов

Л.В. Бармасова^{1,2}, И.В. Десятых^{1,3}, А.А. Ведягин^{1,2,*}, А.М. Володин¹, И.В. Мишаков^{1,2}

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

²Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, проспект К. Маркса, 20

³Новосибирский государственный университет, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 2

*E-mail: vedyagin@catalysis.ru

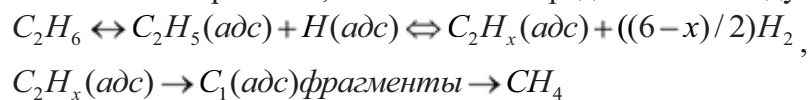
При интенсивной урбанизации и росте мегаполисов автомобильный транспорт стал самым неблагоприятным экологическим фактором в охране здоровья человека и природной среды в городе. Наиболее широкое распространение получил подход, основанный на нейтрализации отработавших газов в системе выпуска. В автомобилях с бензиновыми двигателями для нейтрализации используют так называемые трехмаршрутные катализаторы, содержащие в своем составе палладий и родий. Однако, в ходе эксплуатации катализаторы по различным причинам могут терять свою активность. Для детального выяснения механизма дезактивации необходимо иметь прецизионные высокочувствительные методы исследования катализаторов.

В образцах, прошедших циклы технологического тестирования, поверхностная концентрация активных компонентов значительно уменьшается. Чувствительности стандартных методик не достаточно для обнаружения остаточной концентрации родия на поверхности и, таким образом, невозможно оценить долю родия, ушедшего с поверхности. В качестве перспективного и чувствительного метода определения малых концентраций родия и палладия был предложен метод, основанный на гидрогенолизе этана. Данная реакция протекает на большинстве металлов, чувствительна даже к малым количествам металла, температурные области протекания реакции различны для различных металлов.

Кинетические исследования проводили на установке гидрогенолиза этана, работающей в проточном режиме. На первом этапе работы были исследованы модельные катализаторы, содержащие в своем составе от 0.01 до 2 % родия или палладия. При расчете результатов исследования выбирали такие экспериментальные точки, для которых степень превращения этана в метан не превышала 10 %. Скорость реакции гидрогенолиза (на грамм металла) определяли по формуле: $r = (F/W) \cdot X$, где F – скорость подачи этана в реактор в грамм-молях в час, W – масса родия в граммах в навеске образца, а X – степень превращения этана (в долях от единицы).

Кинетика была интерпретирована по схеме, первоначально предложенной в работе [1]. Схема включает неравновесную адсорбцию этана с образованием адсорбированного водорода и $C_2H_5(adc)$, последующее квазиравновесное дегидрирование $C_2H_5(adc)$ с

образованием адсорбированного интермедиата $C_2H_x(adc)$, который разлагается на $C_1(adc)$ фрагменты на поверхности, и может быть представлена следующим образом:



Трехмаршрутные катализаторы работают при высоких (вплоть до 1000-1050°C) температурах, поэтому наиболее вероятной причиной их дезактивации является диффузия ионов родия с поверхности носителя в его объем. Судя по имеющимся литературным данным, эти процессы объемной диффузии эффективно протекают, начиная с температур 800°C. В этих условиях также неизбежно протекание фазовых превращений носителя, сопровождающихся образованием корунда ($\alpha-Al_2O_3$). Для определения концентрации ионов родия в корунде был использован метод LIF.

Концентрация ионов Rh^{3+} в корунде по данным спектроскопии LIF хорошо соотносится с концентрацией фазы $\alpha-Al_2O_3$ в образце, возникающей после его прокали. Это означает, что процесс образования корунда происходит в образце Al_2O_3 , в объеме низкотемпературной фазы которого уже достаточно равномерно растворены ионы Rh^{3+} . Важно подчеркнуть, что средняя концентрация этих ионов существенно не изменяется при образовании фазы $\alpha-Al_2O_3$ после прокали образцов при 1000°C.

Таким образом, проведенные исследования экспериментально подтвердили диффузию ионов Rh^{3+} с поверхности катализаторов в объем низкотемпературных полиморфных модификаций оксида алюминия, а также их последующее необратимое вхождение в фазу корунда.

Литература

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

Физические методы в исследовании различных биосубстратов ротовой полости человека

Л.В. Бельская*, О.А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а

*E-mail: LudaB2005@mail.ru

Влияние окружающей среды на живые организмы в настоящее время изучается очень активно в различных аспектах. Как показывают исследования последнего времени, состав различных биосубстратов отражает протекание ряда патологических процессов в организме человека. Особый интерес представляет изучение состава патогенных биоминеральных образований ротовой полости, таких как зубные и слюнные камни, а также биологических жидкостей, в частности, слюны человека. В данной работе рассматривается возможность использования физических методов для определения состава биологических образцов с целью выявления возможных патологических изменений в организме человека. Объектом исследования являлась коллекция зубных (115) и слюнных (13) камней и ротовой жидкости (250 образцов) жителей Омского региона.

Изучение фазового состава камней проводили с использованием методов РФА и ИК-спектроскопии. Дифрактограммы получены «методом порошка» на рентгеновском стационарном аппарате ДРОН-3. При проведении фазового анализа использовалось монохроматизированное медное ($\lambda=1.54178 \text{ \AA}$), кобальтовое ($\lambda=1.79021 \text{ \AA}$) и молибденовое излучения ($\lambda=0.71069 \text{ \AA}$). Рабочий режим: $U=35 \text{ кВ}$, $I=15 \text{ мА}$ для кобальтового и медного излучений; $U=38 \text{ кВ}$, $I=10 \text{ мА}$ для молибденового излучения, скорость вращения детектора $1^\circ/\text{мин}$, скорость движения диаграммной ленты 720 мм/ч , рабочая шкала самописца $1 \cdot 10^3$

импульсов/сек, юстировочные щели: 1мм; 0.25 мм. Из дифрактограмм определялись углы 2Θ брэгговских отражений и их относительная интенсивность. Чувствительность метода РФА для данных измерений составляла 3 %. Идентификация органических и неорганических групп осуществлялась методом ИК-спектроскопии. ИК-спектры образцов зубных и слюнных камней получены методом прессования таблеток с KBr под давлением 8000 кПа/см^2 , для откачки воздуха использовали вакуумный насос «Z-DSE». ИК-спектры были получены с помощью Фурье-спектрофотометра Spectrum One FT-IR (Perkin Elmer, Германия). Источником излучения в приборе является лазерная трубка, спектральный диапазон – от 4000 до 400 см^{-1} , скорость – 0.2 см/с . Идентификацию спектров и полуколичественный анализ проводили сопоставлением экспериментальных спектров со спектрами чистых компонентов и их смесей. Предел обнаружения составляет $10^{-9} \%$, погрешность определения – 2-5 отн. %.

Элементный состав зубных и слюнных камней был определен методом рентгеновской флуоресценции с использованием синхротронного излучения (накопитель ВЭПП-3). Эмиссионные спектры исследуемых проб возбуждались пучком поляризованного монохроматизированного излучения энергией 25 кэВ . Образцы готовились прессованием порошка в таблетки весом 30 мг и диаметром 5 мм с поверхностной плотностью 0.15 г/см^2 . Использовались два уровня энергии возбуждения: 22 кэВ для количественного определения Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Pb, Th, U; 42 кэВ для количественного определения Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I, Cs, Ba, La и Ce. Расчет содержания элементов проводился методом внешнего стандарта. Образцами сравнения служили стандарты горных пород: СТ-1а (трапп), СА-1 (алевролит), СГ-2 (гранит), СИ-1 (известняк), ВСР-32 (фосфорит). Нормировочные коэффициенты для расчета содержаний элементов, не аттестованных в указанных стандартах, были получены интерполяцией соответствующих величин для соседних групп элементов. Пределы обнаружения элементов при загрузке спектрометрического тракта с частотой 10 кГц и временем измерения 1000 секунд составляют $(0.1-2.0) \cdot 10^{-4} \%$. При количественном расчете использовался метод "внешнего стандарта". Погрешность определений элементов находилась в пределах 2-5 отн. %. Элементный состав образцов ротовой жидкости определялся методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Измерения проводились на ИПС-спектрометре ОПТИМА 2000 DV (Perkin Elmer, Германия). Обработку результатов производилась с использованием программного обеспечения спектрометра. При количественном расчете использовался метод градуировочного графика.

Определение аминокислотного состава проведено методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на основе классического гидролиза по методу Мура и Штейна с последующим хроматографированием полученного гидролизата, предварительно прошедшего стадию дериватизации. Количественный расчет проводили по методу «внутреннего стандарта». Для проведения измерений использовали хроматограф жидкостный Series 200 (Perkin Elmer) с флуоресцентным детектором (диапазон длин волн возбуждения от 200 до 850 нм , диапазон длин волн эмиссии от 250 до 900 нм , точность установки длины волны $\pm 4 \text{ нм}$, относительное СКО выходного сигнала — не более 1.5%) и автодозатором. Хроматографический анализ проводят в следующих условиях: колонка - recosphere 3 x 3 C18 ($33 \times 4.6 \text{ мм}$, 3 мкм), подвижная фаза: метанол и 1.5 % ТГФ в растворе ацетата натрия с концентрацией 50 ммоль/л ($\text{pH}=5.9$); скорость подвижной фазы – 2.5 мл/мин .

Использование предложенных физико-химических методов анализа позволяет получить комплексную информацию о составе различных биосубстратов, в том числе камней полости рта и ротовой жидкости, что может служить основой для выявления факторов, способствующих камнеобразованию, что решает важную социальную задачу профилактики и лечения соответствующих заболеваний полости рта.

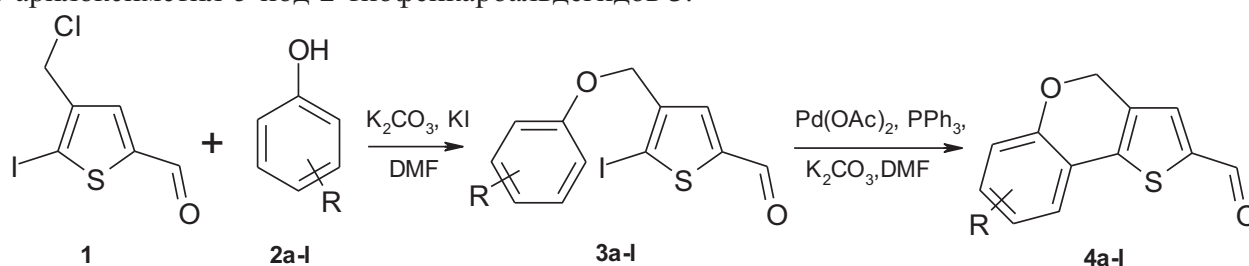
Новый подход к синтезу замещенных 4Н-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегидов

Л.В. Беляева, Ю.П. Богза, В.Б. Беляев, А.С. Фисюк*

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, Омск, пр. Мира, 55а

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

Производные 4Н-тиено[3,2-с]хромена проявляют выраженную биологическую активность [1]. В то же время, известные методы их получения не универсальны и трудоемки. Ранее был разработан метод, основанный на циклизации 4-арилоксиметил-2-тиофенкарбальдегидов [2], недостатком которого является малая доступность о-иодфенолов. Нами предложен и экспериментально реализован новый подход к синтезу замещенных 4Н-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегидов **4**, основанный на внутримолекулярной реакции Хека 4-арилоксиметил-5-иод-2-тиофенкарбальдегидов **3**.



a-I. R=H, o-Me, p-Me, m-Me, o-OMe, p-OMe, m-OMe, p-OC₆H₁₃, o-Cl, m-Cl, p-Cl, p-NO₂

В качестве исходного соединения был использован 5-иод-4-хлорметилтиофен-2-карбальдегид **1**, впервые полученный взаимодействием 4-хлорметилтиофен-2-карбальдегида с N-иодсукцинимидом в присутствии полифосфорной кислоты без растворителя. Синтез соединений **3a-I** был осуществлен реакцией иодпроизводного **1** с коммерчески доступными фенолами **2a-I** с выходами 57-87 %. В качестве катализатора для внутримолекулярного арилирования соединений **3a-I** был использован ацетат палладия (II) в присутствии трифенилфосфина. 4Н-Тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегиды **4a-I** были получены с выходами 40-84 %.

Литература

1. Hegab M.I., Abdulla M.M. *Arch. Pharm. Chem. Life Sci.*, 2006, 339, 41-47.
2. Katsiel A.L., Sharipova A.N., Fisyuk A.S. *Mendeleev Commun.*, 2008, 18, 1.

Каталитические свойства нанесённых катализаторов Ag/Al₂O₃/Стеклоткань и Ag/SiO₂/Стеклоткань в реакциях окисления СО и разложения перекиси водорода

Н.С. Бриленок¹, Ю.С. Фокина², П.Г. Цырульников^{2,*}, В.И. Вершинин¹¹Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а²Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

*E-mail: tsyr@ihcp.oscsbras.ru

Серебряные катализаторы высоко активны в реакции разложения перекиси водорода и даже используются в ранцевых реактивных двигателях. Ряды каталитической активности

оксидов металлов IV периода в разложении перекиси водорода и в окислении CO качественно совпадают. Было интересно сопоставить активности не включённого в эти ряды нанесённого серебра в двух тест-реакциях: разложения перекиси водорода и окисления CO. При этом нанесённые серебряные катализаторы были приготовлены поверхностным самораспространяющимся термосинтезом (ПСТ) на новых носителях – модифицированных Al_2O_3 и SiO_2 стеклотканях (МСТ).

В качестве исходного носителя использовали кремнезёмную стеклоткань (СТ) ажурного плетения без специальных добавок. Для увеличения удельной поверхности носителя СТ модифицировали 10 % от массы носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ из алюмозоля, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ из суспензии корунда в алюмозоле, SiO_2 из кремнезоля или из тетраэтоксисилана (ТЭОС). Активный компонент (Ag) наносили из предшественников катализатора $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$, промотор серебра (Cs_2O) – из CsNO_3 , D-глюкозу (Г) использовали в качестве топливной добавки при ПСТ. В ходе приготовления образцов варьировали содержание серебра (от ~7 до ~20 % масс.), при этом содержание Ag на единицу поверхности носителя менялось в пределах 0.01-0.03 $\text{г}_{\text{Ag}}/\text{м}^2$. Мольное отношение Ag:Г составило от 1:0.2 до 1:3.3, отношение Ag:Cs=500 (по массе). Образцы готовили методом ПСТ, при этом фронт беспламенного горения перемещался со скоростью 3 – 5 см/мин. Температура фронта в зависимости от условий ПСТ составила 500 - 600°C.

Приготовленные образцы испытывали в реакции окисления CO и разложения H_2O_2 . Окисление CO проводили в проточном реакторе при следующих условиях: состав исходной смеси 1 % CO + 10 % воздуха в гелии, время контакта варьировали в пределах 0.4-1.0 с, для наиболее активных катализаторов время контакта составляло 0.03-0.07, интервал температур 100 – 350°C, анализ - хроматографический. Активность образцов приведена для 220°C и $\text{Стек.} = 0.5\% \text{ CO}$. Разложение перекиси водорода исследовали в стационарном объёмнометрическом реакторе. Условия: исходная концентрация пероксида 0.3 М H_2O_2 , температура 30°C, активность определяли как W , $\text{мл}(\text{O}_2)/(\text{г}_{\text{Ag}} \cdot \text{мин})$ по линейному участку кривой выделения кислорода. Результаты приведены в табл. 1.

Табл. 1. Состав и каталитическая активность нанесённых серебряных катализаторов в реакциях окисления CO и разложения пероксида водорода

Образец	Состав образцов				Разложение H_2O_2 Скорость $\times 10^{-3}$, $\text{мл}/(\text{г}_{\text{Ag}} \cdot \text{мин})$	Окисление CO		
	Модиф. добавка (предшест.)	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}_{\text{кат}}$	Сод-е Ag, % масс.	Мольное соотношение Ag:Г		$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$	$E_{\text{актив}}, \text{кДж/моль}$	Активность $\times 10^2$, $\text{млCO}/(\text{г}_{\text{Ag}} \cdot \text{мин})$
1	SiO_2 (золь)	22	20	1:0.2	3.2	225	27.8	12.6
2	SiO_2 (ТЭОС)	7	14	1:0.4	0.9	216	27.2	9.1
3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	11	15	1:0.4	3.2	158	8.5	70.2
4	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 1/10$	2	7	1:3.3	5.6	210	7.5	53.8

Как видно, каталитическая активность в реакции окисления CO существенно выше для катализаторов, приготовленных на МСТ с Al_2O_3 . Это подтверждается и самой величиной активности, и гораздо меньшей энергией активации по сравнению с образцами на SiO_2 -СТ. В общем, эти же образцы активнее и в разложении перекиси водорода. В то же время отклонение в большую или меньшую сторону при сопоставлении величин активности в разложении пероксида для образцов 3 и 4, 3 и 1 от корреляции с рядом активности в окислении CO объяснить трудно. Возможно, эти отклонения связаны с диффузионными осложнениями при образовании и отрыве пузырей из пор катализатора и с неопределённостью в действующей (активной) поверхности серебра.

Механизм фиксации соединений ванадия и никеля на смешанном магний-алюминиевом оксиде

Л.А. Булучевская, В.П. Доронин*, Т.П. Сорокина, Т.И. Гуляева

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

*E-mail: doronin@ihcp.oscsbras.ru

При вовлечении в переработку остаточных видов нефтяного сырья необходимо решать проблему устранения дезактивирующего влияния на катализатор крекинга тяжелых металлов, содержащихся в остатках. Металлы, попадая на катализатор в виде различных соединений, накапливаются в нем, приводя к снижению выхода бензина, увеличению образования кокса и газообразных продуктов.

Цель исследования - изучение механизма действия ловушек тяжелых металлов на основе смешанного магний-алюминиевого оксида, полученного из соответствующего гидротальцита.

Модельные образцы приготовлены методом пропитки оксидов алюминия, магния и смешанного магний-алюминиевого оксида растворами нафтенатов никеля и ванадия в толуоле и о-ксилоле соответственно.

По данным рентгенофазового анализа в образцах оксидов с нанесенным никелем, не обнаруживаются фазы, относящиеся к соединениям никеля, что указывает на его высокодисперсное состояние вне зависимости от условий термообработки и содержания никеля в образцах. В случае ванадия, нанесенного на γ - Al_2O_3 , при содержании ванадия 5.44 мас.% и температуре прокалики 900°C, присутствует фаза оксида V_2O_5 и изменяется кристаллическая модификация оксида алюминия с γ - на δ - и θ - Al_2O_3 . При прокалке оксида магния, с нанесенными 4.24 мас.% ванадия при 900°C, появляется фаза $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_7$.

На спектрах DR-UV-Vis ванадия, нанесенного на смешанный магний-алюминиевый оксид, наблюдаются две широкие полосы переноса заряда с максимумами около 260 и 325 нм, соответствующие структуре взаимодействия ванадия и магния типа $\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$. На DR-UV-Vis спектре никеля, нанесенного на смешанный оксид $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, полосы поглощения переноса заряда в области 200, 240 и 320 нм относятся к соединению MgO [1], которое вытесняется из структуры смешанного оксида в результате изоморфного замещения Mg на Ni . Полосы поглощения с максимумами при 415, 468, 670 нм соответствующие Ni^{2+} в октаэдрическом окружении атомами кислорода [2] могут быть отнесены к поверхностным соединениям типа смешанных оксидов магния и никеля.

На спектрах термопрограммированного восстановления никеля, нанесенного на смешанный магний-алюминиевый оксид, пик в области температур 500-700°C можно отнести к восстановлению поверхностных соединений NiO , сильно взаимодействующих с носителем. Пик поглощения водорода при температуре около 800-850°C соответствует восстановлению ионов Ni^{2+} до металлического Ni^0 в структуре смешанного оксида Ni-Mg-Al-O [3]. Для образца с нанесенным на смешанный оксид $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ванадием на спектре термопрограммированного восстановления наблюдается интенсивный пик с максимумом при 557°C, соответствующий восстановлению изолированных частиц пентавалентного ванадия. Степень восстановления V^{5+} до V^{3+} составила около 64 %.

Результаты исследования пористой структуры, полученные при измерении изотерм адсорбции-десорбции азота, показали, что для образца с нанесенным никелем удельная поверхность фактически находится на уровне образца исходного смешанного $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ оксида. Для образца с нанесенным ванадием, содержащего максимальное количество ванадия и прокаленного при 900°C, $S_{\text{ВЕТ}}$ значительно снижается, что объясняется, согласно данным рентгенофазового анализа, переходом смешанного оксида $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ в шпинельную структуру MgAl_2O_4 .

Методами рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения изучено взаимодействие ловушек на основе смешанного магний-алюминиевого оксида и соединений

ванадия и никеля. Наблюдается изоморфное замещение магния в структуре смешанного оксида на никель с образованием поверхностных соединений типа Ni-Mg-Al-O. В случае ванадия происходит его фиксация на смешанном оксиде MgO-Al₂O₃ с образованием структур типа Mg₃V₂O₈. Полученные результаты, также подтверждаются данными термопрограммированного восстановления.

Литература

1. Tang H., Cheng Z., Zhy H., et al. // Appl. Catal. B.: Environmental, 2008, v. 79, pp. 323-333.
2. Scheffer B., Heijinga J.J., Moulijn J.A. // J. Phys. Chem. B., 1987, v. 91, pp. 4752-4759.
3. Liu S., Chen D., Zhang K., et al. // International Journal of Hydrogen Energy, 2008, v. 33, pp. 3736-3747.

Оценка сорбционной способности некоторых кишечных энтеросорбентов и бентонитовых глин Зырянского месторождения в отношении природных антиоксидантов

А.Д. Волосников^{1,*}, Г.В. Иванцова²

¹Институт химии твердого тела УрО РАН, 620990, г. Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

²Курганский государственный университет, 640669, г. Курган, ул. Гоголя, 25

*E-mail: siemensm55@list.ru

Актуальность исследования антиоксидантной активности природных объектов связана с тем, что активация процессов свободнорадикального окисления в тканях живых организмов приводит к целому ряду патологий. Для их коррекции рекомендуются лечебные и профилактические средства, в первую очередь применение антиоксидантов, каковые снижают интенсивность свободнорадикального окисления и тяжесть клинических симптомов. Природные антиоксиданты, как правило, весьма мягко воздействуют на организм, малотоксичны и уменьшают побочные эффекты, возникающие при применении синтетических лекарственных средств и в результате действия на организм ионизирующего излучения. Однако современная ситуация в области экологии и качества пищевых продуктов вынуждает применять кишечные энтеросорбенты, подчас не обладающие избирательностью действия. Сравнительное исследование сорбционной активности различных энтеросорбентов в отношении антиоксидантов представляется актуальным.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального оценивания сорбционной способности некоторых кишечных энтеросорбентов и бентонитовых глин Зырянского месторождения, являющихся перспективными энтеросорбентами, в отношении природных антиоксидантов. Были исследованы уголь активированный, полисорб МП, смекта, различные образцы бентонитовых глин Зырянского месторождения. В качестве источников природных антиоксидантов применяли растворы лиофилизированных отвара барбариса /3/ и настоя зеленого чая. Для определения интегральной антиоксидантной способности раствора до и после сорбции использовали метод кулонометрического титрования хлором и бромом. Исследования проводились на потенциостате П-5827 /1, 2, 4/. Индикацию конечной точки титрования проводили потенциометрически с применением платинового электрода. Рассчитывали величину сорбции как количество милликулонов электричества, пошедших на титрование 1 г сорбента.

В качестве примера в табл. 1 представлены данные о сорбции антиоксидантов на некоторых из исследованных сорбентов.

Табл. 1. Результаты определения сорбции природных антиоксидантов

Сорбент	Сорбция по хлору, мКл/г	Сорбция по бром, мКл/г
Бентонитовая глина, пласт 151	28,9±1,5	23,5±0,3
Бентонитовая глина, пласт 152	29,3±1,6	33,2±0,5
Бентонитовая глина, пласт 153	39±2	30,1±0,8
Уголь активированный	65±1	65±2
Полисорб МП	29,2±0,6	26,5±0,7
Смекта	40,0±0,5	44±1

Нами также была проверена возможность термической десорбции антиоксидантов, сорбированных на исследуемых сорбентах. Для облегчения интерпретации результатов мы выразили их как долю десорбировавшихся антиоксидантов относительно сорбировавшихся антиоксидантов. Измерение проводилось вышеописанным методом кулонометрического титрования. Результаты измерения представлены в табл. 2.

Табл. 2. Результаты определения процента десорбции антиоксидантов.

Условия эксперимента		Десорбция антиоксидантов, %	
сорбент	источник антиоксидантов	по хлору	по бром
Активированный уголь	барбарис	13±3	18±4
	зеленый чай	16±3	7,9±0,8
Полисорб МП	барбарис	72±23	75±29
	зеленый чай	67±20	73±28
Бентонитовая глина, пласт 152	барбарис	20±2	34±3
	зеленый чай	28,6±1,5	28±8

Из данных табл. 2 следует, что термическая десорбция антиоксидантов с Полисорба МП превышает эти значения для других материалов. Это характеризует Полисорб МП как неэффективный сорбент в отношении антиоксидантов, поскольку прием Полисорба МП скажется на антиоксидантах, поступающих через желудочно-кишечный тракт, в наименьшей степени. Активированный уголь, обладая наивысшей сорбционной и наименьшей десорбционной способностью по отношению к антиоксидантам, является наиболее эффективным сорбентом из рассмотренных в отношении антиоксидантов. Поэтому при применении активированного угля будет оправданной дополнительная поддержка организма антиоксидантами. Бентонитовые глины занимают промежуточное положение между ними.

Таким образом, на основании экспериментального сравнения сорбционной способности различных сорбентов в отношении природных антиоксидантов сделана оценка энтеросорбента с наилучшим для потребителя набором свойств. Полученные результаты могут быть использованы при создании перспективных энтеросорбентов на основе бентонитовых глин Зырянского месторождения.

Литература

1. Абдуллин И.Ф. Применение электрогенерированного брома для оценки интегральной антиоксидантной способности лекарственного растительного сырья и препаратов на его основе. /И.Ф. Абдуллин, Е.Н. Турова, Г.Х. Гайсина, Г.К. Будников. «Журнал аналитической химии», т. 57, №6, 2002. – С. 666-670.
2. Абдуллин И.Ф. Экспрессная оценка антиоксидантной активности растительного сырья. /И.Ф.Абдуллин, Н.Н.Чернышева, Е.Н.Турова, Е.Н. Офицеров, Г.К. Будников, Р.Ш. Хазиев. Сборник докладов II Всероссийской конференции «Химия и технология растительных веществ». Казань: 2004. – С. 77-78.

3. Дейнека В.И. Антоцианы и алкалоиды: особенности сорбции природными глинистыми минералами. /В.И. Дейнека, В.А. Хлебников, А.Н. Чулков и др. «Химия растительного сырья», №2, 2007 г. – С. 63-66.
4. Лапин А.А. Улучшение антиоксидантных свойств бальзамов. /А.А. Лапин, Г.К. Зиятдинова, М.К. Герасимов. <http://www.streamm.ru/>

Синтез и антиоксидантная активность гидроксibenзилтиоалкановых кислот и их солей

Н.А. Гаас, Т.С. Степанова, Н.В. Кандалинцева, А.Е. Просенко

НИИ химии антиоксидантов Новосибирского государственного педагогического университета,
630126, г. Новосибирск, ул. Вилюйская, 28

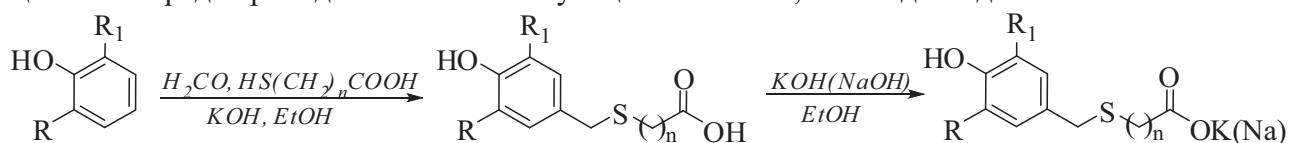
E-mail: chemistry@ngs.ru

Одним из приоритетных направлений поиска новых антиоксидантов для использования в биологии и медицине является создание гидрофильных гибридных соединений, содержащих в молекуле несколько антиоксидантно-активных центров, ингибирующих перекисное окисление липидов различными путями.

Среди водорастворимых антиоксидантов фенольного типа как биоантиоксиданты широко исследованы β -(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионовая кислота (фенозан-кислота) и её калиевая соль (фенозан калия). Вместе с тем известно, что введение серосодержащего ионогенного фрагмента в молекулу алкилфенолов позволило получить водорастворимые соединения, обладающие в отличие от классических фенольных ингибиторов дополнительно способностью восстанавливать предшественники активных радикалов – липопероксиды, что повышает их антиокислительную активность *in vitro* и *in vivo*.

В этой связи данная работа посвящена синтезу и исследованию антирадикальной активности серосодержащих аналогов фенозан-кислоты – гидроксibenзилтиоалкановых кислот и солей на их основе.

В качестве исходных синтонов использовали 2,6-диалкилфенолы, конденсация которых с тиоалкановыми кислотами и формалином (мольные отношения 1 : 1,5 : 2 соответственно) в щелочной среде приводила к соответствующим кислотам, с выходами до 95 %:



где $n = 1, 2$; $R, R_1 = \text{Me}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$; $R = \text{Me}, R_1 = i\text{-Pr}, t\text{-Bu}, \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$

Состав и строение всех синтезированных соединений подтверждены элементным анализом и спектральными данными.

Было проведено сравнительное исследование антирадикальной активности гидроксibenзилтиоалкановых кислот и солей на их основе. В качестве модельной системы использовали окисление метилолеата в водном растворе додецилсульфата натрия (ДСН), как частный случай реакций окисления эфиров ненасыщенных жирных кислот в водных растворах поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые удовлетворительно моделируют окисление липидов в биомембранах. В качестве реперных антиоксидантов использовали β -(4-гидроксифенил)пропионовую кислоту (флоретиневая кислота), β -(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)пропионовую кислоту (фенозан-кислота).

Показано, что величины k_7 для синтезированных соединений составляют от 420 до 4400 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$, при этом значения k_7 возрастали при переходе от соединений с метильными *орто*-заместителями к *орто*-изопропил-, *трет*-бутил- и далее к циклогексилзамещенным

производным. Кислоты и соответствующие им соли характеризовались близкими значениями констант k_7 .

В результате исследований фармакологических свойств синтезированных соединений проведенных в НИИ клинической иммунологии СО РАМН, было установлено, что гидроксibenзилтиоалкановые кислоты и соли на их основе по классификации К.К. Сидорова относятся к 4-5 классу токсичности (малотоксичные и практически не токсичные вещества) и проявляют выраженную гепатопротекторную активность.

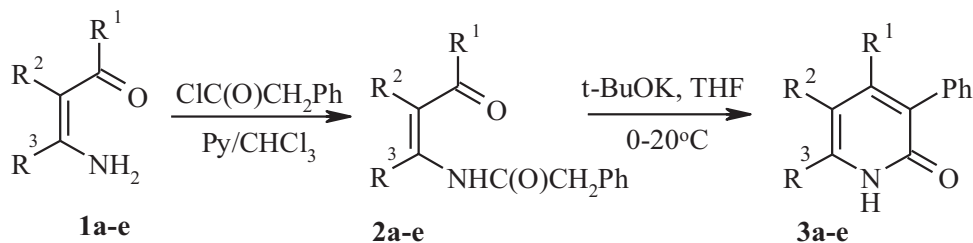
Внутримолекулярная циклизация фенилацетамидов β -енаминокетонов. Синтез 3-Фенилпиридин-2(1H)-онов

Д.С. Гончаров*, А.С. Фисюк

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, Омск, пр. Мира, 55а

*E-mail: goncharov@orgchem.univer.omsk.su

Циклизация N-(3-оксоалкенил)фенилацетамидов в 3-фенилпиридин-2(1H)-оны ранее нами была продемонстрирована на единственном примере [1]. Дальнейшее изучение этой реакции показало, что внутримолекулярное замыкание цикла N-(3-оксоалкенил)фенилацетамидов может быть с успехом использовано для получения замещенных по положениям C₍₄₎, C₍₅₎ и C₍₆₎ 3-фенилпиридин-2(1H)-онов **3**. Установлено, что циклизация сопровождается побочными реакциями, связанными с расщеплением исходных соединений. Показано, что присутствие объемного заместителя при C₍₁₎-положении соединений **2**, существенно затрудняет циклизацию и приводит к увеличению времени реакции и уменьшению выхода целевого продукта. Найдены оптимальные условия проведения циклизации.



a: R¹= CH₃, R²= H, R³= CH₃; **b:** R¹= Ph, R²= H, R³= CH₃; **c:** R¹= 3,4-(OCH₃)₂Ph, R²= H, R³= CH₃;
d: R¹= CH₃, R²+R³= (CH₂)₄; **e:** R¹+R²= (CH₂)₃, R³= CH₃

Литература

1. D.S. Goncharov, A.S. Kostuchenko, and A.S. Fisyuk, *Chem. Heterocycl. Comp.*, 45, 793, (2009).

Кинетика процесса пероксидного окисления липидов в присутствии фенольных соединений различной степени экранированности

Н.В. Гуреева, Н.М. Сторожок

Тюменская государственная медицинская академия, 625023, г. Тюмень, ул. Одесская, 54

Email: natalivg@mail.ru

В настоящей работе с использованием модели иницированного окисления метилолеата изучена эффективность действия фенольных антиоксидантов (АО) различной степени экранированности. Изучена зависимость ингибирующего действия фенолов в широком диапазоне концентраций, определена их антирадикальная активность. Методом стационарного фотолиза оценены константы скорости диспропорционирования феноксильных радикалов ингибиторов (k_9).

Были изучены синтетические аналоги тирозола (4-(2-гидроксиэтил)фенола) – основного действующего вещества радиолы розовой, различавшиеся количеством третичнобутильных заместителей в орто-положении по отношению к гидроксильной группе: 2-трет.бутилтирозол и 2,6-дитрет.бутилтирозол. Кинетические характеристики указанных веществ сравнивали с аналогичными показателями α -токоферола (α -ТФ) – природный ингибитор окисления и дибунола (синтетический АО).

Окисление углеводов и других органических соединений как *in vitro*, так и *in vivo* ведут пероксильные радикалы RO_2^{\cdot} . Одним из вариантов, гибели которых является взаимодействие с ингибитором радикальных процессов (InH) – АО (реакция 7, согласно принятой схеме): $\text{InH} + \text{RO}_2^{\cdot} \xrightarrow{k_7} \text{In}^{\cdot} + \text{ROOH}$. Величина константы скорости k_7 определяет антирадикальную активность. Методом хемилюминесценции установлено, что значения k_7 соединений ряда тирозола не превышают $1 \times 10^4 \text{ (M} \times \text{c)}^{-1}$, что в 360 раз ниже, чем активность α -ТФ и в 1,5 раза – дибунола. Изучение эффективности действия ряда исследуемых АО в широком диапазоне концентраций (7×10^{-5} – 1×10^{-3} моль/л) показало, что линейная зависимость наблюдается только в области относительно низких доз. Для большинства АО, за исключением дибунола, концентрационная кривая имела экстремум. Характерно, что ингибирующее действие АО в точке экстремума (максимальное время ингибирования τ_{max}) и соответствующая ему концентрация (C_{max}) увеличивались по мере возрастания степени экранирования фенольного гидроксила. Сравнение эффективности аналогов тирозола показало, что введение в структуру каждого орто-трет.бутильного заместителя увеличивает τ_{max} на 60%. Закономерность не прослеживалась для α -ТФ и дибунола, относящихся к другим гомологическим рядам, их действие в 4,5 – 7,5 раза превышало максимальный эффект тирозола и его аналогов.

Инверсию в действии высоких концентраций ингибиторов, особенно природных АО исследователи связывают с относительно высокой активностью образующихся в процессе окисления феноксильных радикалов (In^{\cdot}). Известно, феноксильные радикалы могут вступать в реакции с образованием молекулярных продуктов (например, реакция 9) $\text{In}^{\cdot} + \text{In}^{\cdot} \xrightarrow{k_9} \text{димеры}$. Для анализа реакционной способности феноксильных радикалов растворы АО в гептане подвергали фотооблучению и анализировали их оптическую плотность. Показано, что фотолиз приводил к падению интенсивности полосы поглощения исходного соединения на 326 нм и появлению новых полос с максимумами в районе 255, 285 и 370 нм. Из кинетических кривых фотолиза определяли скорость расходования феноксильных радикалов и рассчитывали величину константы скорости k_9 исходя из уравнения $W_{\text{расх}} = k_9 \text{эфф} \times [\text{In}^{\cdot}]$. Величины эффективных констант скорости k_9 для ряда: тирозол; 2-трет.бутилтирозол; 2,6-дитрет.бутилтирозол составили (1,80; 1,25; 1,10) $\times 10^3 \text{ (M} \times \text{c)}^{-1}$ соответственно. Видно, что скорость реакции диспропорционирования феноксилов исследуемых фенолов снижается с увеличением числа орто-трет.бутильных заместителей в

их структуре. В ходе окисления незранированных и малоэранированных фенольных АО образуются достаточно активные радикалы ингибитора, которые помимо диспропорционирования, могут вступать в реакции продолжения цепей, взаимодействуя с субстратом окисления (реакция 10), что, по всей вероятности, является причиной появления максимума на концентрационной кривой. Таким образом, полученные в работе данные показывают, что для оценки АО действия необходимо учитывать не только антирадикальную активность (k_7), но и активность продуктов окислительного превращения фонолов – феноксильных радикалов (k_9 и k_{10}).

Моделирование реактора каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора

М.С. Гынгазова*, М.В. Короленко, Нгуен Тиен Тхак, Д.Д. Уваркина

Томский Политехнический Университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

*E-mail: gyngazova@mail.ru

Ведущим процессом производства товарных бензинов на нефтеперерабатывающих заводах является каталитический риформинг. Целый ряд исследований посвящен разработке математической модели этого процесса. Для того чтобы избежать трудностей, связанных с присутствием в реакционной смеси большого числа реагентов и промежуточных соединений, компоненты смеси объединяются в группы, так называемые псевдокомпоненты. Число выбранных псевдокомпонентов в реакционной смеси является определяющим фактором в создании модели процесса. Объективно, чем выше число псевдокомпонентов, тем выше точность модели, но одновременно происходит усложнение математического описания. Существует потребность в создании математической модели, которая смогла бы примирить эти противоречия и могла быть использована для расчета широкой фракции углеводородного сырья.

В основу построения математической модели положена стратегия системного анализа. На первом – молекулярном – уровне решаются термодинамические и кинетические задачи; на втором – зерне катализатора – делается учет влияния диффузии на процесс; на третьем – моделируется промышленный аппарат (реактор, колонна и др.); на четвертом – рассчитывается оптимальная технологическая схема всей промышленной установки. Учет взаимосвязи этих уровней позволяет проводить изучение сложного каталитического процесса по блокам (модулям). Каждый модуль описывается, как правило, системой нелинейных алгебраических дифференциальных уравнений в обыкновенных и частных производных.

Ранее была проведена работа по формализации схемы превращений углеводородов на платиновом катализаторе, определению термодинамических и кинетических параметров процесса, исследованию гидродинамики слоя катализатора.

Для реактора идеального вытеснения с движущимся слоем катализатора изменение концентрации i -го углеводорода, согласно формализованной схеме превращений, запишется уравнением:

$$G \cdot \frac{\partial C_i}{\partial z} = -u \cdot \frac{\partial C_i}{\partial r} - \varphi \cdot \frac{\partial C_i}{\partial l} + \int_0^l W \cdot a \cdot dl$$

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

где z – объем переработанного сырья, m^3 ; G – расход сырья, $m^3/ч$; u – линейная скорость потока, $m/ч$; l – длина слоя катализатора в реакторе, m ; φ – скорость движения катализатора, $m/ч$; W – суммарная скорость протекания реакций, $моль/(m^3 \cdot ч)$.

Уравнение теплового баланса представлено уравнением следующего вида:

$$\rho \cdot C_p^{cm} \cdot G \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = -u \cdot \rho \cdot C_p^{cm} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - \varphi \cdot \rho \cdot C_p^k \cdot \frac{\partial T}{\partial l} + \sum Q_j \cdot \int_0^l W_j \cdot a \cdot dl$$

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

где $C_p^{\text{см}}$, $C_p^{\text{к}}$ – теплоемкости смеси и катализатора, Дж/(кг•К); Q_j – тепловой эффект j -ой реакции, Дж/моль; T – температура, К; W_j – скорость j -ой реакции, моль/(м³•ч).

В процессе с движущимся слоем катализатора и непрерывной его регенерацией можно увеличить глубину ароматизации, снизить давление, увеличить объемную скорость подачи сырья и выход риформата. При этом необходимо поддерживать равновесную активность катализатора (условие термодинамического равновесия образования целевых и побочных продуктов уплотнения) за счет его циркуляции (скорости движения катализатора в направлении l). Активность катализатора изменяется не только по радиусу и во времени, но и по высоте слоя. Количество кокса на катализаторе определяем из уравнения кинетики коксообразования. При этом активность катализатора будет снижаться с ростом содержания кокса в зависимости от значения кратности циркуляции катализатора следующим образом:

$$a = A_0 \cdot e^{-\alpha \cdot h_y \cdot C_k}$$

где A_0 – линейная составляющая, определяющая число активных центров;

α – коэффициент отравления - нелинейная составляющая, определяющая различную степень дезактивации угловых и реберных атомов при отложении на них кокса. Расчеты показали, что коэффициент отравления изменяется в следующих пределах:

$3 \leq \alpha \leq 5.9$ для реакций, протекающих на металлических центрах;

$0.3 \leq \alpha \leq 0.52$ для реакций, протекающих на кислотных центрах.

Кратность циркуляции катализатора можно определить по следующему уравнению:

$$h_y = \frac{\varphi \cdot \rho_k}{u \cdot \rho_s}$$

Кратность циркуляции катализатора в процессе каталитического риформинга с непрерывной циркуляцией катализатора небольшая ($0,7 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$), движение катализатора перпендикулярно движению газосырьевой смеси и связанными с ним процессами переноса массы и энергии можно пренебречь.

Т.о. было разработано математическое описание для реактора каталитического риформинга бензинов с непрерывной регенерацией катализатора с учетом влияния активности и кратности циркуляции катализатора.

Образование углеродных наноструктур из алканов при нагреве катализатора СВЧ излучением

П.П. Дик^{1,*}, Е.И. Удалов¹, Ю.Ю. Танашев¹, В.В. Чесноков¹, А.С. Чичкань¹,
В.И. Зайковский¹, А.А. Брылякова¹, В.А. Болотов¹, Ю.Д. Черноусов², В.Н. Пармон¹

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

²Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3

*E-mail: pavel_dick@mail.ru

В последние годы образовалось и интенсивно развивается новое научное направление – исследование образования, строения и свойств углеродных наноструктур, получаемых в ходе среднетемпературного пиролиза углеводородов. В числе таких структур наибольший интерес вызывают: фуллерены, нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ). В работе обсуждаются результаты исследования каталитического процесса образования и роста УНТ и УНВ из жидких алканов, в условиях, существенно отличающиеся от традиционных, основанных на доставке необходимой для каталитического пиролиза энергии через стенки реактора и за счет теплопроводности. Нагрев катализатора производился путем селективного подвода СВЧ излучения непосредственно к катализатору или синтезируемым углеродным структурам, а не реагенту; что оказывало влияние на состояние металлических частиц, катализирующих рост углеродных наноструктур. Также новизна данного исследования заключается в том, что до этого, как правило, УНТ и УНВ были получены каталитическим

пиролизом газообразных углеводородов, а не жидких высокомолекулярных углеводородов (гексан, ундекан, гексадекан). Использование таких углеводородов обусловлено интересом к использованию полученных результатов в новом научном направлении – переработке высокопарафинистых нефтей. В качестве СВЧ поглощающих катализаторов использовались в первую очередь монометаллические (Fe, Co, Ni) катализаторы, нанесенные на углеродный носитель «Сибунит». Исследования проводились в реакторах с неподвижным слоем катализатора в проточных условиях по углеводородному субстрату. Кинетику образования углерода исследовали путем ГХ анализа газовых проб продуктов реакции. Синтезированные образцы содержащие наноструктуры передавались на электронную микроскопию. Для проведения экспериментов использован СВЧ стенд, созданный ИК СО РАН на базе стандартного источника СВЧ излучения частотой 2450 МГц, с плавной регулировкой мощности излучения в диапазоне 0,01 – 1,1 кВт.

Необходимость такой плавной регулировки мощности обусловлена тем, что непосредственное измерение температуры в реакторе, например с помощью термопары не возможно ввиду поглощения СВЧ излучения материалом термопары, а также возникновением токов в её проводах. Проведены исследования состава продуктов пиролиза гексана на катализаторе 10 % Ni/Сибунит в зависимости от мощности СВЧ излучения. При повышении мощности увеличивается прирост массы катализатора за одно и то же время реакции, т.е. скорость образования углерода растет, что, вероятно, обусловлено увеличением температуры. Однако концентрация водорода в газовых продуктах реакции заметно падает. Исходя из состава газообразных продуктов, можно предположить, что во время реакции протекают два конкурирующих процесса – крекинг гексана и образование УНТ. При повышении мощности СВЧ излучения, а, следовательно, и температуры реакции, происходит ускорение обоих процессов, но при этом падает селективность по образованию углерода. При низкой же мощности оказывается возможным проводить селективный рост УНТ без образования продуктов крекинга гексана. На рис. 1. приведен снимок образца, полученного в таком селективном режиме, катализатор никель (5 %) на углеродном носителе – сибуните, реагент: гексан. Видны глобулярная структура сибунита, наночастицы никеля, УНТ внешним диаметром порядка 20нм, а внутренним диаметром около 5нм.

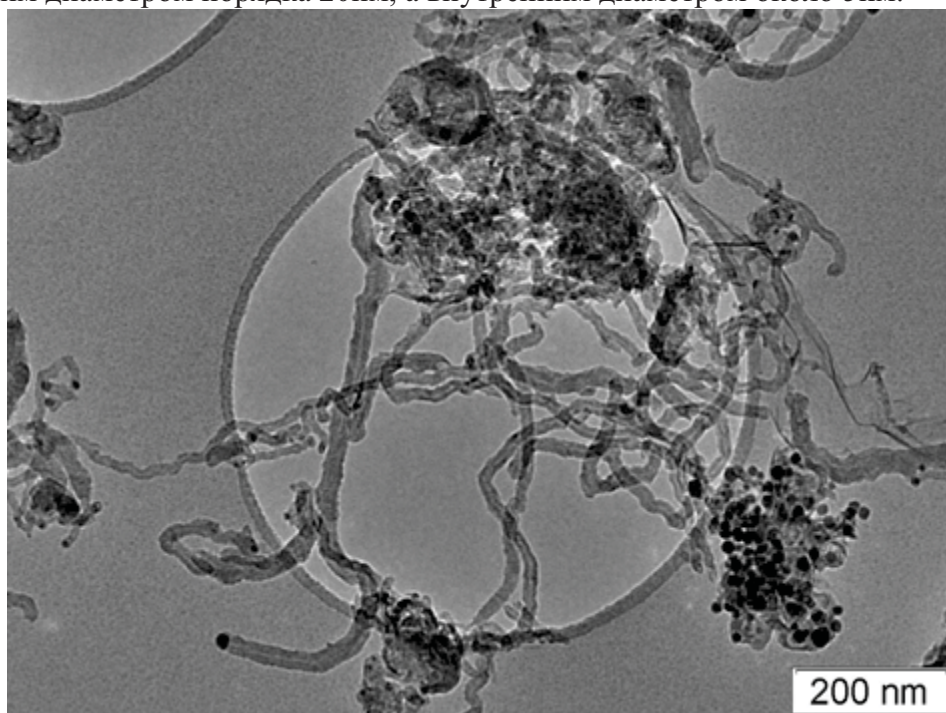


Рис. 1. Микроснимок образца, полученного на катализаторе 5 % Ni/Сибунит (реагент: гексан).

Аппараты каталитического окисления метанола в формальдегид

О.С. Рощенко, Е.В. Дмитриева, С.В. Афанасьев

ОАО «Тольяттиазот», 445653, г. Тольятти, Поволжское шоссе, 32

E-mail: zavod@corpo.toaz.ru

Технологические процессы окисления метанола в формальдегид с применением металлооксидных катализаторов широко используется в нашей стране и за рубежом.

Для их осуществления разработаны три типа промышленных реакторов:

1. Трубчатые аппараты типа теплообменника, где катализатор расположен в трубках малого диаметра, в межтрубном пространстве находится теплоноситель, охлаждающий катализатор и продукты реакции. Процесс в этих реакторах выполняется с внутренним теплоотводом в условиях, близких к изотермическим.

2. Комбинированные реакторы, где вначале расположена трубчатая часть по первому типу реактора, а затем один слой катализатора, в котором происходит доокисление не прореагировавшего в трубчатой части реактора метанола.

3. Многослойные, многополочные, многосекционные реакторы с несколькими слоями катализатора, где каждый его слой работает без охлаждения с адиабатическим разогревом продуктов реакции и охлаждением их после каждого слоя. Процесс в этих конструкциях реакторов предусматривает промежуточное охлаждение продуктов реакции.

В первом и втором типах реакторов в межтрубном пространстве находится жидкий теплоноситель, снимающий основное количество тепла экзотермических реакций. Многочисленными исследованиями установлено, что максимум температуры находится в средней части контактного аппарата и здесь же находится область максимальной параметрической чувствительности.

Это обстоятельство было учтено авторами [1] при разработке усовершенствованной конструкции реактора окислительного дегидрирования метанола производительностью не менее 25 тыс.т. в год при пересчете на карбамидоформальдегидный концентрат марки КФК-85.

Для достижения требуемых производственных показателей процесса превращения метанола в формальдегид в трубных досках аппарата установлены около 10000 трубок с диаметром 25x2 мм, имеющих площадь теплообмена 800 м² [2]. Трубная доска разделена на секторы, в каждом из которых находится по 900 шт. отверстий.

Реакторные трубки заполнены гранулами железо-молибденового катализатора марки КН-26С фирмы Персторп Формокс в виде полых цилиндров, содержащего 80 мас.% MoO₃ и 20 мас.% Fe₂O₃, а верхняя часть – инертной керамической насадкой. В каждом секторе имеется часть незаполненных трубок, которые предназначены для установки термопар. Реактор снабжен штуцерами ввода теплоносителя (симметрично по два в каждую из зон) и двенадцатью штуцерами вывода теплоносителя из центрально расположенной перфорированной трубы аппарата. Жидкий теплоноситель подается в межтрубное пространство четырех зон, расположенных одна над другой, радиально по периферии трубного пучка. Для аппарата, выведенного на оптимальный режим работы, конверсия метанола в формальдегид достигает 95 %.

Несомненным позитивным шагом в области защиты окружающей среды является и разработка конструкции реактора, предназначенного для обеззараживания формальдегидсодержащих газов, выходящих из верха абсорбционной колонны формалинового производства [3]. Он представляет стальной теплоизолированный аппарат диаметром 800 мм с расположенными по высоте термодатчиками. В нижней части аппарата приварена решетка, на которую насыпан слой платинового катализатора марки PPt-47 высотой 800 мм, причем в слое катализатора смонтированы шесть U-образных электроподогревателей, размещенных строго симметрично по сечению аппарата.

Выбранный катализатор представляет сферы диаметром 4,0–6,7 мм из высокопористого оксида алюминия, в котором диспергирована платина в количестве не менее 0,09 мас.% Это обеспечивает пониженное сопротивление реактора потоку газовой смеси, подаваемой на каталитическую очистку.

Реакторы рассмотренных конструкций успешно эксплуатируются в ОАО «Тольяттиазот» при выпуске карбамидоформальдегидного концентрата. Они могут найти применение при синтезе безметанольного формалина в производстве изопрена и других отраслях промышленности. К их достоинствам относятся пониженный расход метанола на единицу производимой продукции, более длительный срок эксплуатации железо-молибденового и платинового катализаторов, ничтожно малое влияние на окружающую среду.

Литература

1. Махлай В.Н., Афанасьев С.В. Химия и технология карбамидоформальдегидного концентрата. Монография. – Самара: из-во СНЦ РАН, 2007.- 234 с.
2. Пат. №40012 России, МПК В 01 J 8/08. Реактор / Махлай В.Н., Макаров А.В., Семенова В.А., Афанасьев С.В., Салабаев Е.А., Юрлов А.Г. №2004105469. Заявл. 01.03.04, опубл. 27.08.04. Бюл. №24.
3. Пат. №68357 России. МПК В 01 J 8/08. Реактор./Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Семенова В.А., Лисов А.И. №2007105925. Заявл. 15.02.07, опубл. 27.11.07.

К переработке и утилизации органических отходов сельского хозяйства

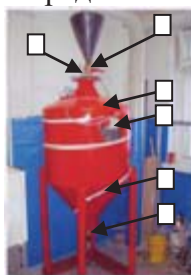
В.П. Друзьянова, Я.С. Семенов*, Д.С. Осипов

Якутский государственный университет, 677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58

*E-mail: yansemenov@mail.ru

Введение. Одной из перспективных технологий переработки возобновляемого сырья является утилизация навоза сельскохозяйственных животных и других органических отходов. Здесь достигаются несколько приложений:

- получение биогаза – дополнительного источника энергии;
- получение высококачественного органического удобрения;
- получение кормовых добавок В₁₂;
- поддержание чистоты окружающей среды



Метод и методика. Разрабатывается биогазовая установка (см. рис.). Методика получения продуктов стандартная.

Технологический процесс. Для переработки суточного выхода навоза от 50 коров потребуются 3 биогазовые установки объемом по 0,7м³.

Горючий биогаз появится через 10 дней после загрузки, а процесс выделения биогаза происходит непрерывно.

Для данного хозяйства 9-ти биогазовых установок будет достаточно при ежедневном выходе биогаза минимум в 100м³.

Схема работы следующая:

1 день – загружаем свежим навозом 3 установки.

2 день – загружаем следующие 3 установки.

3 день – загружаем оставшиеся 3 установки.

После появления горючего биогаза ежедневно следует загружать все 3 установки свежим навозом – 3 раза в день, утром, днем, вечером. При этом перед каждой загрузкой выгружается равнозначная доза отработанного субстрата – эффлюента, являющегося органическим удобрением.

Эффлюент в жидком виде и без вреда для экологии вывозится и сливается в открытые местности. Без запаха, обеззараженный от болезнетворной микрофлоры и семян сорняков. Высушенный эффлюент скармливается в качестве витаминной добавки сельскохозяйственным животным. Горючий биогаз появляется через 10 дней после загрузки свежим навозом.

	Объем биогаза CH ₄	Эквивалентный показатель
1	В сутки 2м ³ CH ₄	Навоз 1 коровы
2	1м ³ CH ₄	0,6 л жидкого топлива
3	1м ³ CH ₄	1,3 кВт·ч электроэнергии
4	1м ³ CH ₄	1 кг угля
5	1м ³ CH ₄	1,7 кг дров

Разработанный биореактор имеет рабочий объем 0,7м³ и вмещает навоз от 20 коров. Тогда, за 1 сутки из 1 биореактора можно получить:

	Объем биогаза CH ₄	Эквивалентный показатель
1	40м ³ CH ₄ от 20 коров	24л жидкого топлива
2		52 кВт·ч электроэнергии
3		40 кг угля
4		68 кг дров
5		50 кг удобрения

За год 1 биореактор выдаст 9600м³ биогаза. При стоимости 1м³ газа 1,80 руб для сельского населенного пункта Якутии данный объем позволит экономить 17 280 руб.

Для преобразования биогаза в электричество можно использовать газовые электростанции GREEN POWER CC5000-NG/LPG 220В, 4,2-4,4 кВт, которые выпускаются компанией Cheng Chang в Шанхае. Стоимость от 50 тыс.руб.

Исследованиями доказано, что получаемое органическое удобрение обеспечивает повышение урожайности культур минимум в 2-3 раза, снижает кислотность почвы. 1 литра достаточно для обработки 2-15 м² почвы. Применяется не реже 3-4 раз в сезон.

Высушенный переработанный субстрат (эффлюент) является кормовой биодобавкой, равноценный витамину В₁₂ и способствует профилактике анемии, что немаловажно для разведения животных в наших климатических условиях.

Таким образом, данный метод утилизации органических отходов эффективен для малых фермерских хозяйств.

Применение теории функционала плотности к анализу механизма реакции аминирования дихлорюглона

М.Н. Зверева¹, Л.В. Долгушина²

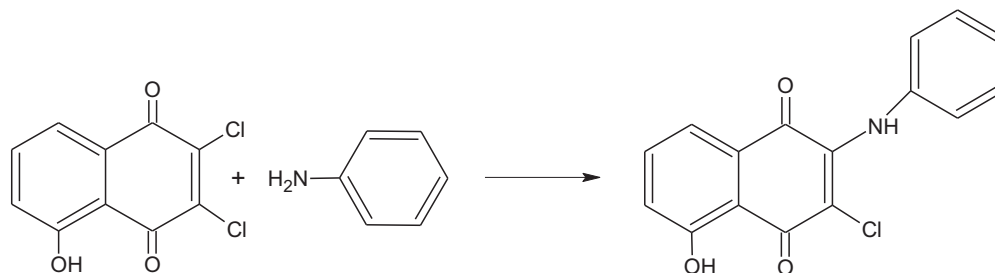
¹Томский государственный педагогический университет, 634061, г. Томск, ул. Киевская, 60

²Красноярский государственный педагогический университет имени В.П. Астафьева, 660049, Красноярск, ул. А. Лебедевой, 89

E-mail: poleshch@tspu.edu.ru

Интерес к соединениям азолоксидов обусловлен тем, что некоторые из них [1] обладают противоопухолевой активностью. Учитывая это, а также недостаточно глубокую информацию о свойствах конденсированных триазолоксидов в настоящей работе мы рассмотрели некоторые экспериментальные и квантово-химические особенности их образования. Метод функционала плотности был применен для анализа первой стадии механизма реакции конденсирования дихлорюглона с анилином для объяснения пути реакции. Для всех расчетов был использован полноэлектронный базисный набор 6-31G(d) с функционалом плотности B3LYP. Геометрии всех рассчитанных молекул были полностью оптимизированы, отсутствие мнимых частот колебания подтверждало их стационарный характер. Оптимизация переходных состояний проведена с использованием метода STQN, переходные состояния имели только одну мнимую частоту. Расчеты в растворе этанола проведены теми же методами с использованием модели поляризованного континуума (PCM).

Известно [2], что аминирование 2,3-дихлорюглона протекает региоселективно, путем замещения атома хлора, находящегося в положении 3 по отношению к ассоциированной внутримолекулярной водородной связью карбонильной группе:



И действительно, проведенные расчеты показали, что в результате оптимизации в молекуле юглона наблюдается водородная связь между двумя атомами кислорода 1,717 Å (Рис. 1).

Это также подтверждается близостью рассчитанного и экспериментального ¹H-ЯМР спектра в области 12 ppm, характерной для атома водорода OH-группы, связанного H-связью.



Рис. 1. Оптимизированная методом B3LYP/6-31G(d) молекулярная структура юглона.

Для выяснения возможного механизма реакции обоими методами нами проведен термодинамический анализ и оценено переходное состояние для расчета энергии активации реакции. Судя по изменению свободной энергии Гиббса изучаемая реакция термодинамически возможна, а полученные значения энергии активации, рассчитанные как в газовой фазе, так и в растворе, близки между собой и к известным из литературы экспериментальным значениями. По результатам расчета переходное состояние представляет собой интермедиат, в котором происходит отщепление атома хлора и образование слабой связи между атомами углерода нафтохинона и азота амино группы 1,793 Å (Рис. 2).

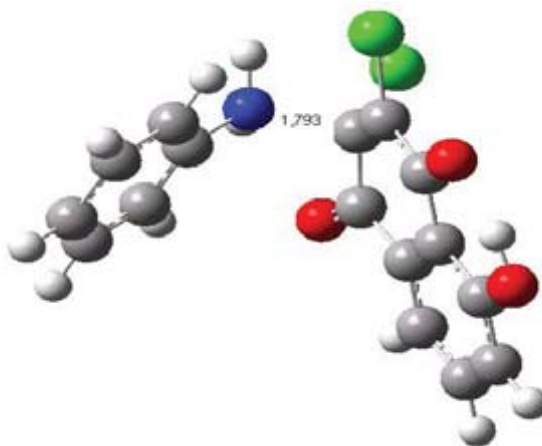


Рис. 2 Оптимизированная методом B3LYP/6-31G(d) молекулярная структура переходного состояния.

Литература

1. Радаева Н.Ю., Долгушина Л.В., Сакилиди В.Т., Горностаев Л.М. // *Журнал органической химии*. 2005. Т. 41. С. 926.
2. Жунгиету Г.И., Влад Л.А. Юглон и родственные 1,4-нафтохиноны. Кишинёв: Штиинца, 1978, 95 с.

Использование СВЧ-излучения в процессе тримеризации этилена

Т.М. Зильберштейн, А.И. Кочнев, М.В. Липских, А.А. Носиков, С.С. Галибеев

ООО «НИОСТ», 634067, г. Томск, Кузовлевский тракт, 2, стр. 270

E-mail: office@niost.ru

В настоящее время значительное внимание привлекает процесс селективной олигомеризации этилена в гексен-1 – тримеризация этилена. Гексен-1 – ценный полупродукт нефтехимии, используемый для получения сополимерных марок полиэтилена, гептанола-1, присадок, технических моющих средств и т.д. В последние годы найдено большое количество катализаторов тримеризации этилена. Большой интерес вызывает каталитическая система, разработанная компанией Phillips Petroleum, благодаря доступности входящих в нее компонентов. Типичная система этого типа состоит из этилгексаноата хрома (III), 2,5-диметилпиррола, триэтилалюминия (ТЭА) и диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ).

Нами обнаружено, что использование СВЧ-облучения в процессе приготовления каталитической системы тримеризации способно значительно увеличить ее активность. На рис. 1 представлен ход экспериментов по тримеризации этилена А, Б и В в одинаковых

условиях с одинаковым составом каталитической системы. В опыте А СВЧ-облучение не использовалось, в опыте Б СВЧ-облучение производили в течение 1 минуты, а в опыте В – в течение 6 минут. Снижение давления в реакторе, вызванное поглощением этилена, пропорционально скорости реакции. Начальный скачок температуры зависит от начальной скорости реакции.

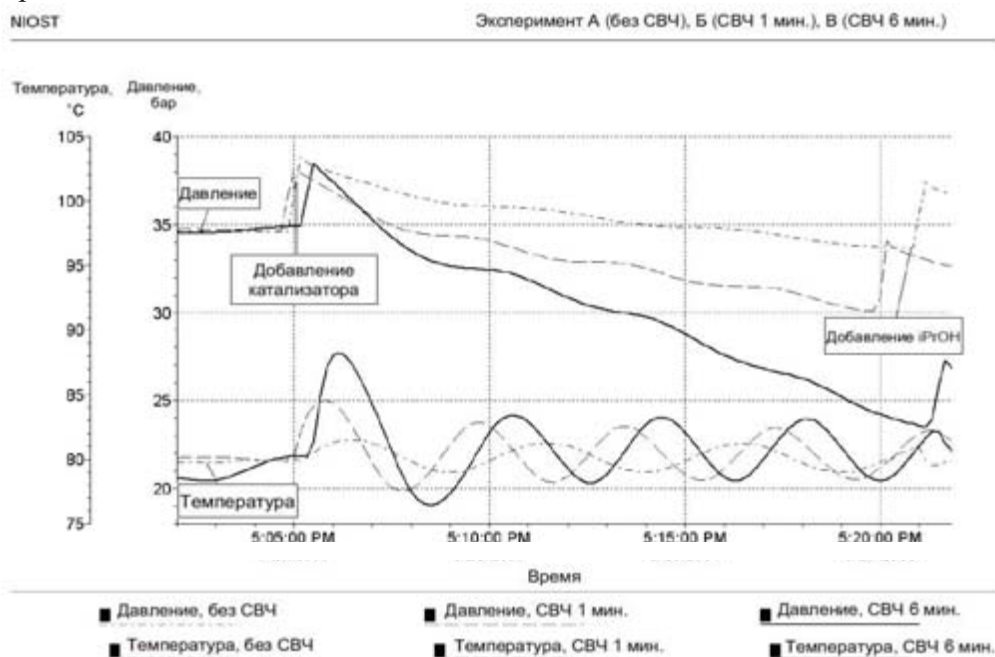


Рис. 1. Профили экспериментов по тримеризации этилена А, Б и В.

Новые азотсодержащие лиганды для катализаторов асимметрических реакций

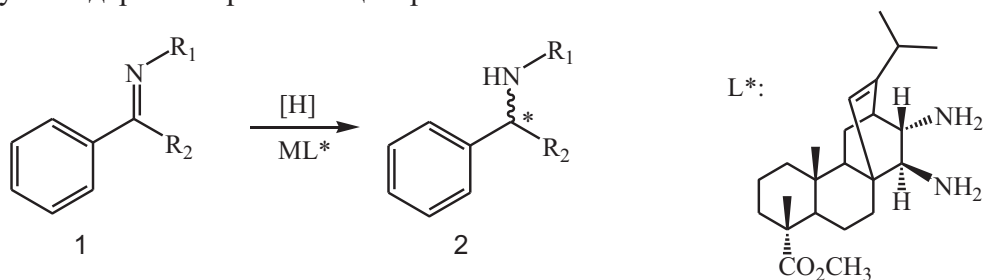
В.Н. Конев*, Д.Ю. Ющенко, Ю.В. Матцат, Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай

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

*E-mail: konevv@catalysis.ru

Асимметрический катализ является удобным способом синтеза хиральных оптически чистых соединений, поскольку делает возможным получение энантиомерно чистого продукта с использованием лишь каталитических количеств хирального катализатора. Активность и энантиоселективность катализатора зависит от структуры хирального лиганда. Таким образом, разработка новых хиральных лигандов, для металлокомплексных катализаторов, позволяет использовать асимметрический катализ для получения широкого спектра оптически чистых продуктов.

Природные дитерпены являются перспективными исходными соединениями для синтеза оптически чистых лигандов, поскольку являются возобновляемым сырьем и в своей структуре уже содержат хиральные центры.



Ранее нами был осуществлен синтез оснований Шиффа, аминов и мочевины на основе стереоспецифических трансформаций природных соединений [1]. В результате дальнейших исследований, из левопимаровой кислоты был получен хиральный диамин L^* . Новый оптически чистый диамин был использован в качестве лиганда в металлокомплексном асимметрическом восстановлении прохиральных иминов (1) методом гидридного переноса.

Литература

1. Khlebnikova T.B., Karpyshev N.N., Tolstikova O.V., Tolstikov A.G. Synthesis of New Chiral Phosphorous- and Nitrogen-containing Ligands from Resin Acids. // Chirality. Proceedings from the fifteenth International Symposium on Chirality (ISCD-15), Shizuoka, Japan, 2003.- 2004.- V. 16.- P. S40-S50.

Динамика электронно-колебательных волновых пакетов индуцированная фемтосекундными лазерными импульсами

Ю.И. Костюкевич

Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

E-mail: yura542@rambler.ru

В данной работе рассматривается динамика электронно-колебательных волновых пакетов для молекулы с известными основным и двумя квазипересекающимися возбужденными состояниями. Молекула облучается двумя фемтосекундными лазерными импульсами, один из которых, называемый «накачивающим» обеспечивает переход из основного в первое возбужденное состояние. Второй «зондирующий» импульс обеспечивает переход между возбужденными состояниями. Важная особенность фемтосекундных импульсов состоит в их возможности когерентно возбуждать несколько колебательных состояний.

При облучении лазером малой мощности нашей системы к гамильтониану добавляется возмущение, связанное с взаимодействием напряженности поля лазера и дипольного момента системы $\mathcal{H} = -(\vec{E}(t), \vec{D})$. Мы моделировали заселенность электронно-колебательных состояний решая уравнения временной теории возмущений используя программный пакет Mathematica 7.

В качестве потенциальных кривых электронных состояний были выбраны потенциалы Морзе, имеющие общий вид

$$U(x) = A e^{-2\alpha(x-a)} - 2e^{-\alpha(x-a)} .$$

В экспериментах используется следующий вид фазовой модуляции электрического поля лазера

$$E(t) = E_0 e^{-\frac{t^2}{\tau^2}} \cos \left(\omega_0 t + \frac{\gamma t^2}{2} + \delta \right) .$$

Преобразование Фурье дает

$$E(\omega) \sim e^{\frac{i}{2} \beta (\omega - \omega_0)^2 - i \delta} ,$$

где $\beta = \frac{4\gamma\tau^4}{4 + \gamma^2\tau^4}$ называется спектральным чирпом, именно эта величина обычно измеряется в экспериментах. Физический смысл варьирования спектрального чирпа состоит в изменении относительной задержки спектральных компонент импульса.

В работе была изучена зависимость динамики волновых пакетов от параметров накачивающего и связывающего импульсов. Была доказана возможность управления каналами химических реакций. Также найдено, что зависимость заселенности второго

возбужденного состояния от частот накачивающего и связывающего импульсов является осциллирующей функцией. Мы предполагаем, что по частоте этих осцилляций, можно сделать вывод о частоте колебаний пакета в первом возбужденном состоянии.

Литература

1. Ландау Л., Лифшиц Е. Теоретическая физика. Том 3. Квантовая механика — М.: Главная редакция технико-теоретической литературы, 1989.

Изучение поликомпонентных битуминозных песчаников Монголии с целью их дальнейшего применения в дорожно-строительных материалах

О.И. Кривонос^{1,*}, В.Д. Галдина², Г.В. Плаксин¹

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия, 644080, Омск, Пр. Мира, 5

*E-mail: oksana@ihcp.oscsbras.ru

В связи с ограниченностью мировых ресурсов нефти, ростом потребления нефтепродуктов и постоянным увеличением цен повышается интерес к естественным породам, содержащим нефть и битум, например битуминозные песчаники. Только на территории Монголии запасы данного вида сырья составляют до 800 и более млн. т.

Возможность использования и технология применения битуминозных пород (БП) в дорожном строительстве зависят от качества породы, количественного содержания в ней битума и его консистенции [1, 2].

В данной работе показано, что битум, извлеченный из битуминозной породы месторождения Баян-Эрхэт (Монголия) по комплексу физико-механических свойств соответствует требованиям ГОСТ 22245-90 к вязкому дорожному битуму улучшенного качества марки БНД 60/90.

По индексу пенетрации (*ИП*), коэффициенту стандартных свойств ($K_{снд}$), коэффициенту дисперсности (*Д*) и показателю растворимости (P_p) природный битум имеет структуру золь-гель (III тип). Природный битум содержит мало ароматических углеводородов, но высокое количество смол.

Исследуемый образец природного битума характеризуется высоким показателем кислотного числа – 21 мг КОН/г, и содержанием карбоксильных групп – $3,7 \times 10^{-4}$ моль/г, что свидетельствует о хорошем сцеплении с поверхностью минеральных материалов карбонатных, основных и ультраосновных пород (известняки, доломиты, базальты, диабазы), но плохую адгезию с поверхностью минеральных материалов кислых и ультракислых пород (кварциты, граниты, сиениты).

Для более детального исследования органической составляющей проводилось разделение битуминозного песка на отдельные групповые компоненты по схеме, предложенной для нефтяных битумов [3]. В ИК-спектрах асфальтенов, асфальтогеновых кислот и мальтенов наблюдались полосы поглощения, характерные для алкильных заместителей ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$), 2858, 2922 см^{-1} . Наиболее интенсивно это поглощение в спектрах мальтенов. Необходимо отметить достаточно высокую интенсивность полос валентных колебаний групп $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{OH}$ в области 1000-1200 см^{-1} в сочетании с интенсивными полосами поглощения в области 1630, 1700 см^{-1} карбонильных групп. Кислородсодержащие соединения (1100-1300, 1700 см^{-1}) и ароматические структуры (750, 1030, 1600 см^{-1}) наиболее отчетливо фиксируются в спектрах асфальтенов и асфальтогеновых кислот.

В спектрах всех компонентов битума при 720, 1379, 1458 см^{-1} имеются полосы поглощения, принадлежащие валентным колебаниям метиленовых групп и характеризующие степень разветвленности парафинов.

Испытание асфальтобетонов на основе БП показало, что песчаный горячий асфальтобетон типа Д (содержание битуминозного песчаника в смеси 70 % по массе) по показателям физико-механических свойств соответствует требованиям ГОСТ 9128-97 к асфальтобетону типа Д марки для II, III дорожно-климатической зоны и марки III для IV и V дорожно-климатических зон.

Литература

1. Руденская И.М., Руденский А.В. Органические вяжущие для дорожного строительства. – М.: Транспорт, 1984. – 229 с.
2. Бочаров В.С. Битумосодержащие породы в дорожном строительстве. (Технология и механизация). – М.: Транспорт, 1987. – 191 с.
3. Современные методы исследования нефтей (Справочно-методическое пособие) /Н.Н. Абрютин, В.В. Абушаева, О.А. Арефьев и др. Под ред. Богомолова А.И., Темялко М.Б., Хотынцевой Л.И.- Л.:Недра, 1984.-431 с.

Каталитический способ очистки дымовых газов от оксидов азота и киотский протокол

Л.В. Лисовская, О.С. Рощенко, С.В. Афанасьев

ОАО «Тольяттиазот», 445653, г. Тольятти, Поволжское шоссе, 32

E-mail: zavod@corpo.toaz.ru

В производствах аммиака, осуществляемых по энерготехнологическим схемам, оксиды азота образуются при сгорании природного газа в трубчатой печи паровой конверсии и в огневом подогревателе перед аппаратами сероочистки. Количество формирующихся при этом оксидов азота существенно возрастает вследствие добавления к природному газу танковых и продувочных газов, содержащих аммиак, который в определенных условиях окисляется до NO и NO₂. Объем дымовых газов составляет около 375 тысяч м³/час. В них содержится 0,01 – 0,05 об.% оксидов азота, причем большая их часть находится в виде NO. Это препятствует связыванию диоксида углерода в рамках реализации Киотского протокола, подписанного Россией. К тому же повышенная концентрация оксидов азота в выбрасываемых газах является основным фактором, влияющим за загрязнение окружающей среды в регионах с внедренными аммиачными производствами.

Считается общепризнанным, что наиболее совершенным по технической сущности является способ селективного гидрирования отходящих нитрозных газов производства аммиака и метанола на алюмованадиевых и алюмомарганцевованадиевых катализаторах в реакторах цилиндрического типа при температуре 200 – 320°C в присутствии избыточного количества аммиака [1]. К недостаткам этого способа следует отнести необходимость перевода жидкого аммиака в газообразное состояние и проведение его очистки от масла и катализаторной пыли в специальном аппарате, что существенно усложняет технологическую схему осуществления процесса.

Целью проведенного исследования являлась оптимизация условий очистки дымовых газов от оксидов азота с сохранением на высоком уровне высокой эффективности.

Для ее достижения поток очищаемых газов смешивают с воздухом и аммиакосодержащим восстановительным компонентом - танковыми газами производства аммиака, а селективное каталитическое восстановление осуществляют в реакторе при температуре 250 – 450°C на катализаторе блочного типа [2]. Последний изготавливают путем пропитки волокнисто-

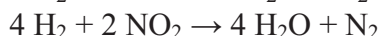
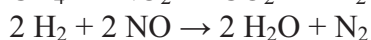
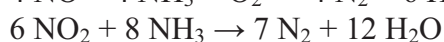
керамического носителя на основе TiO_2 соединениями ванадия и вольфрама, с последующей термической обработкой для их перевода в оксидную форму V_2O_5 и WO_3 , соответственно.

В отличие от известных методов очистки дымовых газов от оксидов азота разработанная технологическая схема предусматривает их смешения с воздухом и аммиаксодержащим восстановительным компонентом состава, об. %:

Аммиак	20 – 30
Метан	18 – 24
Водород	25 – 35
Аргон	3,8 – 4,8
Азот	остальное.

Эффективность удаления NO_x на данном катализаторе может достигать 90 % и более с проскоком аммиака ниже 50 ppm, в то время как некаталитические методы характеризуются гораздо меньшей степенью очистки, а проскок аммиака с трудом может быть отрегулирован на приемлемом уровне.

Важно отметить, что в случае предлагаемого способа очистки наряду с аммиаком оксиды азота взаимодействуют и с другими компонентами восстановительной системы, в частности с водородом и метаном. При этом протекают каталитические химические реакции, конечными продуктами которых являются азот, вода и двуокись углерода.



Также найдено, что при полном окислении аммиака, метана и водорода потенциальный рост температуры в зоне реакции составит 5 – 10°C.

Таким образом, в результате проведенного исследования показана реальная возможность очистки дымовых газов от оксидов азота при упрощенной технологической схеме процесса. Тем самым открывается реальная возможность для снижения парникового эффекта в рамках реализации Киотского протокола.

Литература

1. Справочник азотчика. Изд. 2-е переработанное. М.: Химия. 1986.- 512 с.
2. Пат. №2296000 России, МПК В 01 D 53/56, В 01 D 53/86, В 01 J 23/16. Способ очистки дымовых газов от оксидов азота. /Афанасьев С.В., Махлай В.Н., Буданов Ю.Н., Лисовская Л.В. №2005124644. Заявл. 03.08.05., опубл. 27.03.07. Бюл. №9.

Построение непротиворечивой количественной кинетической модели окислительной конденсации метана

В.И. Ломоносов^{1,*}, Ю.А. Гордиенко¹, З.Т. Фаттахова², М.Ю. Синев²

¹ЗАО «ШАГ», «Арбат Бизнес Центр», 119002, Москва, Карманицкий пер., 9, офис 501а

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, 119991, Москва, ул. Косыгина, 4

*E-mail: vlomonosov@schag.ru

Изучение механизма процесса окислительной конденсации метана (ОКМ) в высшие углеводороды показало, что он представляет собой совокупность реакций промежуточных частиц радикальной природы, протекающих как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе. При описании кинетики процесса это существенно ограничивает применимость подходов, традиционно используемых как в гетерогенном катализе, так и при исследовании чисто газофазных реакций. Рядом авторов было предложено для описания

кинетики данного процесса введение ограниченного числа гетерогенных стадий (прежде всего генерации первичных метильных радикалов) в стадийную схему гомогенного окисления метана. Развитием этого подхода было введение в схему детального описания гетерогенных реакций свободных радикалов. Итоговая кинетическая модель включает несколько сотен элементарных реакций. Но значительная неопределенность в величинах кинетических параметров не позволяет использовать ее для количественного описания процесса. Альтернативным является представление реактора ОКМ, как «черного ящика», в котором расходуются исходные реагенты и образуются конечные продукты. Такая система может быть описана ограниченным числом стехиометрических уравнений и соответствующих уравнений скорости, позволяющих описать процесс с определенной точностью, но только внутри относительно узкого интервала параметров. В данной работе формулируются и обсуждаются пути к непротиворечивому соединению двух подходов.

Кинетические характеристики процесса ОКМ на модельных катализаторах ($\text{PbO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$, смешанные Ln-Mg оксиды) изучены в проточном кварцевом микрореакторе при различных режимах. Окисление метана, этана и этилена изучалось отдельно и при их одновременной подаче в реактор. Полученное на основании этих опытов кинетическое описание использовалось для моделирования процесса в укрупненном реакторе (около 100 мл катализатора). Данные экспериментов сопоставлялись с результатами кинетического моделирования окисления метана. При низких конверсиях скорость образования C_2 -углеводородов $W(\text{C}_2)$ хорошо описывается уравнением Марса-ван-Кревелена:

$$W(\text{C}_2) = k_{\text{red}} P_{\text{CH}_4} k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2} / (k_{\text{red}} P_{\text{CH}_4} + k_{\text{ox}} P_{\text{O}_2}) \quad (1)$$

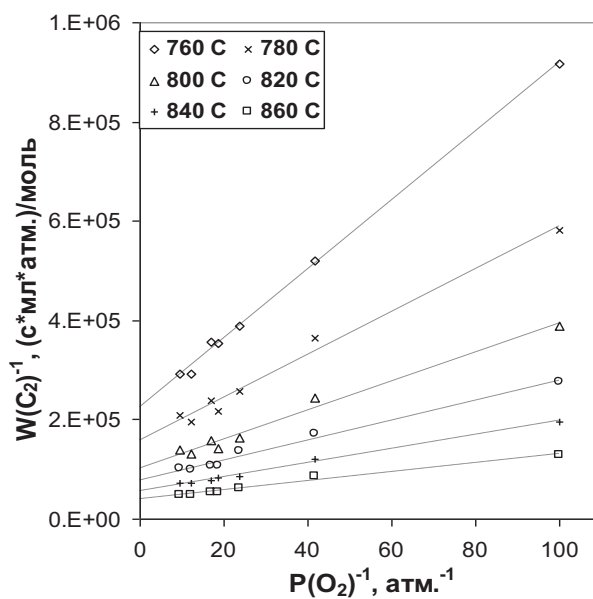


Рис. 1. Скорость образования C_2 углеводородов как функция давления кислорода в координатах линейной формы уравнения (1).

На рис. 1 зависимость $W(\text{C}_2)$ от парциального давления кислорода на катализаторе $\text{NaWMn}/\text{SiO}_2$ представлена в координатах, отвечающих линейной форме уравнения (1).

Наблюдаемая кинетика окислительно-восстановительного типа хорошо согласуется с основным положением гетерогенно-гомогенной модели, согласно которой образование первичного продукта ОКМ – этана – является результатом рекомбинации метильных радикалов, которые, в свою очередь, образуются при соударении молекулы метана с активным (окисленным) центром поверхности катализатора. Стадии реокисления в эмпирической окислительно-восстановительной схеме может быть поставлен в соответствие ряд элементарных реакций, которые ведут к регенерации активных центров, восстановленных при взаимодействии с метаном (и с другими частицами-восстановителями, присутствующими в реакционной смеси).

Аналогичными уравнениями окислительно-восстановительного типа может быть описано образование этилена из этана, что предполагает сходные маршруты реакций алканов C_1 - C_2 и также принимается в многостадийной модели. Важно отметить, что образование

побочных продуктов (оксидов углерода) при окислении метана (и C₂-углеводородов) описывается кинетическими уравнениями других видов (простое степенное и адсорбционно-десорбционного типа). Соответственно, маршрутам их образования могут отвечать две группы элементарных реакций: гомогенные реакции, в которых образуются связи С-О и захват свободных радикалов поверхностными активными центрами.

Таким образом, совместное использование двух концептуально различающихся типов описания кинетики процесса ОКМ может привести к более точному и обоснованному описанию кинетики процесса и повышению его предсказательной силы.

Получение особо чистого диоксида кремния для керамических изделий

А.К. Досмаганбетов, Ю.С. Куксгауз, Л.Н. Малютин

НИУ РЭТ Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, ул. Ленина, 30

E-mail: jonja_k@mail.ru

На сегодняшний день очень остро стоит проблема получения диоксида кремния («белой сажи»). Диоксид кремния является одним из важнейших составляющих для изготовления керамических материалов, стекол, наполнителей для шин. Также особо чистый SiO₂ используется для изготовления линз и деталей для сверхточной оптики и оптоволокна.

Диоксид кремния можно извлечь из сравнительно дешевого и доступного сырья – кварцевого песка. В качестве сырья нами был использован песок Туганского месторождения.

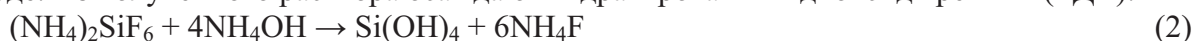
Табл. 1. Состав песка Туганского месторождения.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	H ₂ O
ω, %	95	2	3

Смесь песка и NH₄F в мольном соотношении 1:1÷1,3 нагревают в барабанной вращающейся печи до 150 °С:



В ходе реакции образуется гексафторосиликат аммония (ГФСА), который затем сублимируют при 350 °С для очистки от примесей [1]. Сублимированный ГФСА растворяют в воде. Из полученного раствора осаждают гидратированный диоксид кремния (ГДК):



ГФСА сублимированный при температуре выше 350 °С содержит SiO₂ [2] и представляет собой соединение (NH₄)₂SiF₆·mSiO₂ (m = 0,1÷0,7). При растворении в воде дает раствор ГФСА, содержащий устойчивый, трудно фильтруемый гель ГДК. При осаждении раствора ГФСА, содержащего ГДК аммиачной водой образуется трудно фильтруемый осадок содержащий, после отжимания на фильтре 15-20 % SiO₂.

Целью работы являлось уменьшение затрат на сушку и прокалку особо чистого SiO₂.

Стояли задачи:

1. Выявление наиболее значимых факторов влияющих на содержание SiO₂ в осадке.
2. Увеличение содержания SiO₂ в осадке до 50 %.

Провели исследование влияния на содержание SiO₂ в осадке различных факторов. На увеличение содержания SiO₂ в осадке положительное влияние оказывают: порядок смешивания раствора ГФСА с раствором аммиака (прибавление раствора ГФСА к раствору аммиака), однократная промывка, увеличение объема прибавляемого раствора аммиака и его концентрации, перемешивание, ультразвук, скорость добавления раствора ГФСА к раствору аммиака. Отрицательное влияние оказывают время кипячения взвеси ГДК и слабое отрицательное – температура, при которой ведут осаждение.

Для определения наиболее значимых факторов влияющих на содержание SiO₂ в осадке был проведен отсеивающий эксперимент. В качестве факторов были выбраны: время

добавления ГФСА в раствор NH_4OH (X_1), перемешивание (X_2), ультразвук (X_3), температура (X_5), концентрация NH_4OH (X_7), (X_4 и X_6 - фиктивные). Раствор ГФСА прибавляли к раствору аммиака. Получили уравнение регрессии:

$$\omega(\text{SiO}_2), \% = 28,6 + 1,73X_1 + 2,56X_2 + 1,22X_3 + 0,03X_4 - 0,98X_5 - 0,26X_6 + 3,98X_7$$

Ошибка эксперимента не значительна, все факторы значимы, так как коэффициент при фиктивном факторе $X_6 = 0,26$. По силе влияния факторы располагаются в ряд: концентрация NH_4OH , перемешивание, время добавления ГФСА в раствор аммиака, ультразвук, температура, при которой ведут осаждение.

Для увеличения содержания SiO_2 в осадке был проведен эксперимент ПФЭ 2^3 . В качестве факторов были выбраны: концентрация NH_4OH (X_1), время добавления ГФСА в раствор NH_4OH (X_2), время ультразвуковой обработки осаждаемого ГДК (X_3). Перемешивание и температура были установлены на постоянном уровне 50°C и 300 об/мин соответственно. Получили уравнение регрессии:

$$\omega(\text{SiO}_2), \% = 44,98 + 6,06X_1 - 2,40X_2 + 6,35X_3 + 2,61X_1X_2 - 1,03X_1X_3 - 4,22X_2X_3 + 2,85X_1X_2X_3$$

Наилучший результат 58,4 % достигнут при условиях $X_1(-)$, $X_2(-)$, $X_3(+)$, что соответствует концентрации аммиака 12,5 %, время добавления ГФСА в раствор NH_4OH 45 минут, ультразвуковая обработка 45 минут. Анализ уравнения регрессии показал, что увеличение содержания SiO_2 в осадке можно улучшить на 1 %. Результат опыта в центре плана – 52,7 % показал, что функция отклика не линейная, поэтому ПФЭ 2^3 был достроен до ОЦКП. Получили уравнение регрессии:

$$\omega(\text{SiO}_2), \% = 52,00 - 5,85X_1^2 - 3,11X_2^2 - 1,92X_2 + 3,16X_3 + 2,61X_1X_2 - 1,03X_1X_3 - 4,22X_2X_3 + 2,85X_1X_2X_3$$

Лучший результат – 58,4 % попадает в область оптимума, поэтому в качестве оптимальных были выбраны условия его проведения.

Осадок, полученный в оптимальных условиях с содержанием SiO_2 58 % прокалили при 600°C . Состав конечного продукта представлен в табл. 2.

Табл. 2. Состав диоксида кремния, полученного фтораммонийным способом.

	SiO_2	Al	Fe	Ti	B
$\omega, \%$	99,95	0,004	0,003	0,005	0,035

Литература

1. <http://ftortechnology.ru/f891.html>
2. Демьянова Л.П. Фторидный способ переработки кварцсодержащего сырья Приамурья с получением высококремнистых продуктов. Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Благовещенск 2009.

Хроматографический метод определения компонентного состава газоконденсата

Е.А. Маршинина*, Н.В. Коэмец, В.В. Батулин, Н.Ю. Третьяков

ООО «Геохим», 625047, г.Тюмень, Старый Тобольский тракт, 5 км, д.11, а/я 1504

*E-mail: marshinina@mail.ru

С целью исследования компонентного состава газоконденсата нами разработана, аттестована и внедрена в производство методика его определения с применением газового хроматографа «Кристалл 2000М». Выбор газового хроматографа в качестве инструментального метода определен его характеристиками: селективностью, чувствительностью, временем выполнения измерений и экономичностью, наиболее оптимальными для проведения серийных анализов.

При анализе газоконденсата используют насадочную колонку с фазой OV-101 на хромсорбе. Программирование температуры позволило найти оптимальные условия

разделения для всех УВ $C_2 - C_{33}$. На рис. 1 представлена типичная хроматограмма газоконденсата.

Методика предусматривает определение УВ от C_2 до C_{33} при их объемной доле от 0,01 % до 10 об.%.

Методика дает возможность проводить анализ при $P = 0,95$, с погрешностью не превышающей значений, указанных в табл. 1.

Табл. 1. Погрешность анализа.

Объемная доля компонента, X% об.	Допускаемые расхождения между результатами двух определений, не более		
	Предел повторяемости, r_{nm}	Предел промежуточной прецизионности, R_m	Показатель точности, Δ
Св. 0,01 до 0,1	0,01	0,015	0,01
Св. 0,1 до 1,0	0,05	0,08	0,06
Св. 1,0 до 10,0	0,1	0,15	0,12



Рис. 1. Типичная хроматограмма газоконденсата.

Селективность катализаторов гидродесульфуризации на основе некоторых гетерополисоединений молибдена 6-го ряда в условиях гидроочистки бензинов каталитического крекинга

Д.И. Ишутенко, П.П. Минаев*, П.А. Никульшин, В.В. Коновалов

ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет, 443100, г. Самара ул. Молодогвардейская, 244

*E-mail: minaev_oil@mail.ru

В последние годы перед Российской нефтеперерабатывающей промышленностью стоит задача производства экологически чистых моторных топлив. Согласно принятому правительством РФ техническому регламенту (№118 от 27.02.2008 г.) содержание серы в товарных бензинах не должно превышать 500 ppm до 31.12.2009 г., 150 ppm до 31.12.2010 г., 50 ppm до 31.12.2012 г. и 10 ppm 31.12.2013 г.

С увеличением содержания сернистых соединений в поступающей на переработку нефти увеличивается и их содержание в бензине каталитического крекинга (БКК), что в условиях постоянного ужесточения требований по содержанию серы приводит к необходимости значительного сокращения ее доли в товарных бензинах.

На большинстве Российских нефтеперерабатывающих заводах эксплуатируются устаревшие установки каталитического крекинга, схемы которых не предусматривают установок предварительной гидроочистки вакуумного газойля. Однако даже бензины установок FCC не всегда обеспечивают требуемые показатели по содержанию серы. Сегодня решение этой проблемы возможно двумя способами: технологическим и каталитическим. В

области технологии это, например, внедрение колонны разделения БКК, с последующей демеркаптанризацией легкого остатка и гидроочисткой тяжелой фракции [1]. В области катализа - это разработка катализаторов, обладающих селективной гидрообессеривающей активностью по отношению к гидрирующей. Причем последний способ более предпочтительный, поскольку не требует изменения технологии процесса. Таким образом, разработка катализаторов селективной гидроочистки БКК является актуальной задачей в настоящее время.

Одним из направлений в разработке катализаторов гидроочистки является применение гетерополиосоединений (ГПС) молибдена в качестве предшественников активной фазы. Целью данной работы было изучение влияния природы использованного ГПС на глубину и селективность реакции гидрогенолиза тиофена в смеси с гексеном-1. Для решения поставленной задачи была синтезирована серия ГПС структуры Андерсона с центральными гетероатомами d-элементами 4 периода по известным методикам [2] вида $XMo_6GПС$, где $X=Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga$ и Al . Катализаторы готовили методом пропитки носителя по влагоемкости растворами ГПС. В сульфидную форму образцы переводили с использованием сульфидирующего агента и путем высокотемпературного сульфидирования в среде сероводорода. Каталитическая активность синтезированных образцов определялась на проточной установке в реакциях гидрогенолиза тиофена и гидрирования 1-гексена. Процесс моделировался таким образом, чтобы в исходной смеси содержание серы составляло 800-1000 ppm и содержание непредельных углеводородов 34-36 мас.% [3].

В результате работы найдены закономерности влияния параметров процессов (температура, давление, кратность циркуляции ВСТ, объемная скорость подачи сырья) на глубину и селективность гидроочистки в присутствии промышленного катализатора и образцов, приготовленных на основе ГПС. Найдены оптимальные условия процесса, при которых далее исследовали активность синтезированных образцов катализаторов.

Литература

1. Хавкин В.А, Гуляева Л.А Осипов Л.Н. Каминский Э.Ф. – ХТТМ, 2001, №1, с. 10-13.
2. Никульшин П.А., Ишутенко Д.И., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. Известия ВУЗов. Серия химия и химическая технология. Т.51. 2008. №9. С. 51-55.
3. Brunet S., Damien M., Perot G., Bouchy Ch., Diehl F. App. Cat. A: General, V.278, Is. 2, 2005 P. 143-172.

Анализ динамики реакционно-ректификационных процессов на примере синтеза МТБЭ

О.Е. Митянина, М.А. Самборская, А.В. Кравцов

Томский Политехнический Университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

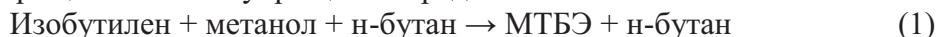
E-mail: elvoreth@mail.ru

В настоящее время реакционная ректификация рассматривается как перспективный и экономически выгодный способ реализации процесса в сравнении со стандартными схемами, где блок разделения следует за реакционным аппаратом.

Реакционная ректификация успешно применяется в ряде важных химических процессов, например, для синтеза октаноповышающих добавок, таких как ЭТБЭ, ТАМЭ и МТБЭ [1]. В настоящее время опубликовано большое количество научных работ, посвященных исследованиям на модели и анализу динамического поведения процесса получения МТБЭ в колонне реакционной ректификации, в которых отмечается наличие множественных стационарных состояний с сильно различающимися выходами целевых продуктов [1,2].

Такие процессы требуют эффективного управления с использованием математических моделей, непосредственно встроенных в алгоритм.

Схему превращения можно упрощенно представить как:



Динамическая модель включает материальный баланс по каждому компоненту, тепловой баланс и уравнения равновесия. Материальный баланс колонны по изобутилену:

$$M_R \frac{dx_i^{IB}}{dt} = \varepsilon_i \frac{\gamma_{f_i}^{IB} \cdot P_{f_i}^{0IB}}{P_i} \sum_k F_i x_{f_i}^{IB} + (1 - \varepsilon_i) \sum_k F_i x_{f_i}^{IB} + L_{i-1} x_{i-1}^{IB} + \frac{\gamma_{i+1}^{IB} \cdot P_{i+1}^{0IB}}{P_{i+1}} G_{i+1} x_{i+1}^{IB} +$$

$$+ M_C \cdot k_f \cdot \left[\frac{\gamma_{IBi} \cdot x_{IBi}}{\gamma_{MeOH_i} \cdot \gamma_{MeOH_i}} - \frac{\gamma_{MTBEi} \cdot x_{MTBEi}}{K_{eq} \cdot \gamma_{MeOH}^2 \cdot x_{MeOH}^2} \right] - \frac{\gamma_i^{IB} \cdot P_i^{0IB}}{P_i} G_i x_i^{IB} - L_i x_i^{IB}$$

Здесь M_R – мольное удержание жидкости на тарелке, кмоль;

F_i – поток питания колонны на i -ой тарелке, кмоль/час;

y_i, x_i – мольная доля пара и жидкости на i -ой тарелке соответственно;

ε_i – доля паровой фазы питания;

P_i – давление на i -ой тарелке, кПа;

P_i^0 – давление насыщенных паров соответствующего чистого компонента, кПа;

L_i, G_i – поток жидкости и пара на i -ой тарелке соответственно, кмоль/час;

M_C – параметр массы катализатора (представлен в [2]);

k_f – константа скорости реакции (представлена в [2]);

γ_i – коэффициент активности компонента i ;

K_{eq} – константа равновесия (представлена в [2]).

Материальный баланс по метанолу:

$$M_R \frac{dx_i^{MeOH}}{dt} = (1 - \varepsilon_i) \cdot \sum_k F_i x_{f_i}^{MeOH} + \varepsilon_i \frac{\gamma_{f_i}^{MeOH} \cdot P_{f_i}^{0MeOH}}{P_i} \sum_k F_i x_{f_i}^{MeOH} + L_{i-1} x_{i-1}^{MeOH} + \frac{\gamma_{i+1}^{MeOH} \cdot P_{i+1}^{0MeOH}}{P_{i+1}} G_{i+1} x_{i+1}^{MeOH} +$$

$$+ M_C \cdot k_f \cdot \left[\frac{\gamma_{IBi} \cdot x_{IBi}}{\gamma_{MeOH_i} \cdot \gamma_{MeOH_i}} - \frac{\gamma_{MTBEi} \cdot x_{MTBEi}}{K_{eq} \cdot \gamma_{MeOH}^2 \cdot x_{MeOH}^2} \right] - \frac{\gamma_i^{MeOH} \cdot P_i^{0MeOH}}{P_i} G_i x_i^{MeOH} - L_i x_i^{MeOH}$$

По МТБЭ:

$$M_R \frac{dx_i^{MTBE}}{dt} = L_{i-1} x_{i-1}^{MTBE} + \frac{\gamma_{i+1}^{MTBE} \cdot P_{i+1}^{0MTBE}}{P_{i+1}} G_{i+1} x_{i+1}^{MTBE} - M_C \cdot k_f \cdot \left[\frac{\gamma_{IBi} \cdot x_{IBi}}{\gamma_{MeOH_i} \cdot \gamma_{MeOH_i}} - \frac{\gamma_{MTBEi} \cdot x_{MTBEi}}{K_{eq} \cdot \gamma_{MeOH}^2 \cdot x_{MeOH}^2} \right] -$$

$$- \frac{\gamma_i^{MTBE} \cdot P_i^{0MTBE}}{P_i} G_i x_i^{MTBE} - L_i x_i^{MTBE}$$

По н-бутану (предполагаем, что он не участвует в химической реакции):

$$M_R \frac{dx_i^{NB}}{dt} = \varepsilon_i \frac{\gamma_{f_i}^{NB} \cdot P_{f_i}^{0NB}}{P_i} \sum_k F_i x_{f_i}^{NB} + (1 - \varepsilon_i) \sum_k F_i x_{f_i}^{NB} + L_{i-1} x_{i-1}^{NB} + \frac{\gamma_{i+1}^{NB} \cdot P_{i+1}^{0NB}}{P_{i+1}} G_{i+1} x_{i+1}^{NB} -$$

$$- \frac{\gamma_i^{NB} \cdot P_i^{0NB}}{P_i} G_i x_i^{NB} - L_i x_i^{NB}$$

Неидеальность смеси учтена в функциональной зависимости коэффициентов активности от состава $\gamma_i = f(x_i)$, полученная на основе уравнения Гиббса-Дюгема.

Тепловой баланс колонны на i -ой тарелке:

$$M_R C_p^{L+G} \frac{dT_i}{dt} = C_p^G \cdot T_i \cdot \varepsilon_i \sum_k F_i + C_p^L \cdot T_i \cdot (1 - \varepsilon_i) \sum_l F_i + G_{i+1} \cdot C_p^G \cdot T_{i+1} + L_{i-1} \cdot F_{i-1} \cdot C_p^L \cdot T_{i+1} +$$

$$+ \Delta H \cdot M_C \cdot k_f \cdot \left[\frac{\gamma_{IBi} \cdot x_{IBi}}{\gamma_{MeOH_i} \cdot \gamma_{MeOH_i}} - \frac{\gamma_{MTBEi} \cdot x_{MTBEi}}{K_{eq} \cdot \gamma_{MeOH}^2 \cdot x_{MeOH}^2} \right] - L_i \cdot F_i \cdot C_p^L \cdot T_i - G_i \cdot C_p^G \cdot T_i$$

Здесь C_p^L, C_p^G, C_p^{G+L} – теплоемкости жидкости, пара и парожидкостной смеси, соответственно, кДж/моль; T_i – температура на тарелке, К.

Разработанная математическая модель использована для анализа динамики работы колонны, определения количества и типа стационарных состояний, устойчивых режимов работы системы.

Литература

1. Chen F., Huss R.S., Doherty M.F., Malone, M.F. Multiple steady states in reactive distillation: kinetic effects // *Comput Chem Eng*, 2002 26(1): 81–93.
2. Hauan S., Hertzberg T. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions // *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1995 34(3).

Определение содержания 3,4-бензпирена в снежном покрове г. Барнаула

Р.Г. Пархоменко

Алтайский государственный университет, 656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61

E-mail: romanheavy@mail.ru

В настоящее время биосфера Земли испытывает постоянно возрастающее антропогенное воздействие. Более половины производимых отходов являются токсичными для человека и окружающей среды. К таким веществам относятся полициклические ароматические углеводороды (ПАУ), включая широко распространённый 3,4-бензпирен (бенз[а]пирен, Б[а]П). Это вещество опасно тем, что обладая трансформирующей активностью, может способствовать возникновению канцерогенных и мутагенных изменений.

В атмосфере Б[а]П ассоциирован преимущественно с аэрозольными частицами. Размеры частиц аэрозоля в значительной степени определяют дальнейшее поведение Б[а]П – осаждение из атмосферного воздуха с крупными частицами и его перенос воздушными массами от источников в зависимости от локальных метеоусловий и направлений ветров. Выпадение Б[а]П вместе с атмосферными осадками в зимнее время приводит к его накоплению в снежном покрове.

Это определяет актуальность данной работы, целью которой является оценить возможность эмиссии бенз[а]пирена в окружающую среду по загрязнению снежного покрова г. Барнаула.

Источники поступления бенз[а]пирена в окружающую среду можно разделить на 2 группы: естественные и антропогенные. К естественным относятся: вулканические извержения, выбросы геотермальных источников, лесные пожары и т.д. К антропогенным можно отнести промышленность, все виды открытого горения, выбросы транспорта.

Согласно выше сказанному, в г. Барнауле были выделены 4 основных источника поступления бенз[а]пирена в ОС:

- автомобильный транспорт;
- частный сектор, отапливаемый тв. топливом;
- железнодорожный транспорт;
- ТЭЦ и котельные.

Логично предположить, что наибольшие концентрации Б[а]П будут находиться по направлению движения ветра – так как Б[а]П в атмосфере связан с тв. частицами, которые переносятся воздушными массами.

Поэтому была изучена роза ветров зимнего периода г. Барнаула за 2009 г. и определены приоритетные ветры. Ими оказались южные и юго-западные.

В соответствии с этим было выбрано 9 точек отбора проб снежного покрова по г. Барнаулу так, чтобы учесть все источники загрязнения и определить какой из них вносит наибольший вклад.

После отбора проб по методу конверта и соответствующей пробоподготовке определена концентрация Б[а]П методом ВЭЖХ на жидкостном хроматографе «Shimadzu HPLC-10A vp» в снежном покрове во всех 9 точках.

Таким образом, по проделанной работе можно сделать следующие выводы.

1) Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии в выбранных, в соответствии с преимущественными направлениями ветра точках, определены концентрации бенз[а]пирена в снежном покрове г. Барнаула.

2) Концентрации бенз[а]пирена в снежном покрове г. Барнаула превышают ПДК_в (в воде) в 3-57 раз, а ПДК_с (в воздухе) в 18-285 раз. Это позволяет говорить о значительном вкладе снежного покрова в загрязнение окружающей среды.

3) Наибольший вклад в загрязнение снежного покрова г. Барнаула бенз[а]пиреном вносит автомобильный и железнодорожный транспорт.

4) Выбросы частного сектора и малых котельных содержат бенз[а]пирен в концентрациях на порядок меньше, чем выбросы автотранспорта.

Синтез диэфиров на основе адипиновой кислоты

К.Ю. Пронин^{1,*}, Е.В. Балашова¹, М.Н. Курмаева¹

¹Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14

*E-mail: prokosty@mail.ru

Сложные эфиры адипиновой кислоты (АК) применяются в качестве пластификаторов поливинилхлорида (ПВХ) [1]. В связи с непрерывным ростом масштабов использования материалов на основе ПВХ происходит соответствующий рост производства и потребления пластификаторов. Водно-кислый сток (ВКС) производства капролактама содержит кислоты по составу: около 80 % адипиновой кислоты и остальное моно- и дикарбоновые кислоты. Использование кислот ВКС для синтеза пластификаторов, позволяют получать лишь низкосортный, окрашенный продукт [2]. В связи с этим, представляет интерес подбор селективных катализаторов синтеза пластификаторов на основе адипиновой кислоты ВКС.

Нами изучены в качестве катализаторов этерификации АК н-бутанолом сульфокатиониты (СК): КУ-2×8, КУ-2ФПП, Amberlyst 15 и КУ-23П. Проведено исследование влияния условий синтеза на выход и качественные показатели эфиров, селективность и конверсию реагентов. Приведена сравнительная оценка катализаторов. Показано, что при мольном соотношении АК : н-бутанол = 1 : 4 (Т = 353-373 К) и использовании СК, в условиях удаления реакционной воды можно достигнуть конверсии АК 95-99 %. Полученный продукт не имеет ярко выраженной окраски, характеризуется низким значением кислотного числа.

По результатам наших исследований оптимальными катализаторами являются формованный ионообменный катализатор КУ-2ФПП и Amberlyst 15.

Табл. 1. Выход и показатели качества пластификаторов на основе адипиновой кислоты: соотношение кислота : спирт = 1:4 на СК. (КЧ – кислотное число, ЭЧ – эфирное число, ЭЧ_{теорет.} = 433,5 мг КОН/г).

Катализатор	КЧ, мг КОН/г	ЭЧ, мг КОН/г	$\alpha_{\text{АК}}$, %	Содержание эфира* в продукте, %	n_D^{20}
КУ-2ФПП	0,53	430,0	99,2	98,9	1,4338
КУ-2×8	2,73	417,6	97,1	97,7	1,4318
КУ-23П	6,64	408,2	96,5	99,2	1,4352
Amberlyst 15	0,69	429,1	99,2	98,0	1,4330

*- результаты хроматографического анализа.

Литература

1. Барштейн Р.С., Кирилович В.И., Носовский Ю.Е. // Пластификаторы для полимеров. М.: Химия, 1982.-200 с.
2. Сумарченкова И. А. // Изучение методов переработки отходов производства капролактама. Дисс. ... канд. хим. наук. Самара. 2005.

Вхождение ионов титана в структуру синтетического и природного алмаза

М.И. Рахманова*, В.А. Надолинный, О.П. Юрьева

Институт неорганической химии СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3

*E-mail: Rakhmanova_m@mail.ru

Известно, что при синтезе кристаллов алмаза с пониженным содержанием азота в среду кристаллизации вносятся геттеры азота, в частности соединения титана. Изучение большого количества спектров фотолюминесценции (ФЛ) природного алмаза, в том числе извлеченных из эклогита, являющегося средой для образования и роста алмазов, показало, что все они имеют одинаковый тип свечения, обусловленный наличием систем S1 (БФЛ 503.4 и 510.7 нм) и 440.3 нм, электронно-колебательные переходы в которых относятся к классу запрещенных. Аналогами этих центров в ЭПР являются центры ОК1 и N3. Характерный ИК спектр этих образцов приведен на Рис. 1. В спектре выделяются пики 1050, 1140, 1240 и 1274 cm^{-1} в области проявления C-N колебаний, которые типичны для алмазов только с данным типом азотных дефектов.

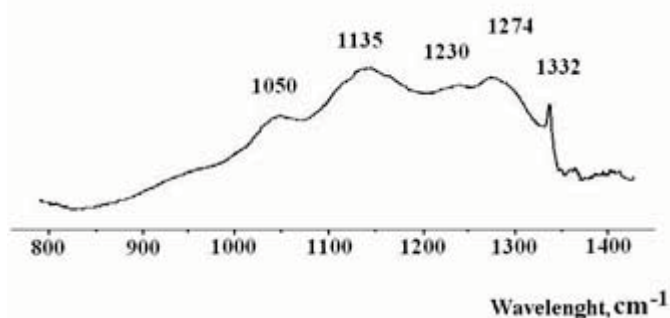


Рис.1. Типичный спектр ИК поглощения для кристаллов алмаза с системами S1 и 440.3 нм в фотолюминесценции, зарегистрированный на Фурье–спектрометре “Bruker JFS-66”, оснащенный микроскопом.

Рентгенофазовый анализ химического состава образца эклогита показал высокое содержание окиси титана. С учетом этих данных, а также данных анализа ЭПР спектров были предложены возможные модели образования центров S1/ОК1 и 440.3/ N3 с участием ионов титана. Для проверки этого предположения в работе предпринята попытка создать центры S1 и 440.3 нм в синтетических кристаллах алмаза. Кристаллы алмаза выращивались на беспрессовом аппарате типа разрезная сфера БАРС (ИГиМ СО РАН) в железо-никелевой среде с добавлением соединений титана в качестве геттера азота. Выращенные кристаллы алмаза подвергались НРНТ обработке при 1950°C и стабилизирующем давлении P=70 ГПа в течение 30 минут. В случае алмазов, синтезированных при малом содержании титана, он, как правило, образует соединения с азотом и остается в ростовой среде. Для серии кристаллов алмаза, выращенных с повышенным содержанием титана в ростовой среде, в спектрах ФЛ обнаружено появление системы 440.3 нм (см. Рис.2), что связано с возможным вхождением ионов титана в структуру центра. Система S1 нами не обнаружена из-за интенсивного никелевого центра 484 в этой области спектра.

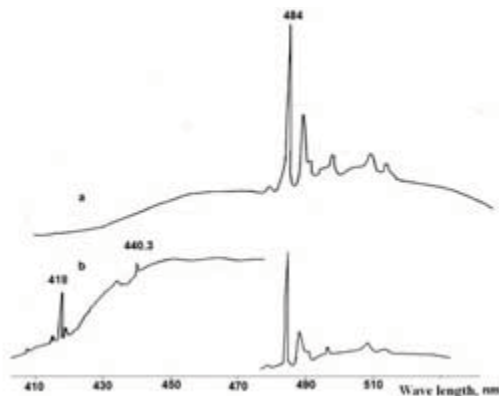


Рис.2. Спектр ФЛ кристалла 5-73-00/3: а) до и б) после отжига при $T=1950^{\circ}\text{C}$, $P=70$ ГПа, $t=30$ мин. Спектрометр ДФС-24, $\lambda_{\text{возб}} = 313$ нм, $T=80$ К.

Механизм вхождения в структуру алмаза ионов переходных металлов – никеля и кобальта- с образованием большого семейства центров хорошо изучен. Как и в случае Ni и Co, титан при росте кристалла, по-видимому, также замещает углерод, занимая тетраэдрическую позицию. Центр 440.3/ N3 имеет электронное состояние с спином $S=1/2$ и разрешенную сверхтонкую структуру от одного атома азота. Это позволило предложить модель центра, представленную на Рис. 3а. Что касается модели центра S1/OK1, то, исходя из данных анализа СТС спектра ЭПР этого центра, предполагается вхождение иона титана в положение двойной полувакансии с атомом азота в первой координационной сфере (Рис. 3б).



Рис.3. Модели центров:

- а) N3/440.3 nm – титан в замещенном положении с одним атомом азота; б) OK1/S1 – титан в структуре двойной полувакансии с одним атомом азота в первой координационной сфере.

Таким образом, в работе получены данные, подтверждающие, что при синтезе алмаза в Fe-Ni-C системе с использованием повышенного содержания соединений титана в качестве геттеров азота, ионы титана входят в структуру решетки с образованием центров 440.3/ N3 и S1/OK1. Полученные результаты имеют значение при рассмотрении вопросов, связанных с генезисом природного алмаза.

Разработка и совершенствование комбинированных процессов разделения и очистки лигносодержащих отходов таллового масла

П.Ю. Серезин, С.В. Соловьев, Б.Н. Бычков, Р.В. Кильдишов, Т.Ф. Овчинникова

Ярославский государственный технический университет, 150023, г. Ярославль, Московский пр-т, 88

E-mail: info@ystu.ru

В последнее десятилетие на кафедре химической технологии органических веществ Ярославского государственного технического университета совместно с ЗАО «АНТЕЙ» выполнены исследования, целью которых являлись:

- разработка и совершенствование экстракционных и комбинированных процессов выделения жирных кислот C_{18} и смоляных кислот, неомыляемых веществ из лигносодержащего отхода, от присутствующих лигнина и воды;
- экстракционная очистка сырого таллового масла и выделение жирных кислот, удовлетворяющих требованиям стандартов;
- экстракционная очистка лигносодержащего отхода и использование его в качестве сырья в процессах этерификации для получения потенциальных компонентов биодизельных топлив и углеводородного сырья для промышленности органического синтеза.

Разработаны основы технологии следующих процессов:

1. Экстракция масел смешанным экстрагентом, который может включать в себя метанол, этанол, дизельное топливо, прямогонный бензин, с усовершенствованной технологией регенерации селективных растворителей. Реализация процесса на опытной установке позволила снизить соотношение экстрагента к сырью, удельные энергозатраты, потери растворителей, повысить производительность установки и объем переработки ЛСО.

2. Комбинированный процесс выделения из фракции 62–105°C методом экстрактивной ректификации с последующей экстракцией ЛСО, частично попадающего в дистиллят, с использованием смеси: бутиловый спирт - ароматические углеводороды в соотношении 30:70 и 90:10 мас.% соответственно при различных температурах (20, 40, 60, 80°C) при суммарном объемном соотношении селективных растворителей к сырью (1,7 : 1).

3. Выделение воды из ЛСО при помощи катализата риформинга азеотропной ректификацией со спиртами нормального и изостроения, не требующими регенерации. Данный метод более селективен по сравнению с применяющейся в настоящее время простой ректификацией. Применение азеотропной ректификации позволит повысить выход и качество жирных и смоляных кислот и неомыляемых веществ.

4. Комбинированный процесс выделения лигнина из ЛСО экстракцией с последующей экстрактивно-азеотропной ректификацией экстракционной фазы с метанолом или этанолом при объемном соотношении спирта к сырью около 1:1. Получается компонент таллового масла, удовлетворяющий требованиям ГОСТ на этот продукт.

5. Экстракционная очистка фракции 62–105°C бутанолом в присутствии пентана в сочетании с азеотропной ректификацией.

6. Комбинированный метод экстракционной очистки 62–105°C фракции в присутствии пентана с последующей азеотропной ректификацией, после чего регенерируя полярные растворители, образующие азеотропные смеси с насыщенными углеводородами C_{18} – C_{20} экстракционной фазы. В результате практически полностью удаляются лигнин, полициклоарены, бензо- и дибензотиофены. При дальнейшей гидроочистке экстракта в мягких условиях от насыщенных сернистых соединений получается экологически чистое дизельное топливо.

7. Комбинированным методом экстракции н-бутанолом в присутствии пентана из фракции 200–320°C с последующей азеотропной ректификацией получены образцы таллового масла, которые удовлетворяют требованиям ГОСТ.

8. Экстракционная очистка любого вида ЛСО н-бутиловым спиртом в растворителе с получением экстракта, который после гидроочистки от насыщенных сернистых соединений может быть использован как компонент биодизельного топлива.

9. Экстракционная очистка ЛСО той же экстракционной системой с получением высококачественного сырья для процессов ХТОВ. Благодаря образованию азеотропа н-бутанола с водой, кипящего на 25°C ниже чистого н-бутанола снижается температура при регенерации и вероятность разложения экстрагента, коррозии оборудования, в то же время повышается селективность очистки от нежелательных компонентов.

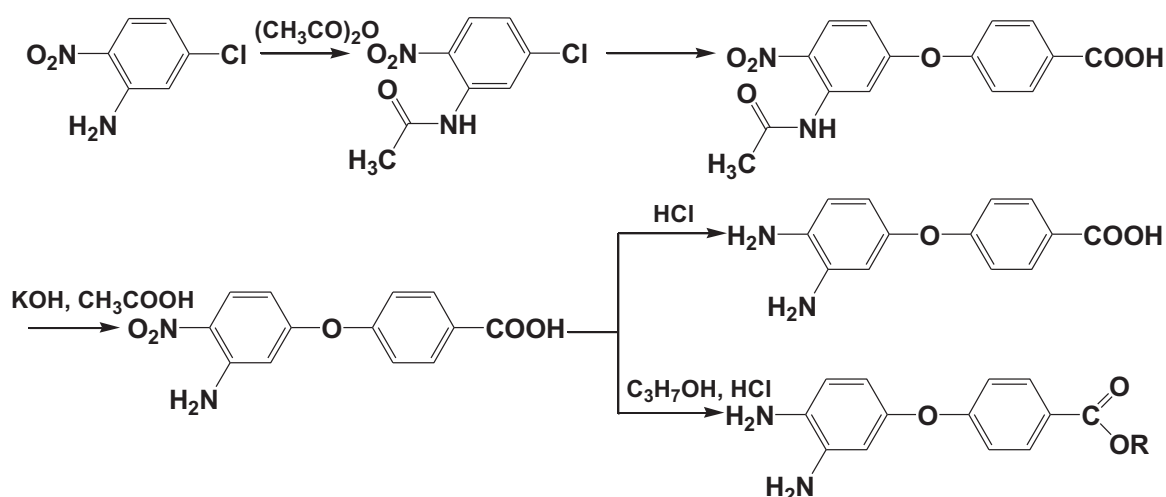
Синтез мономеров для протонпроводящих мембран на основе полибензимидазолов

Н.А. Сипягина, Р.С. Бегунов

Ярославский государственный университет имени П.Г. Демидова, 150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14

E-mail: dolmatin_89@mail.ru

В настоящее время высокомолекулярные соединения пользуются большой популярностью благодаря их повсеместному применению. Одной из наиболее бурно развивающихся областей их применения является производство полимерных мембран. Это связано, в частности, с созданием экологически безопасных технологий получения нового топлива. Создаются топливные элементы, в качестве основы которых предлагается использование протонпроводящих мембран, к которым предъявляются требования – это стойкость к агрессивным средам и высокая протонная проводимость. Считается, что наиболее перспективными являются полибензимидазолы (ПБИ), обладающие высокой устойчивостью к агрессивным средам. Протонная проводимость мембран достигается допированием ПБИ ортофосфорной кислотой. Следует отметить, что для высокой протонной проводимости ПБИ необходимы группы, повышающие их основность, что позволяет вводить большее количество допагента. Поэтому, были проведены исследования, позволившие синтезировать мономеры для ПБИ, содержащие феноксифрагмент. Наличие данного фрагмента должно повышать основность получаемого полимерного материала.



где R= CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7

Синтез осуществлялся в соответствии со схемой, включающей ацетилирование 5-хлор-2-нитроанилина, взаимодействие его с *p*-оксибензойной кислотой, снятие ацетильной защиты и восстановление полученной кислоты хлоридом олова (2). Причем, варьируя условия процесса восстановления можно получить как 4-(3,4-диаминофенокси)бензойную кислоту (36 % HCl, $t=100^\circ\text{C}$), так и ее сложные эфиры (алифатический спирт, 36 % HCl, кипячение), которые являются более перспективными с точки зрения реакционной способности – мономерами.

Отличие предложенной методологии синтеза от известных способов получения аналогичных соединений заключается в меньшем количестве стадий, отсутствии побочных продуктов и в более мягких условиях проведения процесса. Уменьшение количества стадий достигается в результате использования в качестве исходной структуры 5-хлор-2-нитроанилина вместо традиционно применяемого 4-хлорнитробензола, что позволяет избежать нежелательную стадию нитрования.

5-Хлор-2-нитроанилин ранее не находил применения в качестве исходной структуры для синтеза тетрааминов ввиду присутствия аминогруппы. Наличие аминогруппы в исходном

субстрате снижает подвижность хлора в реакции ароматического нуклеофильного замещения. Поэтому процесс обычно, проводят длительное время при высоких температурах 140-156°C и зачастую, используя катализатор CuCl_2 . Все это приводит к уменьшению выхода и ухудшению качества конечного продукта. Для снижения дезактивирующего влияния аминогруппы в реакции ароматического нуклеофильного замещения было проведено ацилирование исходного аминсубстрата, что позволило значительно уменьшить время с 14 до 8 часов и температуру процесса с 156 до 100°C.

Таким образом, 4-(3,4-диаминофенокс)бензойная кислота, особенно ее эфиры, являются наиболее перспективными для синтеза полибензимидазолов благодаря тому, что не требуют дополнительного сомономера. Синтез полибензимидазолов – высокотермостабильных синтетических материалов, которые могут использоваться при производстве полимерных протонпроводящих мембран. Высокое сродство к сильным кислотам может служить основанием для их применения в топливных элементах с твердополимерным электролитом, в которых они подвергаются длительной эксплуатации при высоких температурах в присутствии окислителей и других агрессивных реагентов.

Применение методов математического моделирования при оптимизации процесса компаундирования товарных бензинов

Ю.А. Смышляева, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов

Томский политехнический университет, 634050 г. Томск, проспект Ленина, 30

E-mail: julep@sibmail.com

Компаундирование является рациональным способом приготовления товарных бензинов, так как позволяет:

- наиболее полно использовать все бензиновые фракции, имеющиеся на заводе;
- получать продукцию, отвечающую требованиям ГОСТ по всем показателям;
- проводить оценку целесообразности выпуска продукции с учетом ее себестоимости и маркетинговых характеристик.

Основная цель оптимизации данного процесса сводится к разработке оптимальной рецептуры смешения компонентов, направляемых на узел смешения для получения товарного бензина требуемой марки, а также прогнозирование октанового числа бензинов на выходе. Принципиальное сокращение временных и денежных затрат на компаундирование и повышение эффективности этой стадии становятся возможными при использовании метода математического моделирования, реализованного в виде компьютерной системы и заложенного в основу системы автоматизации.

В процесс приготовления товарного бензина вовлекается большое число компонентов, каждый из которых имеет индивидуальный углеводородный состав, совокупность физико-химических свойств. Рецепт приготовления бензина основывается на показателях качества имеющихся компонентов и задании заводу на выпуск отдельных марок бензина.

Оптимизация же процесса компаундирования затрудняется отклонением от аддитивности ряда этих свойств (энтальпийные и энтропийные свойства, испаряемость, детонационная стойкость), а также постоянно меняющимся составом сырья.

Недостаточное совпадение рассчитанных и экспериментальных значений октановых чисел можно объяснить межмолекулярными силами взаимодействия углеводородов. Энергия связи между двумя молекулами, в свою очередь, зависит от вида и природы молекул, связанных друг с другом.

Для углеводородов бензиновой фракции характерно неравномерное распределение электрических зарядов в молекуле. В одной части молекулы могут преобладать положительные заряды, а в другой отрицательные. Дипольный момент является численным выражением поляризации молекул. При этом можно учитывать тот факт, что наличие диполя у молекулы приводит к тому, что определенные взаимные расположения одной молекулы

относительно другой являются более устойчивыми, по сравнению с остальными. Анализ углеводородного состава бензинов показал, что наибольшей полярностью обладают ароматические, олефиновые углеводороды и углеводороды с разветвленной структурой

На основе экспериментальных данных была выявлена зависимость отклонения октановых чисел смешения от концентрации углеводородов, наиболее склонных к межмолекулярному взаимодействию:

$$B = \alpha \sum_i C_i \cdot D^n$$

где C_i – концентрация углеводородов в смеси, α и n – кинетические коэффициенты, определяющие зависимость интенсивности межмолекулярных взаимодействий от дипольного момента D . Отличие данной зависимости заключается в том, что коэффициенты α и n определяются индивидуально для каждого углеводорода и соответственно, не требуется их пересчет при изменении состава сырья или углеводородного состава компонентов компаундирования, что делает модель чувствительной к изменениям состава сырья.

С помощью программы Gaussian был произведен расчет дипольных моментов молекул углеводородов, входящих в состав товарного бензина. В ходе проведенного анализа было выявлено, что в группах алканы и алкены с увеличением числа атомов углерода в линейной молекуле углеводородов дипольный момент возрастает. Дипольный момент равен нулю, если молекула симметрична относительно инверсионной оси симметрии. Рассчитав средние значения дипольного момента в группах, выявили, что по увеличению дипольного момента группы расположились следующим образом: циклоалканы – алканы – ароматические углеводороды – алкены. Рассчитанные значения дипольных моментов будут заложены в базу данных программы по расчету октановых чисел.

Разработанная модель процесса компаундирования, учитывающая неаддитивность детонационной стойкости, позволяет проводить расчет октановых чисел бензинов, погрешность расчетов не превышает одного пункта, что соответствует требованиям ГОСТ 511-82 о воспроизводимости результатов определения октанового числа по моторному методу.

Получение водорода селективным каталитическим пиролизом легких углеводородов на биметаллических Ni-содержащих катализаторах

Е.А. Соловьев, В.В. Ласуков, Г.Г. Кувшинов

Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, пр-т К. Маркса, 20

E-mail: easoloviov@mail.ru

На сегодняшний день основным способом получения водорода является паровая конверсия метана (природного газа). Главными недостатками этого процесса являются его относительная сложность, выбросы больших количеств CO_2 в атмосферу, а также наличие в получаемом водороде примесей оксидов углерода, что предъявляет дополнительные требования к его очистке, особенно при использовании в твердополимерных топливных элементах (ТПТЭ). Этот способ получения водорода оказывается неприемлемым для создания автономных энергоустановок на основе ТПТЭ, когда сложные методы очистки и утилизации CO_2 приводят к существенному увеличению капитальных и эксплуатационных расходов, что существенно повышает себестоимость водорода. Одним из путей решения проблемы повышения экологической эффективности и снижения себестоимости производства водорода является разработка технологии, которая в принципе исключает возможность образования оксидов углерода. В настоящее время большое внимание уделяется альтернативному способу получения водорода и ценного нановолокнистого

углерода (НВУ) путем пиролиза газообразных углеводородов (преимущественно метана) на катализаторах, содержащих металлы VIII группы. Экономическая эффективность данной технологии обусловлена перспективами использования НВУ, обладающего уникальными физико-химическими свойствами. Наиболее эффективно этот процесс реализуется при использовании Ni-содержащих катализаторов в диапазоне температур 400–700°C. При этом газообразными продуктами реакции являются водород и метан. Однако термодинамические ограничения обуславливают низкое отношение $H_2:CH_4$ в продуктах реакции при данных условиях. Для получения высоких отношений $H_2:CH_4$ процесс необходимо проводить при более высоких температурах, либо отделять метан от водорода, что является достаточно сложной технической проблемой. Увеличение температуры процесса выше 700°C приводит к быстрой дезактивации катализатора вследствие зауглероживания его активной поверхности.

В данной работе представлены результаты исследований нового способа получения водорода и НВУ на основе процесса селективного каталитического пиролиза газообразных углеводородов тяжелее метана (C_2-C_4), обеспечивающего высокие отношения $H_2:CH_4$ в продуктах реакции и тем самым позволяющий исключить проблему разделения метан-водородных смесей. Техническая простота каталитического пиролиза углеводородов, возможность получения наряду с водородом НВУ, низкое содержание метана и полное отсутствие оксидов углерода в продуктах реакции позволяют рассматривать этот процесс как основу высокоэффективной нетрадиционной технологии получения водорода.

Эксперименты проводились проточных лабораторных реакторах с виброожиженным слоем катализатора в диапазоне температур 400-700°C при атмосферном давлении. В качестве исходных углеводородов использовались пропан, бутан и этилен, а также пропан-бутановая смесь (СПБТ по ГОСТ 20448-90). В качестве катализаторов использовались биметаллические системы на основе Ni, содержащие в качестве второго металла Cu, Mo, Fe, Cr в различных сочетаниях.

Проведенные исследования показали возможность реализации селективного в отношении водорода процесса разложения углеводородов в присутствии биметаллических Ni-содержащих катализаторов, обеспечивающих высокие отношения $H_2:CH_4$ в продуктах реакции в течение длительного времени. Установлено, что с увеличением содержания второго металла в катализаторе концентрация водорода в продуктах реакции и отношение $H_2:CH_4$ повышаются. Кроме того увеличивается время жизни катализатора. Так, например, в процессе пиролизе пропана на катализаторе 50Ni-40Cu/SiO₂ при 600°C максимальная концентрация водорода в продуктах достигает 60 об.%. При этом отношение $H_2:CH_4$ составляет не менее 12 в течение 20 часов. При пиролизе технической смеси пропана и бутана на катализаторе 50Ni-40Cu при 550°C концентрация водорода составляет не менее 27 об.% в течение порядка 20 ч. Метан при этом практически не образуется и отношение $H_2:CH_4$ изменяется от 72 до 303. Удаление остаточного пропана и других углеводородов тяжелее метана из продуктов реакции известными методами обеспечивает получение метан-водородной смеси с содержанием водорода не менее 99 об.% в течение не менее, чем 20 ч. Высокое содержание водорода и полное отсутствие оксидов углерода позволяет использовать данную смесь как топливо для ТПТЭ без дополнительной переработки.

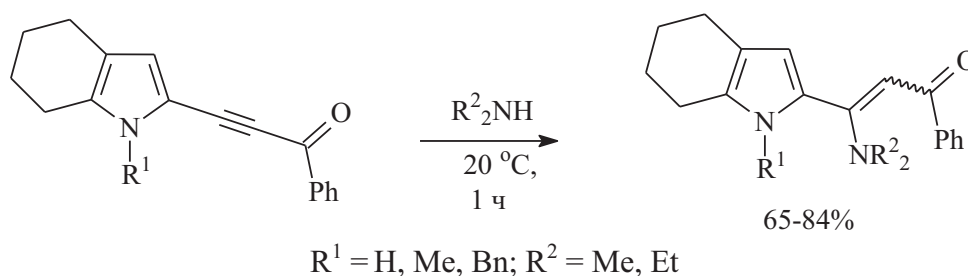
Нуклеофильное присоединение вторичных аминов к 2-этинил-4,5,6,7-тетрагидроиндолам

Д.Н. Томилин, Л.Н. Собенина*, О.В. Петрова, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов

Иркутский Институт Химии им. Фаворского СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

*E-mail: sobenina@irioc.irk.ru

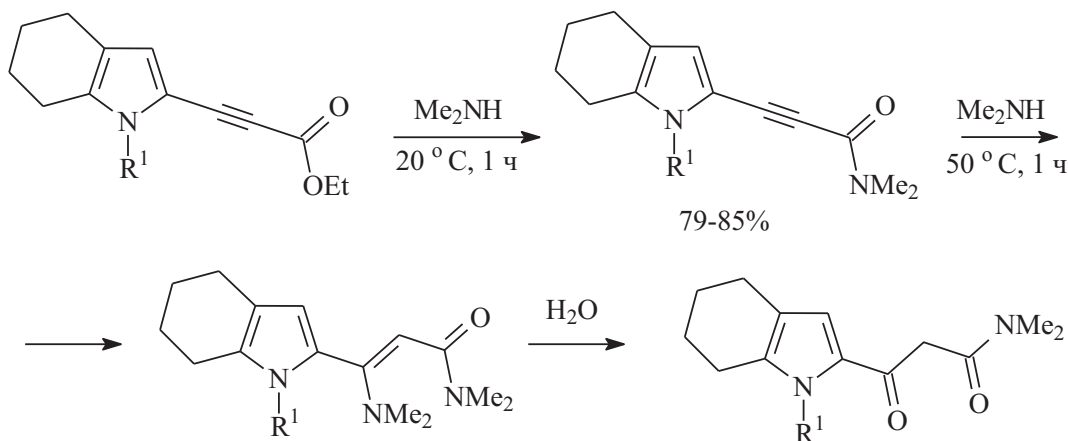
Разработан метод синтеза β -енаминов с 4,5,6,7-тетрагидроиндольными фрагментами - универсальных синтетических интермедиатов, объединяющих в своей молекуле амбидентную нуклеофильность енаминов с амбидентной электрофильностью енонов. Метод основан на нуклеофильном присоединении диметил- и диэтиламинов к тройной связи 2-бензоилэтинил-4,5,6,7-тетрагидроиндолов, ставших легко доступными благодаря открытию реакции кросс-сочетания пирролов с галогенацетиленами на активных поверхностях [1].



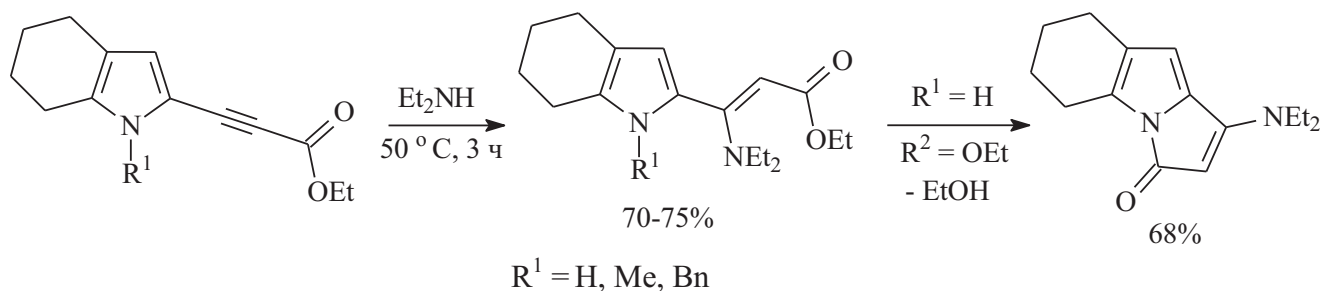
Наличие в синтезированных β -енаминах электронодонорной и электроноакцепторной групп, разделенных двойной связью, легко передающей взаимное влияние функций, придает им ряд специфических особенностей, которые делают эти соединения удобными моделями для изучения фундаментальных проблем реакционной способности, теории химической связи и электронного переноса в сопряженных гетероатомных системах.

В отличие от 2-бензоилэтинил-4,5,6,7-тетрагидроиндолов 3-(4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-ил)пропиноаты реагируют с диметиламином при комнатной температуре (1 ч) с исключительным образованием 3-(4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-ил)пропиоламидов - перспективных (благодаря наличию способной к различным превращениям ацетиленовой функции) интермедиатов в синтезе гетероциклических соединений.

При нагревании (50°C) единственными продуктами реакции 3-(4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-ил)пропиноатов с диметиламином являются соответствующие 3-оксо-3-(4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-ил)пропаноаты, образующиеся в результате гидролиза аддуктов диметиламина и 3-(4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-ил)пропиоламидов.



Нуклеофильное присоединение к 3-(4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-ил)пропиноатам диэтиламина приводит к стереоселективному образованию аддуктов по тройной связи. В случае $R^1 = H$ реакция сопровождается внутримолекулярной циклизацией в соответствующий пирролизин-3-он.



Синтезированные соединения, благодаря возможности их ароматизации, перспективны для получения функциональных соединений индольного ряда, структурно родственных триптофану, триптамину, серотонину, мелатонину.

Литература

1. Trofimov B.A., Stepanova Z.V., Sobenina L.N., Mikhaleva A.I., Ushakov I.A. *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 6513.

Формирование катализаторов Ag/Al₂O₃/Стеклоткань и Ag/SiO₂/Стеклоткань, приготовленных методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ)

Ю.С. Фокина¹, П.Г. Цырульников^{1,*}, М.Р. Шарафутдинов², А.И. Низовский³

¹Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г.Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

*E-mail: tsyr@ihcp.oscsbras.ru

Для изучения формирования катализаторов непосредственно при ПСТ был использован метод рентгенофазового анализа *in situ* с синхротронным излучением (РФА СИ) с временным разрешением [1]. К сожалению, непосредственное применение РФА СИ *in situ* при ПСТ катализаторов не всегда возможно. Поэтому нами была разработана методика определения фазовых превращений при ПСТ, основанная на быстром закаливании фронта с последующим сканированием области фронта при перемещении образца. Цель данной работы – исследовать методом РФА СИ формирование серебряных катализаторов на модифицированных стеклотканях (МСТ), полученных методом ПСТ, и определить их каталитические свойства.

В качестве носителя использовали кремнезёмную стеклоткань ажурного плетения без специальных добавок, модифицированную 10 % от массы носителя оксидами γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃ или SiO₂. Активный компонент (Ag) наносили из раствора [Ag(NH₃)₂]NO₃, промотор Ag (Cs₂O) – из CsNO₃, D-глюкозу (Г) использовали в качестве топливной добавки. Образцы готовили методом ПСТ, при этом фронт беспламенного горения перемещался со скоростью 3–5 см/мин, а его температура составила 500–600°C. Реакцию гасили за счёт контакта с холодной металлической поверхностью. Фазовый состав образцов был исследован на станции «Дифракционное кино» канала 5б накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра СИ. Размер пучка составлял 300 x 200 мкм. Регистрация дифрактограмм осуществлялась

двухкоординатным детектором MarCCD, что позволило существенно повысить качество полученных данных при высокой локальности области сканирования.

Приготовленные образцы испытывали в реакции окисления CO. Её проводили в проточном реакторе при следующих условиях: состав исходной смеси (1 % CO + 10 % воздуха) в гелии, время контакта варьировали в пределах 0.4 -1.0 с, для наиболее активных катализаторов время контакта было 0.03-0.07, интервал температур 100 – 350°C, анализ - хроматографический. Активность образцов приведена для 220°C и Стек. = 0.5 % CO.

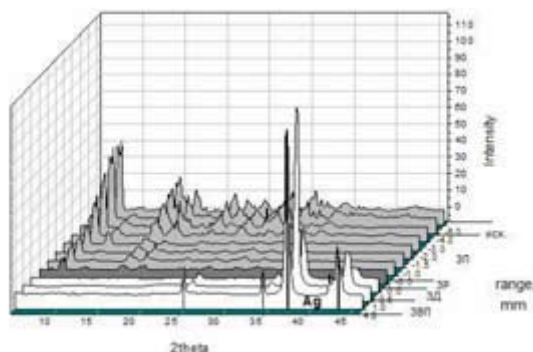


Рис.1. Последовательность дифрактограмм для образца 3 при его перемещении под пучком.

На рис.1 представлена последовательность дифрактограмм, соответствующая следующим областям фронта: зона прогрева (ЗП), зона реакции (ЗР), зона догорания (ЗД) и зона вторичных процессов (ЗВП). Полученные результаты позволили определить протяжённость ЗД и ЗВП. Фазовый состав продуктов в ЗП и ЗР идентифицировать не удалось, однако для образцов 2 и 3 они близки, что может свидетельствовать об идентичности промежуточных соединений. Все полученные результаты приведены в табл. 1.

Табл. 1. Состав, параметры синтеза, фазовый состав и каталитические свойства образцов.

Образец	Состав образцов на МСТ				Параметры ПСТ		Дифракционное кино			Окисление CO		
	Модиф. добавка (предшест.)	S _{БЭГ} , м ² /г	Ag, % масс.	Ag:Г	T фронта, °C	V фронта, см/мин	L _{ЗД} , мм	L _{ЗВП} , мм	D _{ОКР Ag} в ЗВП, Å	Активность, T _{50%} , °C	E _{актив.} , кДж/моль	Активность, млСО/(г _{Ag} ·мин)
1	SiO ₂ (золь)	22	43	1:0.2	500	4.0	2.5	1.5	48-56	225	27.8	12.6
2	γ-Al ₂ O ₃	11	25	1:0.4	523	3.1	1.5	2.0	65-73	158	8.5	70.2
3	α-Al ₂ O ₃	2	7	1:3.3	602	3.5	1.0	3.0	50-57	210	7.5	53.8

Таким образом, разработана методика определения фазовых превращений при ПСТ, основанная на быстром закаливании фронта, и исследовании фазового состава с помощью РФА СИ. В ходе работы были установлены протяжённость ЗД и ЗВП, а также изменение размера ОКР для частиц Ag в ЗВП. Как показано, максимальную активность проявил образец, модифицированный γ-Al₂O₃, в котором частицы Ag характеризуются наибольшим размером ОКР.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты 08-03-00335 а и 10-03-00451 а).

Литература

1. Цырульников П.Г. / Материалы всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком «Сигма»: Исследования, инновации, технологии» // г. Омск, 19-23 мая 2008 г., с. 30.

Оценка кинетических параметров двух Pt-катализаторов дегидрирования

Е.В. Францина*, Ю.И. Афанасьева, Е.А. Максимова

Томский политехнический университет, 634050 г. Томск, проспект Ленина, 30

*E-mail: evf86@sibmail.com

В настоящее время в нефтехимической промышленности широко распространены процессы дегидрирования, с их помощью получают такие важные продукты как ацетальдегид из этанола, ацетон из изопропанола, стирол из этилбензола и т. д.

В промышленности стадия дегидрирования n-парафинов C₉-C₁₄ на Pt-катализаторах является ключевой в производстве синтетических моющих средств, реализованном на ООО «Кинеш». В разное время на установке эксплуатировались Pt-катализаторы различных марок. Целью данной работы явилось сравнительная оценка кинетических параметров двух Pt-катализаторов дегидрирования КД-1 и КД-2 (КД-условное обозначение).

На основании имеющихся представлений о механизме дегидрирования [1] была составлена предположительная схема данного процесса. С использованием программных пакетов HyperChem 8.0 и Gaussian 98 (основанных на методе квантово-химического моделирования [2]) был проведен термодинамический анализ реакций при условиях процесса (753 К, 2 атм) и по изобарно-изотермическому показателю ΔG рассчитана вероятность их протекания. Так как большинство рассматриваемых реакций с термодинамической точки зрения осуществимы. С учетом формализации основных стадий процесса на Pt-катализаторе была выбрана схема превращений веществ, изображенная на рис. 1.

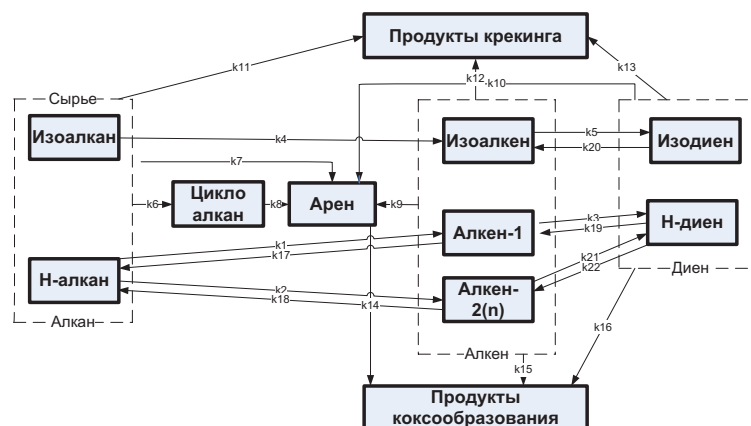


Рис. 1. Схема химических превращений в процессе дегидрирования.

На основании приведенной схемы превращения веществ (рис. 1) была разработана кинетическая модель процесса и следующим этапом стало решение обратной кинетической задачи, а именно, определение констант скоростей и энергий активаций для Pt-катализатора марки КД-1 и КД-2 для всех реакций с участием углеводородов C₉-C₁₄. Для проверки полученной модели (с использованием подобранных значений констант скоростей и энергий активаций для всех реакций) на адекватность расчетные показатели выходного потока сравнивались с аналогичными экспериментальными показателями, соответствующими началу производственного цикла катализатора, когда дезактивация коксом минимальна.

Погрешность расчета концентраций основных компонентов процесса (алканов, алкенов, алкадиенов) не превышает 5 % для катализатора марки КД-1 (табл. 1) и 2 % для катализатора марки КД-2 (табл. 2), что подтверждает высокую точность определения кинетических параметров модели процесса.

Табл. 1. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений концентраций продуктов процесса дегидрирования для катализатора КД-1.

Компонент	Концентрация компонентов, масс. %		Погрешность расчета, %
	Эксперимент	Расчет	
Алкан	86,73	86,84	0,12
Алкен	9,49	9,37	1,27
Алкадиен	0,46	0,47	2,91
Изоалкан	2,71	2,71	0,07
Изоалкен	0,30	0,31	4,22
Изоалкадиен	0,01	0,02	7,76
Арен	0,29	0,29	2,92
Продукты коксообразования	0	$2,13 \cdot 10^{-10}$	0
Продукты крекинга	4,61	4,00	13,23
Водород	95,39	95,99	0,64

Табл. 2. Сравнение рассчитанных и экспериментальных значений концентраций продуктов процесса дегидрирования для катализатора КД-2.

Компонент	Концентрация компонентов, масс. %		Погрешность расчета, %
	Эксперимент	Расчет	
Алкан	85,98	85,98	0,00
Алкен	9,04	9,18	1,55
Алкадиен	0,87	0,86	0,01
Изоалкан	3,42	3,38	0,94
Изоалкен	0,36	0,34	3,91
Изоалкадиен	0,03	0,02	7,33
Арен	0,29	0,26	7,69
Продукты коксообразования	$3,92 \cdot 10^{-8}$	$9,14 \cdot 10^{-8}$	0,00
Продукты крекинга	6,5	5,8	10,77
Водород	93,5	96,74	3,46

Таким образом, проверка на адекватность составленной формализованной схемы превращений показала достаточно хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных, что позволяет использовать ее для описания процесса.

Литература

1. Скарченко В.К. Дегидрирование углеводородов / В.К. Скарченко; Академия наук Украинской ССР, Институт газа; под ред. К.Е. Махорина. – Киев: Наумова думка, 1981ю – 328 с.
2. Полещук О.Х., Кижнер Д.М. Химические исследования методами расчета электронной структуры молекул. – Томск: Изд-во ТПУ, 2006. – 146 с.

Несульфидированные катализаторы гидрооблагораживания бионефти

С.А. Хромова*, В.А. Яковлев

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

*E-mail: khromova@catalysis.ru

Компоненты древесины представляют собой весьма ценное химическое сырье, из которого можно получить не только продукты нефтехимического синтеза, но и уникальные соединения, например, биологически активные вещества. Перспективной областью использования древесного сырья является производство синтетических топлив. В странах с

большими ресурсами растительной биомассы уже сейчас осуществляется опытно-промышленная реализация некоторых процессов термохимической и микробиологической переработки биомассы в спирты, жидкие и газообразные топлива.

Одним из наиболее перспективных подходов к переработке древесины является пиролиз, использование ее позволяет получать из биомассы топливо: горючий газ, уголь, жидкое топливо и сырьевые продукты для химической промышленности. В процессе быстрого пиролиза основным продуктом является жидкость (бионефть), которая после дальнейшей обработки может быть использована в качестве топлива. Особенный интерес может представлять ее переработка совместно с нефтью на стандартном нефтеперерабатывающем оборудовании. Однако, для этого необходимо предварительное облагораживание бионефти для того, чтобы снизить высокое содержание кислорода, который обуславливает низкие эксплуатационные характеристики бионефти. Процесс каталитической гидродеоксигенации позволяет удалять кислород из бионефти в виде воды. Этот процесс имеет много общего с такими промышленными методами гидрооблагораживания нефти, как гидрообессеривание и очистка нефти от соединений азота. Наиболее распространенными катализаторами гидродеоксигенации являются сульфидированные $\text{Co} - \text{Mo}$ и $\text{Ni} - \text{Mo}$, нанесенные на оксид алюминия. В их присутствии процесс деоксигенации кислородсодержащих соединений протекает с меньшей скоростью, чем гидродесульфидирование сераорганических соединений, имеющих подобную структуру. Главная причина этого – восстановление Co - или Ni -содержащих активных центров катализаторов до металлического состояния, что приводит к закоксуыванию и дезактивации катализатора. Также используются для гидродеоксигенации и катализаторы на основе благородных металлов. Эти системы лишены недостатков катализаторов гидрообессеривания нефтепродуктов, однако из-за высокой стоимости активных компонентов не представляются перспективными для использования в данном процессе. Поэтому чрезвычайно важным направлением для процесса гидродеоксигенации в настоящий момент является разработка новых нессульфидированных катализаторов на основе более дешевых переходных металлов.

Целью данной работы являлась разработка и тестирование нессульфидированных никельсодержащих катализаторов для данного процесса, а также изучение их свойств. Тестирование катализаторов проводилось как с модельными соединениями, так и с реальной бионефтью (VTT, Финляндия). Реакция с модельными соединениями бионефти – анизолом и этилкапратом проводилась при температуре 300°C и давлении водорода 5 атм в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора. Гидродеоксигенация бионефти проводилась в автоклаве при давлении водорода 200 атм. и температуре 300°C . Было исследовано влияние добавок меди и состава катализатора на распределение продуктов превращения анизолола и соотношения H / C и O / C в продуктах гидродеоксигенации бионефти. Результаты сравнения с промышленными катализаторами (для сравнения использовались следующие критерии: активность, вязкость продуктов реакции, склонность к зауглероживанию и цена) показали, что разработанные нессульфидированные никельсодержащие катализаторы являются весьма перспективными для использования в процессе гидродеоксигенации бионефти и представляют интерес для дальнейшего исследования.

Работа поддержана проектом BIOCUOP 518312 (FP6).

Оптимизации реакторного оборудования и условий промышленной эксплуатации процесса изомеризации пентан-гексановой фракции

Н.В. Чеканцев, Е.М. Литвак, Э.Д. Иванчина, М.М. Ясюкевич, Е.О. Горда

Томский политехнический университет, 634050 г. Томск, проспект Ленина, 30

E-mail: domik86nik@mail.ru

Изомеризация пентан - гексановой фракции прямогонных бензинов - сложный многокомпонентный нефтехимический процесс, на протекание и результат которого много факторов влияет не однозначно. В отечественной нефтеперерабатывающей промышленности широкое распространение этот процесс получил в связи с переходом на более жесткие нормы выпуска нефтепродуктов. Внедрение реакторного оборудования установок изомеризации ведется по двум направлениям: создание нового производства, либо реконструкция установок риформинга бензинов. В связи с этим возникает сложная проблема выбора из многообразия реакторных схем (число реакторов, последовательное или параллельное соединение разомкнутых или замкнутых реакторных схем) и катализаторов оптимальных для данного завода.

Наиболее эффективно решить эту сложную многофакторную задачу возможно методом математического моделирования. Литературный поиск показал, что созданные до настоящего времени российские и зарубежные системы моделирования процессов химической технологии не позволяют с требуемой точностью решать задачи оптимизации и прогнозирования реакторных процессов. Для повышения эффективности промышленных каталитических процессов газонефтепереработки с целью их реконструкции необходимо учитывать реакционную способность углеводородов перерабатываемого сырья и активность катализатора.

Для создания модели процесса изомеризации использован системный подход, сущность которого заключается в том, вся информация, полученная на лабораторных, полупромышленных и промышленных установках о взаимосвязанных физико-химических явлениях, протекающих в процессах и аппаратах, накапливается в базе данных и базе знаний для разработки полной математической модели промышленного процесса. При этом описываемый процесс разбивается на множество элементарных стадий, для каждой из которых разрабатывается математическая модель.

Разработанная компьютерная моделирующая система (КМС) позволяет выполнять расчеты по выбору оптимальной технологической схемы процесса изомеризации. Существуют различные способы реконструкции действующих установок, например включение в технологическую схему рецикла по нормальному пентану или предварительной деизопентанизации сырьевого потока.

Исследования, проведенные в работе, показали, н-пентан является одним из основных компонентов сырья процесса изомеризации. Его содержание может достигать 35 % (мас.). Однако в однопроводной схеме, использующейся на установке Л-35-11/300, глубина превращения н-пентана невелика и в среднем не превышает 60–65 %.

В этом случае изомеризат может содержать до 15 мас.% непревратившегося н-пентана. В связи с чем, в работе проведены расчеты на модели технологической схемы процесса изомеризации с рециркуляцией непрореагировавшего н-пентана с учетом влияния состава перерабатываемого сырья и технологических условий процесса изомеризации по датам отбора проб (Табл. 1.).

Табл. 1. Расчеты на модели технологической схемы процесса изомеризации с рециркуляцией непрореагировавшего н-пентана.

Дата отбора проб	Концентрация непрореагировавшего н-пентана, % мас.	Октановое число по исследовательскому методу		
		Без рецикла	С рециклом	Прирост
22.08.2007	13.3	81.3	84.9	3.6
05.09.2007	14.6	81.8	85.3	3.5
19.09.2007	13.4	81.7	84.8	3.1
03.10.2007	13.9	81.2	84.6	3.4
12.12.2007	14.5	81.6	84.6	3.0
26.12.2007	14.3	81.3	84.3	2.9

Показано (Табл. 1), что в зависимости от технологических режимов и углеводородного состава перерабатываемого сырья такая технологическая схема позволит увеличить октановое число изомеризата в среднем на 2,9–3,5 пункта.

Дальнейшие расчеты показали, что высокое содержание изопентана в поступающем сырье (до 16 мас.%) для целого ряда месторождений нефти снижает степень превращения сырья продукт. При этом более эффективной становится технологическая схема процесса, которая включает стадию деизопентанизации.

Табл. 2. Расчеты на модели процесса изомеризации с предварительной деизопентанизацией сырья.

Дата	Октановое число по исследовательскому методу			
	сырье	продукт (без деизопентанизации)	продукт	Прирост
09.01.2008	68.3	83,2	86,1	2,9
05.02.2008	68.3	81,1	84,3	3,1
11.03.2008	64.2	77,0	78,4	1,3
25.03.2008	66.0	79,0	80,4	1,4
01.04.2008	66.1	78,8	80,6	1,8
24.04.2008	67.5	83,0	85,2	2,2

Как видно из полученных данных (Табл. 2), использование схемы с предварительной деизопентанизацией позволяет повысить ОЧ в среднем на 2,2 пункта. Это связано со смещением равновесия $n-C_5 \leftrightarrow i-C_5$ в сторону образования $i-C_5$.

Фторсодержащий ацилирующий реагент на основе тиолактона гомоцистеина для модификации белков

А.С. Чубаров^{1,3,*}, М.М. Шакиров⁴, А.В. Максимов⁴, В.Е. Платонов⁴, И.В. Коптюг³,
Д.Г. Кнорре¹, Т.С. Годовикова^{1,2}

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

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 8

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

⁴Новосибирский институт органической химии СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 9

*E-mail chubarovalesha@mail.ru

Среди методов диагностики опухолевых образований на ранней стадии заболевания перспективным является метод многоядерной магнитно-резонансной томографии (МРТ). Неоспоримым достоинством данного метода является его полная безвредность и неинвазивный характер, а также возможность целенаправленного манипулирования

контрастом получаемого изображения. В настоящее время использование контраста на основе времен релаксации позволяет получать отдельные объемные МРТ-изображения воды и биополимеров, дифференцировать здоровые и пораженные ткани в живом организме. К сожалению, область применения МРТ в молекулярной диагностике до сих пор ограничена из-за низкой чувствительности этого метода по сравнению с радиоактивными подходами. Так как содержание фтора в живых организмах крайне низкое, в направлении разработки препаратов нового типа, отображающих месторасположение популяции раковых клеток в организме за счет образования белково-нуклеиновых комплексов с РНК, экспрессирующимися в трансформированных клетках, перспективно использование ^{19}F -меченых белков.

Для проведения исследований белково-нуклеиновых комплексов в составе организма с привлечением метода МРТ (регистрация изображения по сигналу ЯМР ^{19}F) в настоящей работе был разработан метод введения ^{19}F -метки в белок. Мечение белка осуществляли путем его *N*-гомоцистеинилирования с использованием ^{19}F -производного тиолактона гомоцистеина (**I**) (рис. 1).

Введение остатка перфтортолуола в аминокислоту проводили в диметилсульфоксиде при комнатной температуре, используя четырёхкратный избыток тиолактона гомоцистеина. Спустя 5 ч, продукт реакции осаждали путем добавления воды, осадок собирали центрифугированием, промывали водой, сушили. Выход продукта 95%. Структура ^{19}F -производного тиолактона гомоцистеина (**I**) подтверждена данными ЯМР ^1H , ^{19}F спектроскопии (AV-300, “Bruker”, DMSO- d_6).

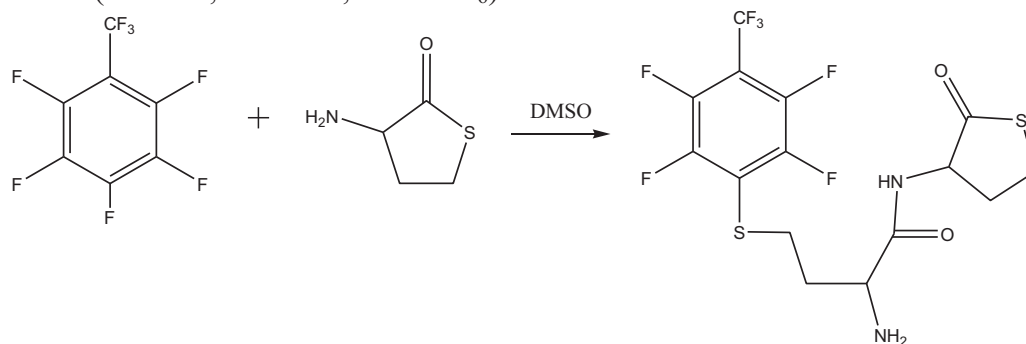


Рис. 1. Схема синтеза соединения (**I**).

Ацилирующую способность бифункционального реагента (**I**) исследовали на примере взаимодействия его с человеческим сывороточным альбумином (HSA) (15 мМ KH_2PO_4 , pH 7,4, 145 мМ NaCl, 37 °C). Аналогичный раствор HSA выдерживали в тех же условиях, но без добавления соединения (**I**), и использовали в качестве контроля. После инкубации реакционную смесь и контрольный раствор HSA диализовали против воды. Изменение количества свободных сульфгидрильных групп при модификации определяли с помощью реагента Элмана. Обнаружено, что при инкубировании реакционной смеси в течение 16 ч протекает реакция *N*-гомоцистеинилирования альбумина с присоединением к белку до трех молекул фторпроизводного (**I**). В спектрах ^{19}F -ЯМР модифицированного белка регистрируется сигнал трифторметильной группы ($\delta_{\text{CF}_3} = 107$ м.д.).

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН № 88 и грантов РФФИ 08-04-00334-а и 09-04-01483-а.

Роль процессов ректификации в разработке и апробации технологий при получении продукции от лабораторных образцов до опытно-промышленных партий

А.А. Шауфлер

ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», 665830, Иркутская область, г.Ангарск, ОАО "АЗКиОС"

E-mail: of34@anhk.rosneft.ru

Для развития промышленной индустрии большое значение имеет разработка новых технологий различных процессов нефтехимии для производства новых видов продукции и усовершенствования производимой ранее продукции.

Освоение новых технологий в промышленном масштабе требует участия научно-исследовательских институтов – разработчиков этих процессов, которое в свою очередь сводится к проведению дополнительных исследований с получением необходимых данных. Такая схема слишком инерционна, требует много времени, что отрицательно сказывается на освоении той или иной технологии.

Создание в составе Ангарского нефтехимического комбината в 1967 году опытного завода (в настоящее время – Ангарский завод катализаторов и органического синтеза), как раз и было основной задачей не только устранить указанные недостатки, явиться как бы мостом между «наукой» и производством, но и выполнять новые функции – разработку новых технологий, их опробование в масштабе новых установок и внедрение в промышленном масштабе.

Главным направлением опытного производства завода следует считать разработку катализаторов на современном уровне и разработку новых технологий с их использованием на имеющейся экспериментальной базе, позволяющей моделировать промышленные условия процессов. Экспериментальная база пилотных установок и опытно-промышленных блоков процессов гидрирования, гидроочистки, гидрокрекинга и риформинга позволяет получать опытные образцы от 0,01 дм³ до нескольких тонн продукции.

Практически все каталитические процессы завершаются стадией ректификации с целью получения товарной продукции. В зависимости от объема исследовательских работ и объема получаемых опытных образцов требуются различные установки для их выделения. Для решения данной задачи на ОАО «АЗКиОС» была создана опытно-экспериментальная база различных ректификационных колонн: от атмосферно-вакуумных колонн периодического действия до вакуумных колонн непрерывного действия, что позволяет вырабатывать не только опытные или опытно-промышленные образцы, но и малотоннажную продукцию.

Разработка математической модели процесса алкилирования с учетом реакционной способности углеводородов

И.О. Шнидорова*, В.А. Фетисова, Е.Н. Ивашкина

Томский политехнический университет, 634050 г. Томск, проспект Ленина, 30

*E-mail: Shnidorova@sibmail.com

Устойчивый рост спроса на синтетические моющие (СМС) средства и дефицит производственных мощностей привел к необходимости поиска методов увеличения выпуска этой продукции, а также глубины переработки сырья без реконструкции оборудования и смены технологии процесса. Одной из ключевых стадий процесса производства ЛАБ является алкилирование бензола олефинами C₁₀-C₁₄. В связи с эффективностью новейших математических моделей, не возникает сомнения в необходимости разработки

компьютерной программы, адекватно описывающей и позволяющей прогнозировать промышленный процесс алкилирования.

Целью данной работы является построение моделирующей системы, чувствительной к составу сырья и учитывающей реакционную способность индивидуальных компонентов.

Для обеспечения таких требований необходимо иметь наиболее полный набор экспериментальных данных с реального производственного объекта, исследовать зависимость реакционной способности компонентов одного гомологического ряда от длины углеродной цепи.

Проблема заключается в том, что данные хроматографического анализа ограничены и недостаточны для составления полной, детализированной математической модели.

К примеру, приводится общая концентрация олефинов в сырье, но необходимо иметь распределение концентраций олефинов по положению двойной связи, так как за качество моющих средств отвечает именно содержание 2-фенилалканов в ЛАБ. Для нахождения концентраций олефинов-1, 2, 3 и т.д., поступающих реактор алкилирования со стадии дегидрирования были рассчитаны константы равновесия реакций дегидрирования парафинов до соответствующих олефинов по уравнению

$$K = e^{-\Delta G / RT}.$$

Концентрации всех видов олефинов рассчитывались с использованием соотношений

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{Kp_1}{Kp_2}.$$

В результате было установлено, что олефины-1, олефины-2 и олефины-инт(3+) составляют соответственно 0,165; 0,167 и 0,668 % масс. от общей концентрации олефинов в сырье алкилирования.

Учет реакционной способности компонентов проводился следующим образом:

1) С использованием квантово-химических методов расчета (программа Gaussian) рассчитывались термодинамические функции ΔG^\ddagger , ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger образования промежуточных компонентов реакций в процессе алкилирования, протекающих с участием олефинов и диолефинов $C_{10} - C_{14}$.

2) Рассчитывались приближенные значения предэкспонент реакций по уравнению

$$k_0 = \chi \frac{k * T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}}$$

На основании полученных значений была построена зависимость предэкспонент химических реакций от числа атомов углерода в молекуле (рис. 1).

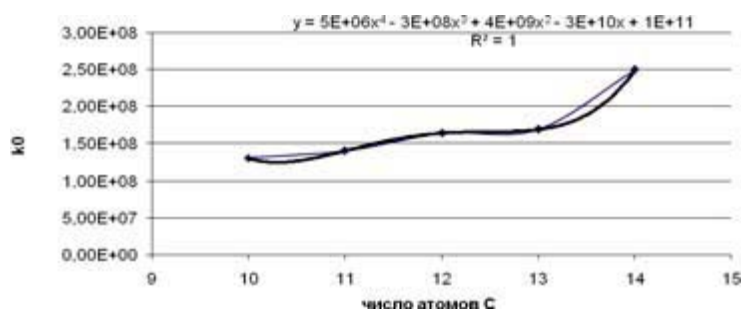


Рис. 1. Зависимость предэкспонент химических реакций от числа атомов углерода в молекуле.

Разработанная нами модель процесса алкилирования имеет следующий вид:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = W_i$$

$$\rho^{CM} C_p^{CM} \frac{dT}{d\tau} = \pm \sum_{j=1}^N (-\Delta H_j) W_j,$$

где τ – время пребывания реагентов в реакционной зоне, ΔH_j – изменение энтальпии химической реакции, W_j – скорость химической реакции, C_p – мольная теплоемкость реакционной смеси, ρ^{CM} – плотность реакционной смеси, T – температура.

Внесение в разработанную нами программу полученных закономерностей позволит проводить покомпонентный анализ процесса алкилирования и более точно определять оптимальные условия его проведения.

Закономерности восстановления 1-Нт-2,4-динитробензолов

Ю.С. Яковлева, Т.Н. Косарева, Г.А. Рызванович, Р.С. Бегунов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, 150000, г. Ярославль, ул. Советская, 14

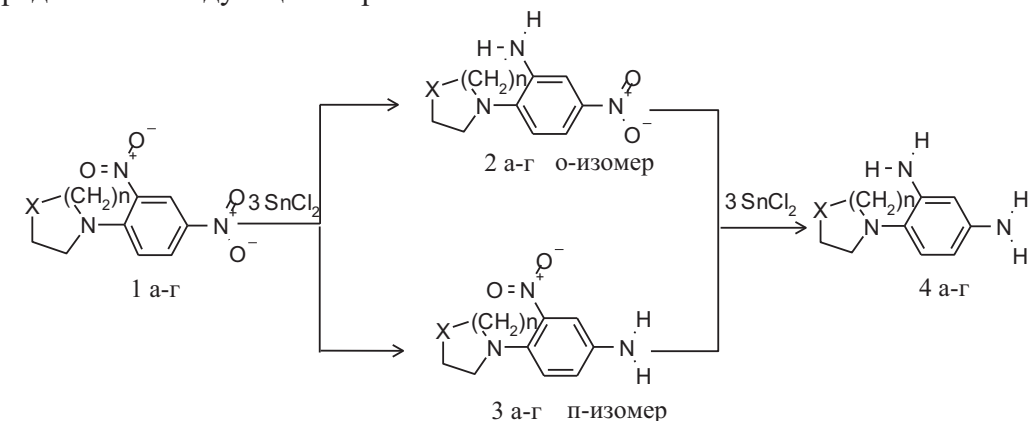
E-mail: jasha_17@mail.ru

Ароматические аминосоединения являются продуктами многоцелевого применения. Они используются при производстве красителей, лекарственных и сельскохозяйственных препаратов, а так же полимерных материалов. Одним из наиболее распространенных способов их синтеза является восстановление нитроароматических соединений. При этом наиболее перспективными являются полинитроарены, так как наличие нескольких реакционных центров позволяет, варьируя условия проведения процесса восстановления, получать разнообразные аминопродукты.

Следует также отметить, что выбор исходного субстрата, т.е. наличие в молекуле восстанавливаемого полинитросоединения тех или иных заместителей определяется областью применения целевых аминопродуктов. Наиболее интересными с практической точки зрения являются ароматические аминосоединения, содержащие гетероциклические фрагменты.

Поэтому целью данной работы является изучение закономерностей восстановления полинитросубстратов, содержащих алифатический гетероциклический фрагмент, различными восстанавливающими агентами.

Были исследованы основные и побочные продукты, образующиеся при восстановлении 2,4-динитробензолов, содержащих в *орто*-положении к одной из нитрогрупп азотсодержащие гетероциклические фрагменты (соед.1). Схематично основной процесс можно представить следующим образом:



где а) X = CH₂, n = 1; б) X = CH₂, n = 2; в) X = CH-CH₃, n = 2; г) X = O, n = 2
Схема 1.

Из схемы 1 видно, что при восстановлении 1-Нт-2,4-динитробензолов в зависимости от количества взятого восстанавливающего агента возможно образование как продуктов моновосстановления (2 и 3), так и диаминопроизводного (4).

Реакцию моновосстановления проводили:

а) в кислой водно-спиртовой среде при использовании хлоридов металлов переменной степени окисления (SnCl₂, TiCl₃, FeCl₃) в качестве восстанавливающего агента при температуре 20-60°C.

б) в водно-спиртовом растворе при использовании в качестве восстанавливающего агента сульфида натрия (Na₂S·9H₂O).

В первом случае для всех соединений независимо от используемого восстанавливающего агента, природы растворителя и температуры была получена только структура, содержащая в *орто*-положении к гетероциклическому фрагменту аминогруппу (схема 1, 1 а-г). Во втором, анализ реакционной смеси продуктов моновосстановления методом ВЖХ показал наличие двух изомерных нитроанилинов (схема 1) **2 а-г** и **3 а-г** - в соотношении 1:1.51 для (**а**), 1:1.34 (**б**), 1:1.29 (**в**) и 1:1.44 (**г**), которые были разделены дробной кристаллизацией в бензоле.

Другим продуктом, образующимся при восстановлении 1-Нт-2,4-динитробензолов является диаминосоединение (**4**). В качестве восстанавливающих агентов применялись только хлориды металлов переменной степени окисления, так как использование сульфида натрия приводило к образованию трудноразделимой многокомпонентной смеси продуктов. При этом следует отметить, что в зависимости от природы хлорида металла и условий проведения процесса возможно образование как целевых 4-Нт-бензол-1,3-диаминов, так и нитро-, гидрокси- и азоксипродуктов.

Проведенные исследования позволили получить с хорошими выходами высокочистые ароматические нитроамино- и диаминосоединения, содержащих гетероциклический фрагмент. Данные вещества были исследованы в качестве полупродуктов в синтезах красителей и полимерных материалов, высокие эксплуатационные характеристики которых свидетельствуют о перспективности полученных в ходе работы продуктов восстановления 1-Нт-2,4-динитробензолов.



ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ

Методы механохимии в приготовлении высокодисперсных оксидных порошков

М.А. Абрамов^{1,*}, Е.Г. Степанов², О.П. Яблонский¹

¹Ярославский государственный технический университет, 150023, г. Ярославль, Московский пр., 88

²Рыбинская государственная авиационная технологическая академия, 152934, г. Рыбинск, ул. Пушкина, 53

*E-mail: abramovma.yar@mail.ru

Тонкие порошки широко используются в производстве различных высокотехнологичных материалов - функциональной керамики, катализаторов, литейных форм, специальных бетонов, наполнителей полимерных композиций и других. Следует отметить, что в современных условиях все большее значение приобретают вопросы ресурсосбережения, экологии, что обуславливает необходимость разработки гибких, малоотходных, экономичных технологий, предусматривающих использование альтернативных исходных компонентов. Так, например, производство высокодисперсных порошков и пигментов является многостадийным, энергоемким и экологически небезопасным.

Одним из перспективных путей решения указанных проблем является использование методов механохимии и современного эффективного измельчительного оборудования. Для тонкого помола (диспергирования), как правило, используют измельчители ударного (дезинтеграторы и дисмембраторы) или ударно-истирающего действия, к которым относятся вибрационные, планетарные и гироскопические мельницы. Одними из наиболее перспективных, как для промышленности, так и лабораторной практики, по-видимому, являются дезинтеграторы.

Измельчение производилось на дезинтеграторе ДСЛ-94, а физико-химические и структурно-механические свойства изучались при помощи комплекса методов, включающих спектральные, рентгенографические, седиментационные, прочностные и прочие исследования.

Настоящая работа посвящена изучению возможности использования механоактивированного кварцевого песка природного происхождения как структурного компонента мелкозернистого бетона, эпоксидных составов и других композиционных материалов. Рассмотрено влияние предыстории сырьевых компонентов на физико-химические свойства порошков, приготовляемых методом ударно-импульсного измельчения в дезинтеграторе. Показана взаимосвязь физико-химических свойств высокодисперсных продуктов и структурно-механических свойств вяжущих композиций на их основе. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о целесообразности использования дезинтегрированного кварцевого песка (диоксида кремния) в качестве минерального компонента различных композиционных материалов, позволяющего улучшить комплекс основных эксплуатационных свойств и снизить стоимость последних.

Другая сторона настоящей работы посвящена изучению совмещенных процессов диспергирования и сепарации, а также механомодификации поверхности порошков в дезинтеграторе. В качестве объекта исследований были использованы как кварцевые пески природного происхождения, так и вторичное техногенное сырье: отработанные сорбенты, катализаторы - многотоннажные твердые неорганические отходы нефтехимической промышленности, которые часто не находят применения и подвергаются захоронению на специальных полигонах.

Показано, что применение современных сепарационных систем, работающих совместно с дезинтегратором, позволяет не только получать тонкие порошки узкого фракционного состава, но и приготавливать однородные смеси порошков, например, кварцевого песка, минерального связующего и цветных пигментов, пригодных для изготовления окрашенных бетонов.

Изучена возможность практического использования возникающих в процессе механообработки в дезинтеграторе как «замороженных» состояний, которые долгое время

могут оставаться метастабильными, так и кратковременных, сильновозбужденных состояний в твердом теле и окружающей среде. Показана возможность механохимического синтеза гидрофобных высокодисперсных порошков и цветных пигментов из отработанных катализаторов. Гидрофобные порошки были успешно испытаны в качестве антислеживающей добавки в огнетушащие порошковые составы, наполнителей водоотталкивающих полимерных композиций.

Произведена попытка установления взаимосвязи между наноразмерными эффектами механохимической активации оксидных порошков и комплексом физико-химических, структурно-механических и эксплуатационных свойств получаемых композитов.

Твердофазовое взаимодействие в системе алюмоферритов магния

З.С. Алихонова, З.Р. Кадырова

Институт общей и неорганической химии АН РУз, Узбекистан, 700170, г. Ташкент, ул. акад. Х. Абдуллаева, 77а

E-mail: kad.zulayho@mail.ru

За последние годы исследованию оксидных систем во всем мире уделяется повышенное внимание. Так как, в результате проведенных работ изучено большинство представляющих технический интерес высокотемпературных оксидных двойных и тройных систем, исследованы механизмы и кинетика взаимодействия оксидов в этих системах, разработаны различные методы синтеза соединений и твердых растворов заданного состава, установлены многие закономерности, связывающие между собой, структуру и функциональные свойства материалов. Кроме того, также появились исследования в области получения особо чистых сырьевых материалов в технологии керамики - производство оптически прозрачных поликристаллических материалов, а также сверх высокотемпературных шпинелидных огнеупоров на основе алюмомагнезиальной шпинели.

Изучение бинарной оксидной системы $MgAl_2O_4 - MgFe_2O_4$, даёт возможность при растворении одного компонента в другом выявить условия образования твердых растворов, проследить за изменениями характера и температур их плавления, и кроме того решать некоторые общие вопросы структурной аналогии, в том числе с точки зрения изоморфного явления. При исследовании системы исходными компонентами служили предварительно синтезированные алюмомагнезиальной шпинели и ферромагнезиальной шпинели [1, 2]. Однородность полученных образцов контролировали рентгенографическим и кристаллооптическим методами.

Согласно результатами вышеуказанных анализов установлено, что образцы $MgAl_2O_4$ и $MgFe_2O_4$ однофазны и соответствуют стехиометрическим формулам. Из синтезированных таким образом исходных компонентов системы $MgAl_2O_4 - MgFe_2O_4$ готовили промежуточные смеси через 10 мол.%, определенного состава. Далее, эти смеси после тщательного перемешивания формовались в виде таблеток и подвергали термообработку в температурном интервале 1200-1400°C. При температурах выше 1300°C смеси составляли через 5 мол.% и подвергали термообработке в течение 10 час с промежуточными растираниями через 5 час. Рентгенографическое и кристаллооптическое исследование образцов во всем концентрационном интервале показывает, что при взаимодействии алюмомагнезиального шпинели с ферромагнезиальной шпинелью в твердом состоянии и при кристаллизации из расплава образуются непрерывные твердые растворы с общей формулой $MgAl_{2(1-x)}Fe_{2x}O_4$. Эти твердые растворы кристаллизуются в кубической сингонии как и исходные соединения.

Таким образом, изучена кинетика и механизм реакции образования алюмомагниевого и ферромагниевого шпинели, исследованы фазовые взаимоотношения и твердые растворы системы $MgAl_2O_4 - MgFe_2O_4$ в области высоких температур.

Литература

1. Алиханова З.С., Кадырова З.Р. Синтез ортосиликата магния и феррита магния в твердом состоянии. «I Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по химии и химической технологии» посвященная 110-летию ХТФ. Украина, Киев, 2008 г, 23-25 апреля.
2. Кадырова З.Р., Алиханова З.С. Синтез феррита магния методом соосаждения. Материалы Республиканской Межвузовской научно-технической конференции молодых ученых «Наноконпозиционные материалы» 2009, Ташкент, с.162.

Получение углеродных материалов с повышенным содержанием азота путем карбонизации углеродных прекурсоров с полиакрилонитрилом

И.С. Амосова, Е.И. Андрейков, М.В. Зорин

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620990, г. Екатеринбург, ул. С.Ковалевской/Академическая, 22/20*

E-mail: cc@ios.uran.ru

Модифицирование пористых углеродных материалов атомами азота, приводящее к образованию на их поверхности C-N структур, изменяет свойства поверхности углеродных материалов и расширяет сферу их использования как адсорбентов, носителей для катализаторов, в том числе, благодаря их специфической способности к комплексообразованию с ионами металлов. Одним из эффективных способов получения углеродных материалов, модифицированных гетероатомами азота, является карбонизация сырья, содержащего в какой-либо форме атомы азота, в том числе полимеров, например, полиакрилонитрила [1].

В данной работе проведена совместная карбонизация различных по составу и строению углеродных прекурсоров: каменноугольный пек (КП), поливинилхлорид (ПВХ) и пиролизный пек (ПП) с полиакрилонитрилом (ПАН) с получением C-N углеродных материалов, полукоксов, с повышенным содержанием азота. Карбонизацию исходного сырья проводили в инертной атмосфере со скоростью нагрева 5°C/мин при 520°C с выдержкой при конечной температуре в течение 3 часов. Состав полученных полукоксов исследовали с применением ИК-Фурье-спектроскопии, технического и элементного анализов. Характеристики полукоксов приведены в таблице. Впервые получены данные по закономерностям совместной карбонизации пиролизного пека и поливинилхлорида с полиакрилонитрилом, которые, как угольные прекурсоры, отличаются по составу и строению от каменноугольного пека. При карбонизации каменноугольного пека и поливинилхлорида с полиакрилонитрилом неаддитивно увеличивается выход полукоксов, в отличие от пиролизного пека. При использовании пиролизного пека и поливинилхлорида в качестве углеродных прекурсоров в полукоксы переходит азот только из полиакрилонитрила, а в случае каменноугольного пека – в полукоксы переходит азот, как из пека, так и из полиакрилонитрила. В результате химических взаимодействий между компонентами углеродных прекурсоров и полиакрилонитрила увеличивается переход азота из полиакрилонитрила в полукоксы, по сравнению с литературными данными, полученными при карбонизации полиакрилонитрила [1]. Методом ИК-спектроскопии показано, что уже на стадии смешения при 250°C протекают химические реакции между компонентами углеродных прекурсоров и полиакрилонитрила, в результате которых исчезает нитрильная группа. Химическое взаимодействие между углеродными прекурсорами и полиакрилонитрилом приводит к образованию пиррольных колец и новых структур с уменьшением степени орто-замещения в ароматических кольцах.

Табл. 1. Характеристики полученных полукоксов.

Исходное сырье для карбонизации	N, %	H/C	N/C	Выход полукокса, %	Доля азота из прекурсоров, перешедшая в полукоксы	Доля азота из ПАН, перешедшая в полукоксы
ПАН*	19,41	0,44	0,24	44,1	32,8	32,8
КП	1,40	0,40	0,01	45,0	45,0	-
КП:ПАН=7:1	5,30	0,47	0,05	52,0 (44,9)**	61,3	67,5
КП:ПАН=3:1	8,89	0,36	0,09	58,1 (44,8)	68,0	71,7
КП:ПАН=1:1	13,60	0,43	0,15	44,5 (44,5)	44,0	44,0
КП:ПАН:ПВХ=5:2:4	7,50	0,44	0,08	59,4 (44,9)	59,9	61,0
ПВХ:ПАН=4:1	10,99	0,42	0,11	59,9 (45,0)	50,3	50,3
ПП	-	0,46	0,00	46,9	0,0	-
ПП:ПАН=7:1	3,40	0,48	0,03	47,8 (46,5)	46,9	46,9
ПП:ПАН=3:1	5,50	0,39	0,05	46,7 (46,2)	39,6	39,6

* данные приведены согласно работе [1]
 ** в скобках приведены значения выхода полукоксов, рассчитанные по аддитивности

Совместная карбонизация поливинилхлорида, каменноугольного и пиролизного пеков с полиакрилонитрилом является эффективным способом получения углеродных материалов с повышенным содержанием азота, которые могут быть использованы для получения носителей для катализаторов, специфических сорбентов и других углеродных материалов со специфическими свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-08-00260-а).

Литература

1. Grzyb B., Machnikowski J., Weber J.V., Koch A., Heintz O. // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2003. Vol. 67. P. 77–93.

Наноструктурирование нестехиометрических кислородпроводящих перовскитов

У.В. Анчарова¹, Н.З. Ляхов¹, А.П. Немудрый¹, С.В. Черепанова²

¹Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, 630128, г. Новосибирск, Кутателадзе, 18

²Институт Катализа им. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, Лаврентьева, 5

E-mail: ancharova@gmail.com

Изучение наноструктурирования в нестехиометрических оксидах ABO_{3-x} со смешанной кислород-электронной проводимостью представляет интерес в связи с тем, что оно напрямую связано с кислород-проводящими свойствами перовскитов, применяемых в качестве кислород-проницаемых мембран и электродов для твердотельных топливных элементов. Аномально высокая кислородная подвижность связана не только с большой концентрацией вакансий, но и с высокой концентрацией протяженных дефектов в системе: доменных стенок, дислокаций, двойниковых и антифазных границ, что понижает энергию активации кислородной диффузии и является каналами облегченного кислородного транспорта.

В данной работе с помощью экспериментальных методов дифракции синхротронного излучения, малоуглового рассеяния, электронной микроскопии, мессбауэр-спектроскопии и методов компьютерного моделирования рассматриваются различные модели упорядочения дефектов в нестехиометрических кислород-проводящих перовскитах со смешанной кислород-электронной проводимостью, на примере составов $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5+x}$ (допированных

катионами La, Ca в А-позиции и Al, Nb в В-позиции перовскитной системы ABO_{3-x}) и $SrFeO_{2.5+x}$ (Mo, W в В-позиции) ($0 < x < 0.5$).

В дифракционных экспериментах на синхротронном излучении (СИ) на целом ряде образцов с различным катионным составом и кислородной стехиометрией $2.5 < z < 2.66$ наблюдаются специфические дифракционные явления: на фоне узких рефлексов, индицируемых в кубической ячейке перовскита ($Pm\bar{3}m$ (221), $a_p \sim 3.8\text{Å}$), возникают уширенные малоинтенсивные дополнительные пики (рис. 1), которые индицируются в «двойной кубической» ячейке $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$ со специфическими погасаниями (2 и более из индексов Миллера h, k или l – нечетные – критерий Де Вольфа $M_{39} = 22 > 10$). Аналогичные эффекты наблюдаются на электронной дифракции, соответствующей удвоенной кубической ячейке. С целью описания этих явлений, нами рассмотрены возможности как полного, так и частичного упорядочения, с использованием различных моделей:

1. В модели полного упорядочения образования сверхструктуры, был найден вид упорядочения вакансий с учетом специфического погасания рефлексов – была найдена такая сверх-ячейка $Pmmm$ (47) с параметрами $a=b=c=2a_p$, положения всех сверхструктурных максимумов хорошо описываются моделью.

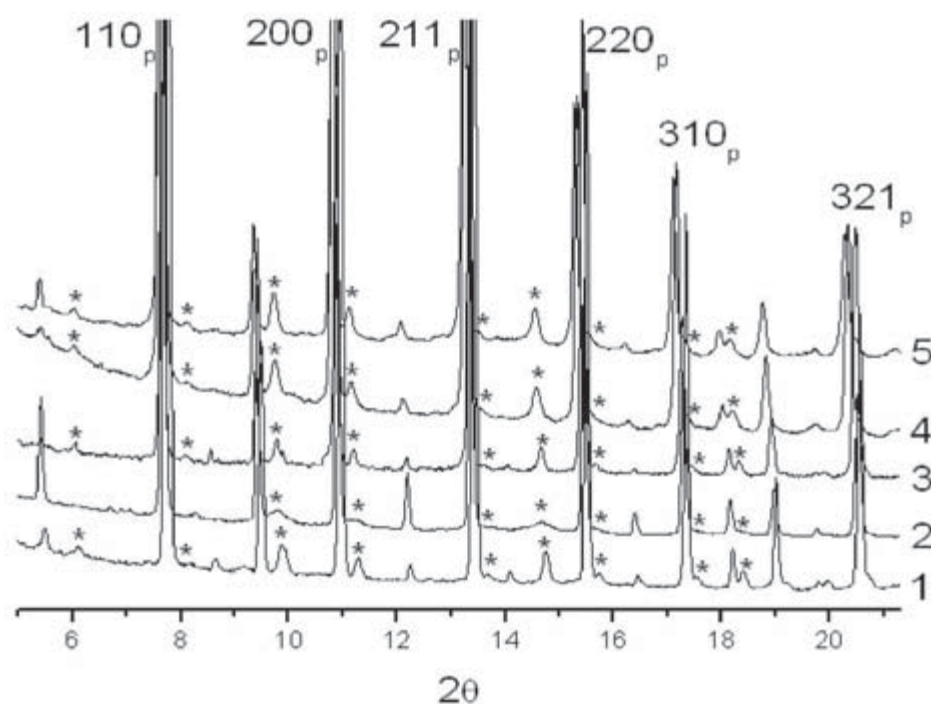


Рис. 1. Сверхструктура (1) $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_z$ медленно охлажденный; (2) $La_{0.3}Sr_{0.7}Co_{0.5}Fe_{0.2}Al_{0.3}O_z$ закаленный в вакууме (з.в.); (3) $SrCo_{0.75}Fe_{0.2}Nb_{0.05}O_z$ з.в.; (4) $SrCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_z$ з.в.; (5) $SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_z$ з.в.

2. В модели распада высокотемпературного твердого раствора предполагалось чередование когерентно сращенных доменов разных по структуре и хим. составу: браунмиллерит (ОТОТ) – кубическая (О). Такое упорядочение приводит к потере дальнего порядка и возникновению стержней в обратном пространстве, получены симуляции дифракционной картины, которая хорошо описывает положения дополнительных рефлексов, усредненное значение толщины блоков перовскита и браунмиллерита примерно составляют 5 и 8 нм соответственно.

3. В случае сегнетоупругих фазовых переходов с образованием наноразмерных когерентно сращенных двойников, наблюдается специфический тип дифракционных явлений – сохранение кубической симметрии дальнего порядка таким образом, что суперпозиция нанодоменов приводит к возникновению рентгенограммы с кажущейся «кубической» структурой и дополнительными сверхструктурными рефлексами, получены симуляции дифракционных картин по формуле Дебая.

Эксперименты на пучке синхротронного излучения проводились в Сибирском Центре Синхротронного Излучения и в Курчатовском Центре Синхротронного Излучения. Работа

Синтез и физико-механические свойства градиентных полиуретан-полиизоциануратных полимерных материалов

Е.С. Афанасьев, Л.М. Голенева, А.А. Аскадский

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, 119991, Москва, ГСП-1, ул. Вавилова, 28

E-mail: nambrot@yandex.ru

Среди синтетических высокомолекулярных соединений особое место занимают полиуретаны (ПУ). Отличительной особенностью полиуретановых эластомеров является особый характер их упругих свойств и поведения при деформациях. Уретановые эластомеры определенного химического строения способны к проявлению больших высокоэластических деформаций, которые обычно характерны только для резины [1]. Многообразие исходных компонентов для получения полиуретанов позволяет синтезировать полимеры с заранее заданными свойствами.

Данная работа является дальнейшим развитием проблемы получения градиентных материалов с произвольно регулируемым модулем упругости. Эти материалы, проявляющие упругое поведение при любом значении модуля упругости, получают на основе сетчатых полиизоциануратов (ПИЦ) [2, 3]. Предполагается, что введение изоциануратного гетероцикла в молекулу полиуретана способствует повышению термостабильности, улучшению механических свойств. Модифицируя полиизоцианураты полиуретанами, можно придать им регулируемую вязкоупругость и использовать как износостойкие вибропоглощающие материалы.

Полиуретаны получали по известному методу путем ступенчатой реакции полиприсоединения [1]. На первой стадии получали формполимер взаимодействием полипропиленгликоля с $M=2000$ (ППГ2000) с эквимольным количеством 2,4-толуилеңдиизоцианата (ТДИ). Затем к полученному нами олигомеру добавлялся ароматический диамин, который при температуре не выше 25°C взаимодействовал с изоцианатными группами с образованием мочевиных структур, приводя в результате к удлинению олигомерной цепи. При наличии избытка изоцианатных групп по отношению к аминным группам и под действием повышающейся до 100°C температуры они вступали в реакцию с мочевиными группами, образуя биуретовые связи, являющиеся узлами сшивки. С целью определения оптимальных соотношений компонентов для дальнейшего применения в синтезе градиентных материалов были проанализированы полиуретаны, полученные в виде блочных образцов, а также композиционные пресс-материалы (ПКМ) на их основе.

С использованием ПКМ получены градиентные образцы с заранее планируемым распределением модуля упругости по толщине:

- в виде сэндвичей, в которых слои прессматериала, полученного с использованием упругих сетчатых полиизоциануратных полимеров чередовались в определенной последовательности со слоями прессматериала, содержащего вулканизованный полиуретан.
- с постепенно возрастающим модулем упругости по толщине. Образцы состояли из 6 слоев, каждый из которых пропитывали составами с постепенно увеличивающимся содержанием изоциануратной композиции по отношению к ПУ от 0 до 100 мас. %.

В соответствии с разработанной технологией получения пресс-материалов полимерный прекурсор, нанесенный на носитель, на предварительной стадии форполимеризации в «мягких» температурных условиях отверждается не полностью и сохраняет текучесть под давлением при температуре, превышающей 100°C . При высокотемпературном нагревании прессматериала в замкнутой прессформе за счет оставшихся реакционных групп происходит его конечное отверждение. Поскольку полимерные композиции при этом расплавляются, то происходит их частичное взаимопроникновение в соседние слои. Поэтому получается

монолитное изделие без видимых границ раздела с плавным изменением модуля упругости по толщине.

Полученные полимерные материалы исследованы с применением физико-механических и термомеханических методов анализа; проанализировано релаксационное поведение градиентных армированных полимерных материалов при различных деформациях и различных температурах (при $\varepsilon = \text{const}$).

Литература

1. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А. // Высокомолек. соед. 1995г. А 57. №5. С.829.
2. Аскадский А.А., Голенева Л.М., Бычко К.А., Афоничева О.В. //Высокомолек. соед. 2008 г. А 50, № 5. С. 1209.
3. Аскадский А.А., Голенева Л.М. //Высокомолекулярные соединения. А45. 1846. (2003).

Переработка метана природного газа в синтез-газ

М. Жумабек, Т.С. Байжуманова*

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского,
050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142*

*E-mail: baizhuma@mail.ru

Из природного газа можно прямым путем синтезировать всю гамму продуктов, производимых пока из нефти. Стоимость таких веществ, как синтез-газ, этилен, формальдегид, бензол, H_2 в 10-100 раз выше исходного метана. Они являются базовым сырьем для синтеза полиэтилена, спиртов, кислот, жидкого моторного топлива, диметилового эфира, аммиачных удобрений и сотен других соединений, необходимых для развития химической промышленности [1]. При этом большие перспективы открываются для промышленности Казахстана, обладающей большими запасами концентрированного метана в газовых месторождениях Кумколь, Карачаганак, а также в составе природных и попутных газов нефти. Большое количество CH_4 выбрасывается в воздух при разработке и эксплуатации угольных месторождений Караганды. Разработка и внедрение современных технологий переработки метана природного газа является стратегической задачей для Казахстана.

Нами приготовлены катализаторы различного состава на носителях методами последовательной и совместной пропитки элементов, а также механохимической активацией и испытаны для получения синтез-газа из метана природного газа. Нами разработаны и исследованы оксидные катализаторы на основе никеля в процессе СКО (селективного каталитического окисления) метана природного газа в синтез-газ, которые показали высокую активность в изученных условиях реакции. Наблюдаются максимальные 100 % степени превращения метана по прямому механизму в синтез-газ при селективности по H_2 и CO 100 % и при суммарном содержании благородных металлов в составе катализатора $\geq 0,2$ %. Найдены оптимальные условия подготовки катализаторов для проведения процесса. Эти катализаторы в дальнейшей перспективе можно будет промотировать следовыми количествами разработанных катализаторов на основе благородных металлов для применения их на практике, т.е. испытание их активности в промышленных условиях. Для приближения условий реакции к промышленным, предполагается нанесение разработанных составов катализаторов на блоки с целью повышения производительности с использованием реальных газовых смесей обогащенных углеводородами.

Литература

1. Попова Н.М., Досумов К. Катализаторы селективного окисления и разложения метана и других алканов. Алматы. 2007. 203 с.

Получение прозрачной керамики с использованием наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевых гранатов, синтезированных по алкоксотехнологии

Г.В. Баранова^{1,*}, Е.В. Жариков¹, И.С. Быков², Е.Е. Гринберг², И.Е. Стрельникова²

¹Российский Химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миусская пл., 9

²ФГУП «ИРЕА», 107076, г. Москва, Богородский вал, 3

*E-mail: galina.baranova@rambler.ru

«Гибридным» золь-гель методом из втор-бутилата алюминия и солей иттрия (III) в среде изопропилового спирта с высоким выходом получены наноструктурированные порошки иттрий-алюминиевого граната. Для реализации получения из них керамики, было исследовано влияние модификаторов, временных технологических связей и других параметров на свойства получаемой керамики.

Основные требования, которые необходимо соблюдать для получения высококачественной керамики с высокими оптическими свойствами, а именно:

- 1) Размер агрегатов шихты должен не превышать 1 мкм;
- 2) Обязательно введение уплотняющей добавки;
- 3) Равномерность распределения добавки.

Размер частиц в использованных для спекания порошках составлял 10-500 нм.

Добавки, применяемые при получении порошков и керамики:

- уплотняющие (создают вакансии по катиону, препятствуют росту кристаллов вплоть до полного удаления пор);
- активирующие (создают оптически-активные центры в керамике);
- поверхностно-активные вещества (ПАВ) как органические, так и неорганические (сорбируются на поверхности частиц новой фазы, замедляя их рост, уменьшают агрегацию);
- временная технологическая связка (ВТС) обеспечивает получение плотной и равноплотной заготовки.

В качестве уплотняющей добавки выбраны соединения, содержащие Mg^{2+} , которые вводили в виде оксида и соответствующих солей магния, а также SiO_2 , который вводили в форме тетраэтоксисилана (ТЭОС). Соединения магния вводили на стадии помола, водорастворимые соли – на стадии гидролиза, ТЭОС - до стадии гидролиза.

При введении ВТС необходимо было обеспечить ее равномерное распределение между частицами порошка. При удалении связки возможно взаимодействие ее компонентов с поверхностными слоями порошка, в частности, поверхностные слои оксидов насыщаются группами OH. Последующее удаление этих компонентов при термообработке может приводить к возникновению вакансий за счет объединения пор. Необходимо проводить удаление временной технологической связки таким образом, чтобы уменьшить степень неравновесности процессов в температурном интервале удаления этих компонентов. В качестве ВТС использовали поливиниловый спирт (ПВС).

Добавки вводили при изготовлении порошков, получаемых с использованием «золь-гель»-технологии. В процессе термообработки добавки концентрируются на поверхности кристаллов, сдерживая их рост и препятствуя захвату пор растущими границами и возникновению внутрикристаллических пор.

Высокодисперсные порошки стремятся понизить свою поверхностную энергию за счет агрегации, причем этот процесс начинается сразу после появления затравок новой фазы при химических методах получения порошков. Неравновесность и необратимость взаимодействия затравок твердой фазы с окружающей средой приводит к возникновению диссипативных структур, которыми в данном случае являются агрегаты. При большой степени неравновесности процесса образуется достаточно прочный, но неплотный агрегат. Было выявлено, что при дальнейшем взаимодействии с окружающей средой ("старение") между первичными частицами возникают "твердотельные мостики", границы постепенно

исчезают, открытые поры переходят в закрытые, а агрегат постепенно превращается в несовершенный кристалл с внутрикристаллическими субмикронными порами.

Формование – один из ключевых технологических этапов изготовления керамики, т.к. строение прессовок и поровая структура определяет степень и равномерность удаления связки при спекании, а также получение заданной микроструктуры керамики. Были использованы методы формования изделий, которые обеспечивают равномерную укладку частиц без существенных напряжений, что позволило получить равноплотную прессовку с примерно одинаковым размером пор.

Новые полимерные хелатные сорбенты для сорбционно - спектроскопического определения ионов переходных металлов

Н.В. Баранова, Л.К. Неудачина*, В.А. Старцев

ГОУ ВПО Уральский государственный университет им. А.М. Горького, 620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51

*E-mail: Ludmila.Neudachina@usu.ru

Атомно – абсорбционная спектроскопия (ААС) и атомно – эмиссионная спектроскопия с индуктивно – связанной плазмой (АЭС-ИСП) при современном уровне аппаратного обеспечения позволяют определять ультрамалые содержания различных элементов, в том числе ионов переходных металлов. Тем не менее, определение столь низких содержаний в пробах сложного химического состава с высоким содержанием солей (сточные воды, растворы электролитов, различные технологические растворы) даже такими методами может быть затруднено. Нередко в таких случаях применяют различные методы концентрирования и разделения. В последнее время возрос интерес к сорбционным методам концентрирования и разделения. В связи с этим не менее актуальными остаются вопросы синтеза различных сорбентов, селективных по отношению к одному элементу или к группе элементов. С этой точки зрения перспективными являются синтезированные нами полимерные хелатные сорбенты, содержащие функциональные группы иминодипропионовой кислоты.

Методом полимераналогичных превращений нами синтезировано два типа хелатообразующих сорбентов: карбоксиэтиламинополистирол (сорбент 1) на основе линейного полистирола и карбоксиэтилполиаллиламин (сорбент 2). Сорбенты идентифицированы методами элементного анализа и ИК-спектроскопии.

Изучены основные физико-химические характеристики синтезированных сорбентов. Кислотно-основные свойства изучали методом потенциометрического титрования. По уравнению Гендерсона–Гессельбаха рассчитаны константы ионизации функциональных групп. Для каждого сорбента определена концентрация функциональных групп (COE_{H^+}): для сорбента 1 она составляет для разных партий 5.4 – 7.5 ммоль/г, а для сорбента 2 – 11.1 ммоль/г. Изучение зависимости сорбции ионов переходных металлов (Cu(II), Ni(II), Co(II) и Zn(II)) проводили методом ограниченного объема при постоянном перемешивании из растворов концентрацией $n \cdot 10^{-4}$ моль/л в среде аммиачно – ацетатных буферных растворов. Статическая обменная емкость по ионам меди(II) для сорбента 1 составляет для разных партий 1.8 – 2.5, для сорбента 2 – 3.1 ммоль/г. Изотермы сорбции были обработаны по известным моделям Лэнгмюра, Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона, Лэнгмюра – Фрейндлиха и Тота. Сорбция ионов переходных металлов наилучшим образом описывается эмпирическими уравнениями Тота, Лэнгмюра – Фрейндлиха и Редлиха – Петерсона. Это говорит о гибридном механизме сорбции. Однако значение константы β в уравнении Редлиха – Петерсона близко к единице. Это указывает на то, что сорбция ионов переходных металлов на этих сорбентах преимущественно протекает по механизму Лэнгмюра, т.е. на поверхности полиамфолитов образуется мономолекулярный сорбционный слой и все активные центры обладают равной энергией и энтальпией сорбции. Однако некоторая неоднородность

поверхности присутствует и связана она с наличием не восстановленных нитро- и незамещенных аминогрупп в матрице сорбентов. Время установления равновесия в случае сорбента **1** в зависимости от способа синтеза составляет от 10 минут до 2-х часов. Для сорбента **2** время установления равновесия составляет не менее 24 часов. Обработка экспериментальных данных по методу Бойда показала, что процесс сорбции идет преимущественно в смешаннодиффузионном режиме. Для оценки влияния химической стадии на процесс сорбции данные были дополнительно обработаны по уравнениям псевдопервого, первого, псевдвторого порядка и по уравнению Еловича. Оптимальное значение pH сорбции ионов переходных металлов, соответствующее максимуму сорбции, лежит в интервале от 5.5 до 8.0. Были рассчитаны коэффициенты распределения и селективности. Как известно, количественное разделение смеси двух элементов методом селективной сорбции достигается, если коэффициенты распределения (DM) сорбируемых и несорбируемых ионов имеют следующий порядок: $DM_1 > 100 - 300$ и $DM_2 < 3 - 10$, а $DM_1/DM_2 \geq 10 - 30$. Так для сорбента **1** интервале pH от 6.50 до 7.50 соотношение DM_1/DM_2 (где $M_1 - Cu(II)$, $M_2 - Ni(II)$, $Co(II)$ или $Zn(II)$) значительно больше 30. Таким образом, на сорбенте **1** можно проводить количественное отделение ионов меди(II) от ионов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II). Это соотношение будет возрастать, если разделение проводить в динамическом режиме. Величины коэффициентов селективности показывают, что сорбенты **1** и **2** являются групповыми по отношению к ионам переходных металлов. Ионы переходных металлов легко смываются с сорбента **1** соляной кислотой с концентрацией 1 моль/л, а с сорбента **2** – соляной кислотой с концентрацией 2 моль/л. Таким образом, проведя селективное извлечение ионов меди(II), либо выделив сумму ионов переходных металлов из раствора, а затем, смыв соляной кислотой, можно методами АЭС-ИСП или ААС определить их концентрацию.

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы (ГК от 23 июля 2009 г. П278)

Пилларированный таганский монтмориллонит в железной форме в крекинге вакуумного газойля

Е.Д. Барлыкбеков, Л.Д. Волкова, Н.А. Закарина*

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского,
050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142*

*E-mail: nelly_zakarina@rambler.ru

Известно, что эффективность процесса каталитического крекинга углеводородного сырья определяется составом и свойствами катализатора. В последние годы с целью совершенствования катализаторов процессов нефтепереработки в качестве активного компонента и связующего вводят монтмориллонит (ММ). Компонентом катализатора крекинга может стать пилларированный монтмориллонит, способный усилить кислотность, активность и термостабильность контакта.

В представленной работе определена активность бесцеолитного пилларированного алюминием железного монтмориллонита в реакции каталитического крекинга. В качестве сырья использован вакуумный газойль (ВГ) с концом кипения 570°C Павлодарского НПЗ.

Для получения каталитического материала – ММ, пилларированного алюминием, использовали кислотно-активированный ММ в железной форме с содержанием Fe_2O_3 6 мас.%. пилларирование FeНММ проводили гидроксокомплексом Al^{3+} с содержанием 2.5; 5.0; 7.5 ммоль Al^{3+} /г FeНММ.

Раздвижение слоев ММ при пилларировании от 14.1 до 17.6 Å доказано данными РФА, увеличение удельной поверхности от 83.4 до 212 м²/г и суммарного объема пор от 0.222 до

0.282 см³/г – методом БЭТ. Показано, что на долю мезопор 20 – 100Å приходится 87–95 % всех пор.

В табл. 1 приведен материальный баланс крекинга ВГ.

Табл. 1. Материальный баланс крекинга ВГ на пилларированном монтмориллоните Al Fe H MM.

Катализатор	Топ., °С	Продукты крекинга, мас. %				Тяжелый остаток >350°С	Конверсия, %	Остаток +потери
		Бензин T _{н.к.} - 205°С	Легкий газойль 205-305°С	Газ	Кокс			
Al(2.5)FeHMM	500	19	28	11	5.1	15.9	63.1	21
	550	25	16	19	5.7	17.3	65.7	17
Al(5.0)FeHMM	500	16	31	13.7	5.3	22.7	66.0	11.3
	550	17	19	12	5.5	26.4	53.5	20.1
Al(7.5)FeHMM	500	17	21	15	6.1	25.2	59.1	15.7
	550	19	26	13	6.0	21.3	64.0	14.7

Выход бензина при крекинге ВГ на бесцеолитном катализаторе колеблется в интервале 16–25 %, легкого газойля 16–31 %. Октановое число бензина крекинга 75–85. Оптимальный катализатор Al(2.5)FeHMM.

Таким образом, по физико–химическим характеристикам и активности в крекинге ВГ пилларированный алюминием FeHMM можно рекомендовать как композитную составляющую цеолитного катализатора крекинга.

Каталитическая переработка биомассы с применением наноразмерных катализаторов

А.Е. Батов*, М.Х. Кадиева, Х.М. Кадиев, А.У. Дандаев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева, 119991, ГПС-1, г. Москва, Ленинский пр., 29

*E-mail: batov@ips.ac.ru

В связи с возникшим дефицитом нефти и гигантскими темпами роста энергопотребления в ведущих промышленных странах поиск новых возобновляемых источников сырья для производства моторных топлив, продуктов химии и нефтехимии является одной из самых актуальных задач современности.

Вместе с тем, биомасса имеет ту же физическую и химическую основу, что и углеводородное сырье (нефть, газ, уголь, торф и природные сланцы). В связи с этим совершенно реальным является производство синтетической нефти растительного происхождения с помощью новейших технологий, созданных в нефтепереработке и нефтехимии.

Наиболее интересным представляется направление исследований по созданию процесса каталитической гидроконверсии возобновляемого сырья (биомассы) с целью получения синтетической нефти – смеси широкого спектра углеводородов, пригодных для производства топлив и использования в качестве сырья для нефтехимии.

В настоящее время получило развитие использование наноразмерных эффектов для создания новых высокоэффективных катализаторов, это делает актуальным поиск эффективных каталитических систем для переработки углеродсодержащего сырья.

В качестве прекурсоров катализатора испытаны водные растворы солей молибдена, циркония, алюмозоля и их смеси. При каталитическом гидротермическом превращении древесины изучена совместная гидроконверсия тяжелого нефтяного сырья (гудрона) и древесины с высокоароматизированной добавкой (газойлем крекинга).

Результаты опытов (табл. 1) показывают, что при сравнительно мягких условиях органическая масса древесины почти полностью превращается с получением газа и жидких углеводов. При совместной переработке гудрона и древесной массы протекает насыщение водородом тяжелых фракций 300°C+, возрастают обессеривание и деазотирование. Исследование твердого остатка с помощью просвечивающего электронного микроскопа показало, что получаемый остаток содержит нанотрубки.

Табл. 1. Результаты каталитической переработки древесины.

Условия: опилки = 16,4% масс., гудрон 83,6 мас.%, [Kt]=0.05 мас.%, H ₂ O=1 мас.%, t=450°C, P=70 атм., реакция проводилась в среде H ₂				
Выход продуктов реакции в опытах, мас.%	Без Kt	Kt-9	Kt-10	Kt-12
Газ + потери	18,5	17,9	19,8	22,5
Жидкий продукт	28,2	30,4	29,7	33
Остаток в реакторе	50,7	47	46	39,3
Вода	2,6	4,6	4,5	5,1
Условная конверсия (жидкие углеводородные продукты+газ), мас.%	44,7	48,3	50,5	55,6

Положительный опыт термокаталитической деполимеризации высокомолекулярных соединений нефтяного происхождения (асфальтенов, смол) в смеси с биомассой позволяет прогнозировать возможность эффективной практической реализации этого направления.

Использование декартовой системы координат для описания фазовых равновесий и оптимизации политермического кристаллизационного разделения солей в многокомпонентных системах

Г.С. Скиба¹, Ю.А. Безымянова^{2,*}

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева
Кольского научного центра РАН, 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул Ферсмана, 26а

²ФГОУ ВПО «Мурманский государственный технический университет»,
183010, г. Мурманск, ул. Спортивная, 13, кафедра химии

*E-mail: bezymjanovajua@mstu.edu.ru

При приведении состава системы любой размерности к 1 ее концентрационная фигура является единичной плоскостью в декартовой системе координат, к ней применимы уравнения аналитической и дифференциальной геометрии. Это позволяет описывать изотермические поверхности растворимости полиномами низших степеней и проводить расчет составов равновесных фаз по уравнениям коннод (прямых линий), если известен исходный состав и содержание какого-либо одного компонента в равновесной жидкой фазе. Для нахождения уравнений политерм растворимости необходимо определять температурную зависимость коэффициентов полиномов, описывающих поверхности растворимости. Выведена формула (1)

$$F(c, t) = \frac{b}{a} \cdot \frac{x_E}{y_E} \quad (1), \text{ (где } a \text{ и } b \text{ – содержание в исходном растворе, } x_E \text{ и } y_E \text{ – содержание в}$$

эвтоническом растворе солей А и В).

При подстановке в (1) уравнений, описывающих зависимость состава эвтонических растворов от температуры и концентрации кислоты, можно провести оптимизацию кристаллизационного разделения солей в системах эвтонического типа.

На примере разделения смеси оксихлорида циркония и хлорида натрия, выделяющейся на одной из стадий солянокислотной технологии эвдиалитового концентрата, исследовалось влияние концентрации HCl и температуры на эффективность разделения солей. Изучена растворимость в системе NaCl – ZrOCl₂ – HCl – H₂O в разрезах с концентрацией HCl 18, 28 и 33 мас.%, при температурах 25, 50 и 75°C (1,2). Определены составы эвтонических растворов и с использованием уравнений предельных коннод проведен расчет извлечения хлоридов натрия и циркония в различных условиях. Путем параметрического задания зависимости координат эвтонического раствора от температуры и концентрации в виде полиномиальных уравнений для каждого из разрезов изучаемой системы были составлены системы линейных уравнений с тремя неизвестными, совместное решение которых позволило получить коэффициенты уравнений, описывающих траекторию движения эвтонической точки при изменении температуры ($t_1 = 25$, $t_2 = 50$, $t_3 = 75^\circ\text{C}$) и концентрации HCl ($c_1 = 18$, $c_2 = 28$, $c_3 = 33$ мас.%). Температурные и концентрационные зависимости содержания NaCl (x_E) и ZrOCl₂·8H₂O (y_E) в эвтоническом растворе описываются полиномиальными уравнениями:

	x_E – содержание NaCl в эвтоническом растворе	y_E – содержание ZrOCl ₂ ·8H ₂ O в эвтоническом растворе
температурная зависимость		
18% HCl	$x_E = -2 \cdot 10^{-6} \cdot t^2 - 0,42 \cdot 10^{-4} \cdot t + 5,05 \cdot 10^{-2}$	$y_E = -1,13 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 5,45 \cdot 10^{-3} \cdot t + 1,16 \cdot 10^{-1}$
28% HCl	$x_E = -2,78 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 + 3,11 \cdot 10^{-3} \cdot t - 5,78 \cdot 10^{-2}$	$y_E = 1,01 \cdot 10^{-4} \cdot t^2 - 7,25 \cdot 10^{-2} \cdot t + 1,37 \cdot 10^{-1}$
33% HCl	$x_E = -7,20 \cdot 10^{-7} \cdot t^2 + 1,18 \cdot 10^{-4} \cdot t + 1,00 \cdot 10^{-2}$	$y_E = 9,48 \cdot 10^{-5} \cdot t^2 - 5,77 \cdot 10^{-3} \cdot t + 1,28 \cdot 10^{-1}$
концентрационная зависимость		
25°C	$x_E = 3,16 \cdot 10^{-4} \cdot c^2 - 1,91 \cdot 10^{-2} \cdot c + 2,89 \cdot 10^{-1}$	$y_E = 5,39 \cdot 10^{-4} \cdot c^2 - 2,80 \cdot 10^{-2} \cdot c + 3,80 \cdot 10^{-1}$
50°C	$x_E = -2,07 \cdot 10^{-4} \cdot c^2 + 7,99 \cdot 10^{-3} \cdot c - 3,34 \cdot 10^{-2}$	$y_E = 1,33 \cdot 10^{-3} \cdot c^2 - 7,13 \cdot 10^{-2} \cdot c + 9,78 \cdot 10^{-1}$
75°C	$x_E = -6,20 \cdot 10^{-5} \cdot c^2 + 1,14 \cdot 10^{-3} \cdot c + 3,56 \cdot 10^{-2}$	$y_E = 2,13 \cdot 10^{-3} \cdot c^2 - 1,16 \cdot 10^{-1} \cdot c + 1,74$

После подстановки найденных полиномиальных уравнений в выражение (1) определены минимумы функции $F(t, c)$, что отвечает максимальному извлечению соли А в твердую фазу. Учитывая, что соотношение $\frac{b}{a}$ в исходном технологическом растворе, полученном в ходе солянокислотной переработки эвдиалита, равно 0,87, установлено, что оптимальными условиями для выделения в твердую фазу индивидуального NaCl из его смеси с ZrOCl₂·8H₂O являются: концентрация HCl в растворе – 33 мас.%, температура – 75°C. Приведенная формула (1) является универсальной и может быть использована для любых четверных систем эвтонического типа.

Литература

1. Безымянова Ю.А. Кристаллизационное разделение хлоридов натрия и циркония в солянокислых средах / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба, Н.Б. Воскобойников // Комплексная переработка нетрадиционного титано-редкометалльного и алюмосиликатного сырья. Современное состояние и перспективы: сб. науч. тр. – Апатиты: КНЦ РАН, 2006. –С. 21 – 24.
2. Безымянова Ю.А. Система NaCl – ZrOCl₂ – HCl – H₂O (разрез 33 %) при 25 и 50°C / Ю.А. Безымянова, Г.С. Скиба // Научные основы химии и технологии переработки

Нанодисперсные наполнители как модификаторы ПВХ композиций

М.С. Белов*, Н.С. Каримова, С.А. Рябов

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

E-mail: belovMS@bk.ru

Для современной промышленности представляют интерес новые продукты и технологии с использованием наночастиц, малый размер которых обеспечивает широкий спектр уникальных свойств.

Влияние характера структуры образуемой частицами углеродных нанотрубок (УНТ) и терморасширенным графитом (ТРГ) в композициях на основе поливинилхлорида (ПВХ), а также структуры полимерной матрицы на механические свойства композиций было установлено при изучении свойств композиций переработанных методом пластификации.

Работа посвящена исследованию зависимости структуры формируемой из частиц УНТ и ТРГ и прочностных характеристик ПВХ – композиций от количества вводимого наполнителя. Для проведения экспериментов использовали композиции, содержащие ПВХ, пластификатор диоктилфталат (в соотношении 3:2), а так же от 0,01 % до 0,08 % от массы ПВХ, наполнители УНТ и ТРГ. Так же часть образцов обрабатывалась ультразвуком.

В результате были получены следующие данные:

- Максимальные значения напряжения при разрыве и относительного удлинения с увеличением на 40 % и 43 % соответственно получены при введении УНТ в количестве 0,04 % от массы ПВХ. При обработке композиций ультразвуком увеличение прочностных характеристик менее существенно.

- Введение 0,02 % ТРГ увеличивает разрывное напряжение и относительное удлинение на 33 % и 23 % соответственно. Обработка ультразвуком аналогично УНТ, ухудшает результаты (рис. 1).

- Исследования, выполненные с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе VEGA\TESCAN, показывают, что описанный способ получения композитов приводит к образованию связи между полимерной матрицей и поверхностью УНТ и ТРГ (рис.2, 3).

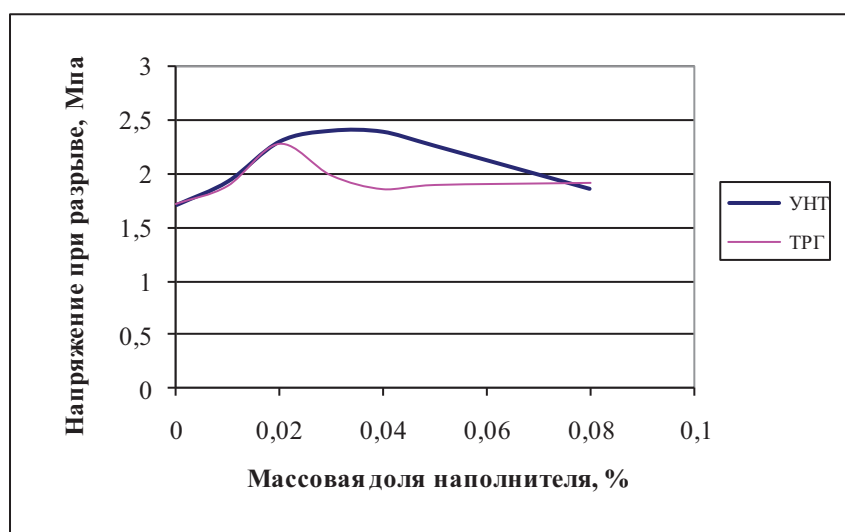


Рис. 1. Зависимость напряжения при разрыве от содержания наполнителя.

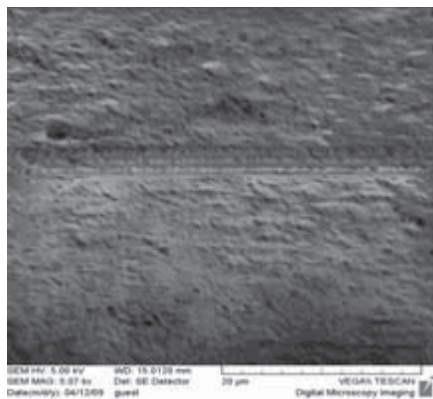


Рис. 2. Микрофотография ПВХ-композиции с УНГ.

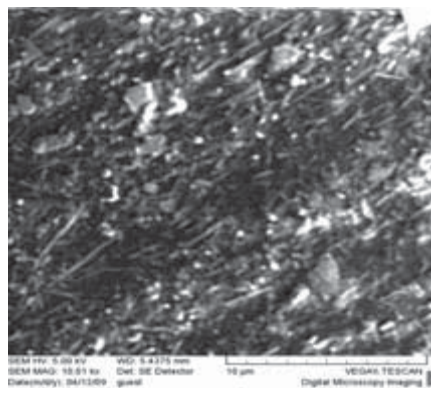


Рис. 3. Микрофотография ПВХ-композиции с ТРГ.

Механизм превращения диметилового эфира на цеолитсодержащих катализаторах

Е.Н. Бирюкова*, Т.И. Горяинова, Н.В. Колесниченко, Р.В. Кулумбегов, С.Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 29

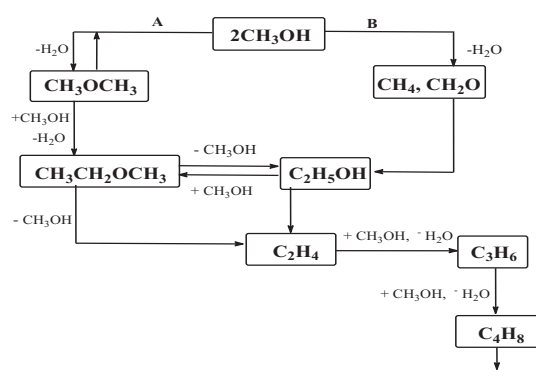
*E-mail: biryukova@ips.ac.ru

Одним из наиболее перспективных способов переработки природного газа является синтез диметилового эфира (ДМЭ) с последующим его превращением в низшие олефины. Синтез ДМЭ может быть осуществлен практически для любого состава синтез-газа $H_2:CO \geq 1$. Более того, состав $H_2:CO=1$, малоприспособный для ФТ-синтеза или для синтеза метанола, оптимален для синтеза ДМЭ по термодинамике.

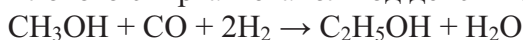
В работе были использованы каталитические системы на основе среднепористого пентасила, аналога ZSM-5. Особенностью этих систем является то, что они более стабильны и эффективны в конверсии ДМЭ по сравнению с микропористыми цеолитами типа SAPO-34, которые широко используются в процессе превращения метанола в олефины. Найдено, что кислотность такого катализатора является важным свойством, влияющим не только на стабильность его работы, но и на селективность: катализаторы с низкой кислотностью более избирательны в отношении олефинов, чем катализаторы с высокой кислотностью. Модифицирование H-ZSM-5 различными металлами, снижающими общую кислотность катализатора, дало возможность повысить селективность по низшим олефинам при высокой конверсии ДМЭ.

На основании исследования закономерностей протекания реакции было сделано предположение, что образование этилена проходит либо через изомеризацию ДМЭ с образованием этанола, либо через гомологизацию метанола (схема 1).

Схема 1. Образование этилена из метанола или ДМЭ



Превращение ДМЭ в этанол происходит с участием поверхностной метоксильной группы по карбоний-ионному или, наиболее вероятно, по метан-формальдегидному механизму, которые имеют близкие значения энергий активации. В обоих случаях необходимо участие трех атомов кислорода кристаллической решетки цеолита на стадии образования С-С-связи. Это хорошо реализуется на средне- и широкопористых цеолитах. При исследовании адсорбции метанола и ДМЭ на высококремнистых цеолитах было показано, что их адсорбция при температурах 250°C приводит к метоксилированию поверхности. При этой температуре конверсия ДМЭ проходит с образованием метанола и этанола. Для повышения скорости производительного расходования CH_3OH было предложено оригинальное решение: сочетать превращение метанола в олефины на цеолитах с реакцией гомологизации метилового спирта в этанол под действием синтез-газа:



Такое решение проблемы стало возможным, благодаря разработке катализаторов, обладающих пониженной общей кислотностью и которые в условиях реакции синтеза олефинов проводят гомологизацию метанола (К1). Конверсия ДМЭ в олефины на этих катализаторах проходит с селективностью по низшим олефинам более 80 %. Проведение реакции в присутствии CO и H_2 дает возможность повысить селективность по C_2 - C_5 олефинам до 90 %.

Табл. 1.

	Катализаторы			
	Н ZSM-5	К1		К2
Исходная смесь	ДМЭ+N ₂	ДМЭ+N ₂	ДМЭ+СО+Н ₂	ДМЭ+N ₂
Т, °С	340	320	320	320
Конверсия ДМЭ, %	80	85	86	80
Состав УВ в продуктах реакции, % масс				
метан	3,0	2,4	0,5	сл.
этилен	19,5	24,9	30	40,1
пропилен	29,8	38,7	50	38,2
Σ олефинов C ₂ -C ₅	60,0	81,9	90	80,3
Σ парафинов C ₂₊	37,0	13,7	9,5	19,7

Однако в случае конверсии метанола в этих условиях селективность по олефинам составляет только 43-57 %. Таким образом, можно сделать вывод, что вклад изомеризации ДМЭ в условиях его конверсии значительно больше, чем вклад гомологизации метанола в образование низших олефинов. Действительно, при введении в состав цеолита основных металлов (К2), ведущих изомеризацию углеводородов с функциональными группами удалось повысить селективность по низшим олефинам.

Дизайн и синтез пиримидиновых нуклеотидов, несущих линкер с ацетиленовым фрагментом

Б.И. Будилкин^{*}, Д.А. Коневец, С.В. Васильева, В.Н. Сильников

Институт химической биологии и фундаментальной медицины, 630090, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 8

*E-mail: budilkin.b.i@bk.ru

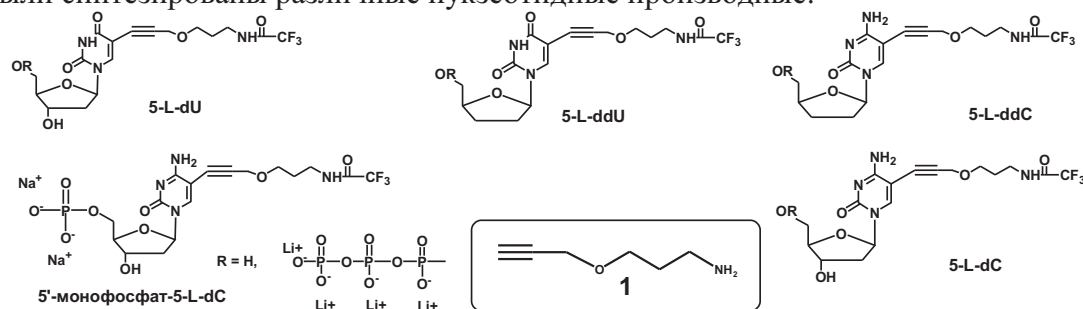
Синтетические аналоги нуклеиновых кислот, содержащие различные функциональные группы, являются важнейшими инструментами в молекулярно-биологических исследованиях, а также находят широкое практическое применение в медицинской ДНК-диагностике. Задача поиска новых, более универсальных подходов к модификации нуклеиновых кислот остается актуальной. В настоящее время наибольшее распространение получили два основных способа получения модифицированных олигонуклеотидов:

химический и ферментативный. Эти способы подразумевают синтез модифицированных синтонов - амидофосфитов или трифосфатов, соответственно.

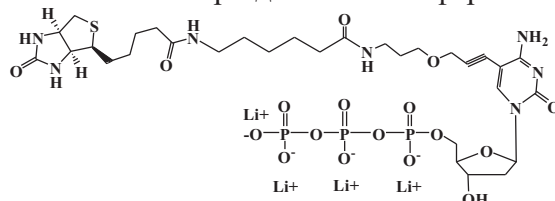
Большое количество исследований посвящены синтезу и изучению субстратных свойств С-5-амино-модифицированных трифосфатных производных, подходящих для введения различных функциональных групп в ДНК ферментативным методом. Распространенным является введение защищенных аллиламино- и пропаргиламино-линкеров в С5 положение уридина или цитидина. Такие трифосфаты, как было показано, являются субстратами для многих полимераз, но могут возникать пространственные ограничения при функционализации группой большого размера.

В то же время недавно введенная в арсенал биоорганической химии реакция 1,3-диполярного азид-алкинового циклоприсоединения (так называемая «клик»-химия) получила широкое практическое применение и активное развитие. Она позволяет проведение конъюгации в физиологических условиях, не затрагивая при этом функциональные группы других биополимеров.

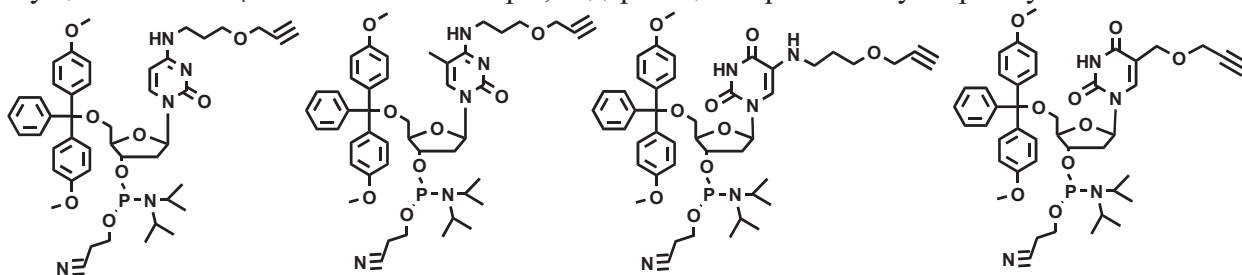
Целью нашей работы являлся синтез трифосфатных и амидофосфатных синтонов, содержащих ацетиленовый фрагмент. Для этого был осуществлен дизайн и синтез линкера (**1**), несущего две ортогональные группы - аминогруппу для реакции с электрофильными агентами и терминальную тройную связь для реакции с алифатическими азидогруппами (“click-chemistry”). По сравнению с распространенным пропаргиламино линкером данная группа более гидрофильна за счет кислорода в структуре, и более протяженная, что позволяет вводить объемные заместители без нарушения структуры нуклеиновой кислоты. В нуклеозид новый линкер может быть введен как через аминогруппу, так и по тройной связи используя реакцию Соногашира (введение линкера по 5-му положению трифосфатов через тройную связь не влияет на их субстратные свойства). С использованием нового линкера нами были синтезированы различные нуклеотидные производные:



По аминогруппе может быть введена репортерная, фотоактивируемая или любая другая реакционная группа. В частности, нами был получен трифосфат с биотиновой меткой, показавший хорошие субстратные свойства при дальнейшем ферментативном синтезе.



Также были разработаны методы синтеза амидофосфитов пиримидиновых нуклеозидов, несущих в 5-м и N₄- положении линкеры, содержащие терминальную тройную связь.



Олигонуклеотиды, содержащие данные модифицированные нуклеозиды могут вступать в реакцию с различными соединениями содержащими азидо-группу, что позволит проводить их пост-синтетическую модификацию.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 07-04-00990-а и интеграционного проекта СО РАН № 88.

Необычная перегруппировка 3-ациламино-2-фурфурилфуро[2,3-b]пиридинов

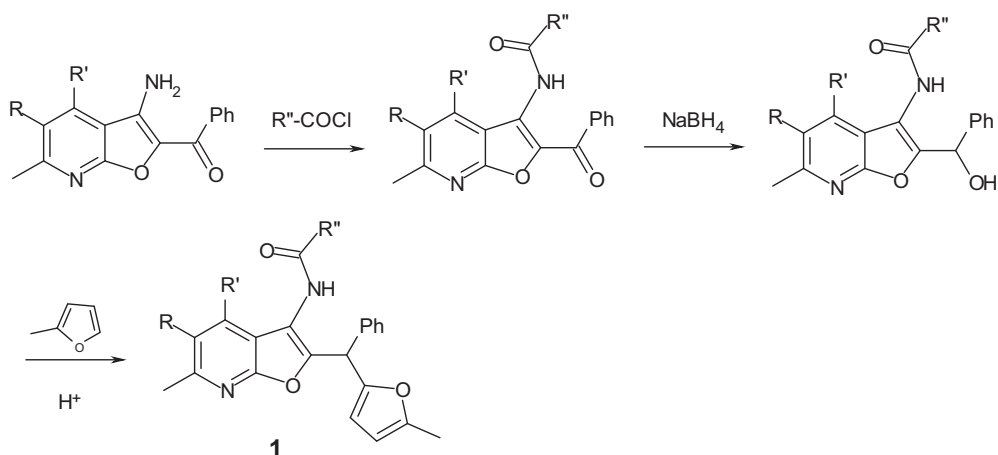
В.К. Василин*, П.С. Шестакова, Т.А. Строганова

Кубанский государственный технологический университет, 350072, Краснодар, ул. Московская, 2

*E-mail: vasvk@mail.ru

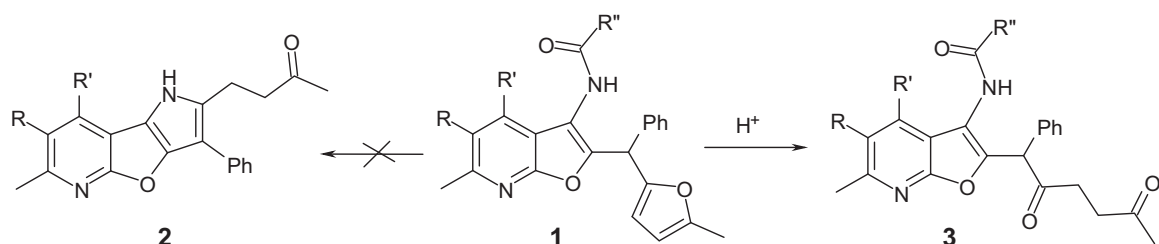
Продолжая наши исследования в области использования производных 3-аминотиено[2,3-b]- и фуро[2,3-b]пиридинов в синтезе полициклических аннелированных и сопряженных гетероциклических систем, мы синтезировали 3-ациламино-2-фурфурилфуро[2,3-b]пиридин **1** в результате последовательности реакций, приведенной на схеме 1.

Схема 1



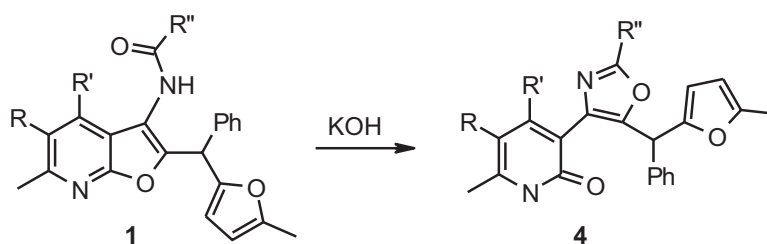
Попытка рециклизации фуранового кольца соединений **1** в кислых условиях вместо ожидаемого пиридофурапирирола **2** привела к образованию продукта протолитического раскрытия – дикетону **3** (Схема 2).

Схема 2



Мы предположили, что причиной этого является низкая нуклеофильность атома азота и для снятия защитной группы провели щелочной гидролиз амидов **1**. Установлено, что при кипячении амидов **1** в спирте в присутствии гидроксида калия происходит не отщепление ацильной группы, а нуклеофильное раскрытие фуранового кольца, аннелированного с пиридиновым циклом. В качестве единственных продуктов реакции с выходами 56-82 % были выделены 3-оксазолилпиридоны **4** (Схема 3).

Схема 3



Найдено, что природа защитной группы оказывает влияние на скорость реакции. Структуры всех синтезированных веществ доказаны комплексом физико-химических методов анализа.

Определение низких содержаний йода в биологических объектах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) с применением газовой генерации

Э.А. Вторушина¹, А.И. Сапрыкин¹, Г. Кнарр²

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 3

²Graz University of Technology, Technikerstrasse 4, A-8010 Graz, Austria

E-mail: maximandella@mail.ru

Известно, что йод относится к жизненно необходимым микроэлементам. Основная его функция заключается в регуляции деятельности щитовидной железы, недостаток гормонов которой приводит к поражению нервной системы и мозга. Профилактика дефицита йода в организме включает в себя, прежде всего, определение его содержания в биосубстратах человека и животных, а также коррекцию его уровня в воде, почве, растениях, продуктах питания и биологически активных добавках. Таким образом, разработка методики определения микроколичеств йода в биологических объектах является актуальной задачей современной аналитической химии.

Одним из способов снижения пределов обнаружения йода спектральными методами является применение окислительной газовой генерации, в результате которой йод, содержащийся в анализируемом растворе в форме йодид-иона, под действием окислителя переходит в газообразный йод, поступающий напрямую в плазму, что в значительной степени позволяет увеличить эффективность введения йода в ИСП. Таким образом, при использовании окислительной газовой генерации для анализа твердых образцов необходим способ пробоподготовки, позволяющий перевести пробу в раствор, содержащий йод в форме йодид-иона. Одним из таких способов является получающий все большее распространение метод сжигания проб в атмосфере кислорода. Однако при использовании данного метода необходимо переведение образца в порошкообразное состояние и прессование таблеток, что для большинства биологических объектов достаточно затруднительно. Кроме того, оборудование для сжигания проб в потоке кислорода имеется лишь в небольшом числе аналитических лабораторий. Поэтому представлялось целесообразным разработать также методику определения йода в биообъектах после их кислотного разложения с применением восстановительной газовой генерации.

Цель настоящего исследования – разработка ИСП-АЭС методик определения йода в биологических образцах с применением газовой генерации после микроволнового сжигания в атмосфере кислорода и после микроволнового кислотного разложения.

Определение йода проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Spectro Ciros (Spectro Analytical Instruments, Германия) в сочетании с газо-жидкостным сепаратором для прямого ввода проб в ИСП. Для разложения образцов

использовали микроволновую печь Multiwave 3000 (Anton Paar Company, Австрия), оборудованную системой для сжигания проб в атмосфере кислорода. Для контроля правильности определения йода в биологических объектах применяли стандартные образцы состава молока Skim Milk Powder BCR 150 и морских водорослей Sea Lettuce BCR 279, а также витамины Supradyn (Roche Consumer Health, Швейцария) с известным содержанием йода.

Окислительная газовая генерация. После процедуры микроволнового сжигания образцов в атмосфере кислорода конечные растворы содержали йод в форме йодид-иона. Для выбора окислительных агентов было исследовано несколько способов газовой генерации молекулярного йода из йодид-иона. Экспериментально установлено, что максимальная интенсивность йода обеспечивается NaNO_2 .

Восстановительная газовая генерация. После процедуры микроволнового кислотного разложения образцов в закрытых системах конечные растворы содержали йод в форме йодат-иона. Поскольку литературных данных по использованию каких-либо восстановительных агентов для генерации молекулярного йода из йодат-иона не имеется, было опробовано действие перекиси водорода не как окислителя, что традиционно применяется при газовой генерации йода из йодид-иона, а в качестве восстановителя. В результате эксперимента было получено значительное увеличение аналитического сигнала йода.

Таким образом, в рамках проведенного исследования разработаны высокочувствительные методики определения йода в биологических объектах методом ИСП-АЭС в сочетании с газовой генерацией. Впервые для определения йода использован способ восстановительной генерации молекулярного йода из йодат-иона. Правильность методик подтверждена результатами анализа стандартных образцов. Разработанные методики определения йода позволяют снизить пределы его обнаружения в биологических объектах методом ИСП-АЭС на 3-4 порядка. Для газовой генерации йода предложена новая конструкция газо-жидкостного сепаратора, который может быть использовать в сочетании с любым ИСП спектрометром.

Новый керамический катодный материал для литиевых источников тока

А.А. Ганноченко, И.Л. Шукаев*

Южный Федеральный Университет, химический факультет, 344090, г. Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 7

*E-mail: ishukaev@rsu.ru

Разработка и модернизация химических источников тока по сей день является одной из актуальнейших научных задач. Используемый в настоящее время в качестве катодного материала кобальтит лития имеет ряд известных недостатков, главный из которых – постепенный фазовый переход, приводящий к потере емкости и порче аккумулятора, а также дороговизну и токсичность кобальта.

Нами получен новый катодный материал для литиевых источников тока – ниобат лития – марганца (2), пригодный литиевых химических источников тока. Результаты предварительных испытаний показали, что он лишен многих недостатков, присущих. Измерение проводимости на переменном токе в интервале частот от 20 Гц до 200 кГц показало частотную дисперсию импеданса, указывающую на преимущественно ионный перенос заряда. Величина ионной проводимости керамики, носящей активационный характер, при 300°C составляет порядка 1 См/м. Это высокое значение, которое ставит данный материал в один ряд с лучшими литий-ионными проводниками. Высокая ионная проводимость необходима для возможности миграции ионов лития в кристаллической структуре, которая протекает при электрохимических циклах. Значение электронной проводимости составляет 0,01 См/м при 300°C.

Проведено около 20 циклов заряд – разряд в электрохимической ячейке. Максимальный удельный ток заряда – разряда составил 50 – 100 мА/г. На кривой заряда видно наличие двух плато при заряде и разряде при 4,2 – 4,5 В ($Mn^{+2} \rightarrow Mn^{+3}$) и 4,6 – 4,8 В ($Mn^{+3} \rightarrow Mn^{+4}$). Полная емкость материала составляет около 100 мА·ч/г, что сравнимо с емкостью кобальтита лития (120 мА·ч/г). В таблице ниже приведено сравнение характеристик нашего материала с известными ранее.

Материал	Напряжение источника тока, В	Емкость, мА·ч/г	Воспроизводимость результатов синтеза
LiCoO ₂	2,5 – 4,3	135 – 150	Удовлетворительная
LiNiO ₂	4,2	210	Очень плохая
LiFePO ₄	3,4	170	Удовлетворительная
LiMn ₂ O ₄	3,5 – 4,5	140	Удовлетворительная
наш	2,8 – 3,6	100	Отличная

Литература

1. M. Stanley Whittingham./ Insertion electrodes as SMART materials: the first 25 years and future promises.// Solid State Ionics. V. 134. 2000. PP. 169–178.
2. J.-M. Tarascon, M. Armand./ Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries.//Nature. V. 414. 2001. PP.359-367.
3. Delmas C., Fouassier C., Hagenmuller P. / Stabilité relative des environnements octaédrique et prismatique triangulaire dans les oxydes lamellaires alcalins A_xMO_2 ($x \leq 1$). // Mater.Res.Bul. 1976. V.11. N 12. P.1483-1488.

Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии производных ферроцена

О.И. Головачева¹, Р.М. Исламова¹, Ю.Б. Монаков¹, О.Н. Чупахин²

¹Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, 450054, г. Уфа, пр. Октября, 71

²Институт органического синтеза УрО РАН, 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22

E-mail: puzin@abrbr.ru

Ферроцен и его производные успешно используются для управления реакцией роста полимерной цепи в условиях радикального инициирования [1, 2]. В настоящей работе было исследовано влияние новых гетероциклических производных ферроцена на процесс радикальной полимеризации метилметакрилата (ММА).



где Az: 1- 1-[пиридил-2]-ферроцен;
 2- 1-[хинолин-2-ил]-ферроцен;
 3- 1-[акридин-9-ил]-ферроцен;
 4- 1-[пирозин-2-ил]-ферроцен;
 5- 1-[пиримидин-4-ил]-ферроцен

Обнаружено, что полимеризация ММА при 60°C, инициированная пероксидом бензоила (ПБ) в присутствии гетероциклических производных ферроцена 1-5, протекает с высокой скоростью вплоть до глубоких степеней конверсий мономера (рис. 1).

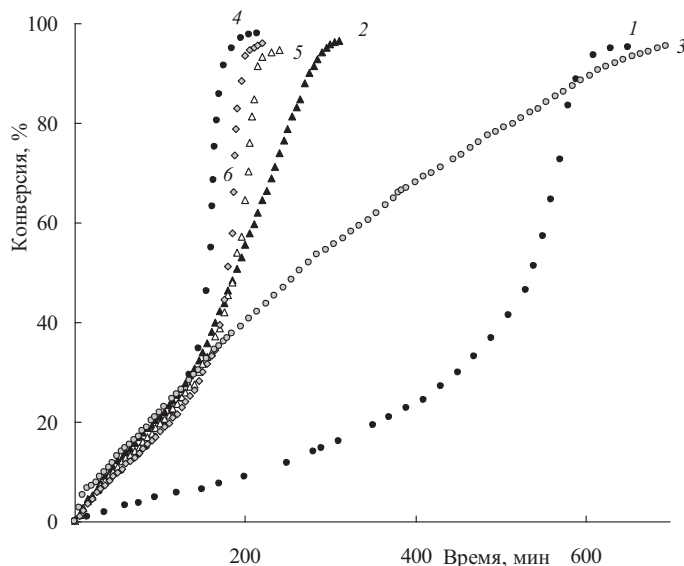


Рис. 1. Зависимость конверсии от времени полимеризации MMA при 60°C в присутствии ПБ (1) и иницирующих систем ПБ – 1 (2), ПБ – 2 (3), ПБ – 3 (4), ПБ – 4 (5), ПБ – 5 (6).

$$[\text{ПБ}] = [1] = [2] = [3] = [4] = [5] = 1.0 \text{ ммоль/л.}$$

На примере гетероциклического ферроцена **1** показано, что начальная скорость полимеризации MMA, инициированной ПБ в присутствии данного металлокомплекса, повышается в 2-7 раз при 70°C, в 2-10 раз при 50°C и в 7-31 раз при 30°C в зависимости от концентрации инициатора и добавки. Значения порядка реакции полимеризации при всех изученных температурах (30-70°C) как по гетарилферроцену **1**, так и по инициатору составили примерно 0.5. Эффективная энергия активации процесса равна 44 ± 3 кДж/моль, что приблизительно в два раза меньше, чем в случае обычной свободнорадикальной полимеризации (80 ± 3 кДж/моль).

Наряду с влиянием гетероциклических производных ферроцена на кинетические закономерности процесса, они позволяют регулировать молекулярные характеристики синтезируемого полиметилметакрилата (ПММА). При инициировании полимеризации MMA при 60°C ПБ введение гетарилферроцена **1** приводит к уменьшению молекулярной массы получаемого полимера (при 5-7% конверсии) в среднем в 3-4 раза по сравнению с образцами на основе одного только инициатора. Значения коэффициентов полидисперсности при этом равны 1.3 – 1.9.

Микроструктура ПММА на основе гетарилферроценов и ПБ отличается более высокой стереорегулярностью. Содержание синдиотактических фрагментов в полимерной цепи возрастает на 8-10%. Увеличение синдиотактичности положительно сказывается на политермических характеристиках синтезированного ПММА, температура начала разложения ПММА, полученного с использованием иницирующих систем ПБ – **1**, возрастает в среднем на 40 – 50°C.

Аналогичные результаты были получены и при использовании в качестве модифицирующих добавок гетарилферроценов **2-5**.

Таким образом, гетероциклические производные ферроцена являются перспективными модифицирующими добавками в комплексно-радикальной полимеризации виниловых мономеров, позволяющие проводить процесс с высокой скоростью, снижать молекулярную массу, повышать стереорегулярность и термостойкость получаемых полимеров.

Литература

1. Первалова Э.Г., Решетова М.Д., Грандберг К.И. Методы элементоорганических соединений. Железоорганические соединения. Ферроцен. М.: Наука. 1983.
2. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A. // Europ. Polym. J. 2001. V.37. № 9. P. 1801.

Особенности мониторинга загрязнения тяжелыми металлами поверхностных вод на примере р. Лев. Хинган

М.В. Горюхин

*Институт комплексного анализа региональных проблем ДВО РАН,
679016, Еврейская АО, г. Биробиджан, ул. Шолом-Алейхема, 4*

E-mail: goruhin@mail.ru

Использование самых современных и совершенных способов разработки минеральных ресурсов нередко ведет к проявлению или активизации различных негативных природно-антропогенных процессов [3]. Извлечение и переработка руд цветных и благородных металлов сопровождается существенным нарушением всех компонентов окружающей среды. Завершение эксплуатации горно-промышленных объектов не означает прекращения их воздействия на окружающую среду; оно продолжается в результате процессов гипергенной переработки рудных минералов, вскрытых горными выработками, накопленных в отвалах и хвостохранилищах [2, 4]. При этом возникает необходимость устранения или смягчения негативных явлений, сопутствующих антропогенной деятельности, путем проведения специальных защитных мероприятий. В первую очередь здесь речь идет об организации службы наблюдения за развитием наиболее опасных явлений с целью своевременной разработки рекомендаций по ликвидации или ослаблению и заблаговременному предупреждению об их возникновении [3].

Разработка месторождений цветных металлов (оловянных и олово-полиметаллических, полиметаллических, золота и др.) одна из отраслей специализации Дальнего Востока. В Еврейской автономной области, в северо-западной её части, разрабатывалось Хинганское месторождение олова (Хинганский ГОК), которое обрабатывалось сначала открытым способом — карьером, а затем шахтным. Работы прекратились в 2005 году. Однако остались не рекультивированные хвостохранилища, содержащие отходы, в том числе минералы содержащие тяжелые металлы (Sn, Cu, Zn, Pb, Fe и др.). Месторождение с трех сторон окружено р. Левый Хинган и его притоками. Существующая практика мониторинга качества природных вод предусматривает отбор проб только в двух точках, выше и ниже пос. Хинганск, в фоновом и контрольных створах соответственно.

По этому целью данной работы является уточнение вклада Хинганского ГОКа в загрязнение поверхностных вод тяжелыми металлами (ТМ) на примере р. Лев. Хинган.

Мониторинг экологического состояния р. Лев. Хинган, проводимый природоохранными организациями за период с 2002 по 2005 годы, показывает [2], что воды загрязнены медью, цинком, свинцом и железом. Анализ их содержания в фоновом и контрольном створах показывает:

1. количество железа в контрольном створе незначительно ниже фонового, но в 2003 году наблюдалось резкое превышение фоновых показателей в два с лишним раза до 4,5 ПДК.
2. содержание меди в контрольном створе выше или равно фоновым показателям (проявляя тенденцию к превышению значений фонового створа), за исключением 2003 г., когда ее концентрация в контрольном створе упала почти в 3 раза по сравнению с фоновым.
3. для выявления закономерностей по содержанию свинца было недостаточно данных. Вместе с тем можно отметить, что в 2004 г. его содержание в контрольном створе превышало фоновые значения в 1,25 раза (2,3 ПДК), в 2005 году наблюдалась обратная картина: в фоновом створе 1,8 и менее 0,25 ПДК в контрольном створе.
4. содержание цинка в контрольном фоне выше чем в фоновом. В 2002 году оно было больше в 3,5 раза (2,5 ПДК), в остальные годы его величина была небольшой, проявляя при этом тенденцию к превышению содержаний в контрольном створе над фоновыми.

Таким образом, влияние комбината выражается в повышенных содержаниях в воде р. Лев Хинган меди, цинка, свинца и в отдельные годы железа. В то же время повышенные содержания ТМ в фоновом створе затрудняют оценку вклада Хинганского ГОКа, поэтому

предлагается увеличить количество точек отбора проб, но их расположение и количество требуют дополнительного изучения.

Литература

1. Горюхин. М.В. Влияние разработки оловянно-полиметаллических месторождений на содержание тяжелых металлов в поверхностных водах, на примере р. Левый Хинган. // Региональные проблемы 2009. №11. С. 63-66.
2. Елпатьевский П.В. Гидрохимические потоки, продуцируемые сульфидизированными техногенными литоаккумуляциями. // География и природные ресурсы 2003. №3. С. 26-34.
3. Емельянов А.Г. Основы природопользования : Учеб. для студ. высш. учеб. заведений - М.: «Академия», 2004. - 304 с.
4. Зверева В.П., Зарубина Н.В. Горнопромышленная техногенная система Дальнегорского района Дальнего Востока и ее воздействие на экосферу. // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология, Геокириология 2008. №6. С. 500-505.

Некоторые особенности внутримолекулярной циклизации 3-аминотиено[2,3-*b*]пиридинкарбоксамидов

М.С. Дарма, Т.А. Строганова, В.К. Василин, Г.Д. Крапивин

Кубанский государственный технологический университет, 350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2

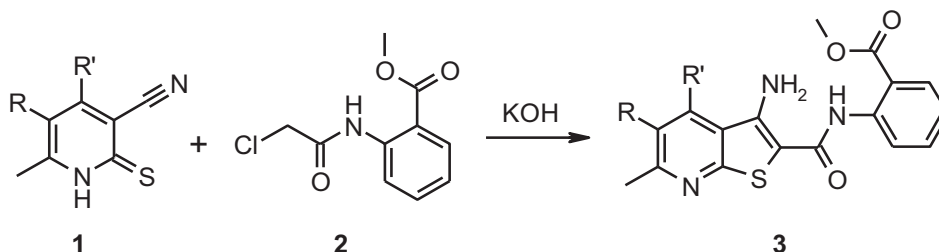
E-mail: tatka_s@mail.ru

Аминоамиды ряда тиено[2,3-*b*]пиридина представляют собой удобные исходные вещества для проведения различных внутри-и межмолекулярных циклизаций, приводящих к образованию полициклических конденсированных систем.

Ранее нами изучена внутримолекулярная циклизация аминоамидов кислот ряда тиенопиридина, полученных из природных α -аминокислот [1].

В данной работе мы представляем результаты исследования циклизаций тиенопиридинкарбоксамидов на основе метилантранилата. Данные соединения синтезированы в результате приведенной на Схеме 1 последовательности реакций:

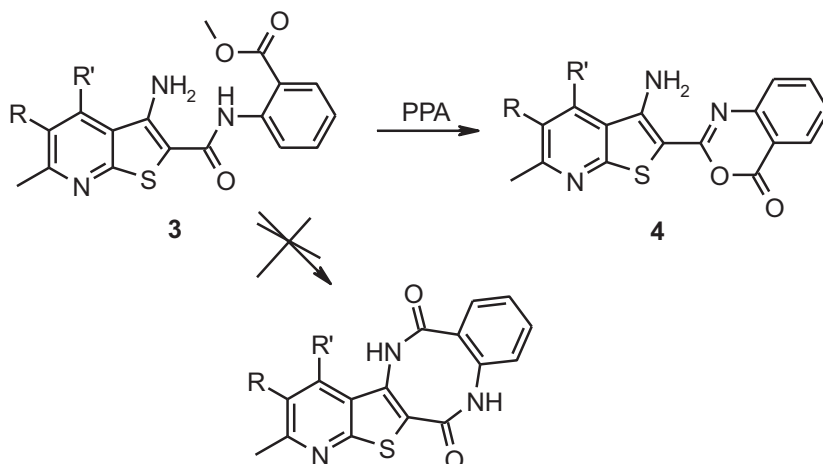
Схема 1



Внутримолекулярная циклизация проводилась при нагревании аминоамидов 1 в среде полифосфорной кислоты при температуре 130-140°C. По аналогии с уже известными производными α -аминокислот мы предполагали, что в указанных условиях будет протекать реакция внутримолекулярного ацилирования аминогруппы с образованием конденсированных производных диазоцина.

Однако оказалось, что в реакции участвует амидная группа, т.е. происходит циклизация, подобная известному методу формирования азлактонов по Эрленмейеру в результате внутримолекулярной дегидратации N-ацилзамещенных α -аминокислот (Схема 2).

Схема 2



Основными продуктами реакции являются производные тиенопиридинилбензоксазинов **4**. Выходы соединений **4** составляют 64–85 %.

Структуры всех полученных соединений доказаны с использованием комплекса методов физико-химических методов анализа.

Литература

1. Строганова Т.А., Василин В.К., Крапивин Г.Д. // 3-я Международная конференция "Химия и биологическая активность азотсодержащих гетероциклов": 20-23 июня 2006 г., г. Черноголовка (Моск. обл.). – Т.1, С. 456-457

Модельные наноразмерные Ag/HOPG катализаторы: приготовление и изучение их свойств

Д.В. Демидов*, И.П. Просвирин, А.М. Сорокин, В.И. Бухтияров

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

*E-mail: demidoff@catalysis.ru

Работа посвящена приготовлению и изучению свойств модельных серебряных катализаторов, представляющих собой наноразмерные частицы серебра, закрепленные на поверхности высокоориентированного пиролитического графита (HOPG). Нанесение серебра проводилось в условиях высокого вакуума (10^{-9} мбар) путем его испарения с последующим осаждением на подложку при комнатной температуре. Содержание серебра и размер наночастиц варьировали путем изменения времени напыления и интенсивности потока частиц металла от источника к подложке. В работе сравниваются две группы модельных образцов: Ag на гладкой и на дефектной поверхности HOPG. Дефекты создавались искусственным путем с помощью бомбардировки поверхности низкоэнергетическими ионами аргона (500 эВ). Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было показано, что для обеих групп образцов наблюдается изменение энергии связи линии $Ag3d_{5/2}$ при уменьшении соотношения Ag/C. Для Ag на дефектной поверхности сдвиг энергии связи определяется эффектами релаксации (эффект конечного состояния), а для Ag на гладкой поверхности HOPG данный сдвиг обусловлен изменением электронных свойств наночастиц серебра (эффект начального состояния). Вероятнее всего, эти эффекты проявляются из-за различной степени взаимодействия металла с дефектной и гладкой поверхностью.

Модельные образцы были изучены методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ). При малых покрытиях серебра ($Ag/C < 0.5$) на дефектной поверхности не наблюдаются наночастицы металла, в то время как на гладкой поверхности отчетливо видны частицы серебра, равномерно распределенные по поверхности. После прогрева образца с

дефектной поверхностью до 200°C появляются частицы Ag, причем их морфология свидетельствует о том, что рост возможно происходит из-под поверхностных слоев графита. Было обнаружено, что контакт с атмосферой воздуха приводит к исчезновению наночастиц, которые воспроизводимо (средний размер и поверхностная плотность) появляются снова после прогрева до 200°C. На основе полученных данных, предложен возможный механизм роста частиц на дефектной поверхности НОРГ. Частицы Ag на дефектной поверхности НОРГ устойчивы к спеканию при повышенных температурах в вакууме и в атмосфере кислорода, в отличие от частиц серебра на гладкой поверхности, которые спекаются при нагревании, образуя агломераты, локализованные вблизи поверхностных дефектов графита.

Роль отдельных элементов микроструктуры железоуглеродистых сталей при бестоковом растворении в азотнокислой и перхлоратной среде

И.С. Денисов*, С.Н. Салтыков

Липецкий государственный технический университет, 398055, г. Липецк, ул. Московская, 30

*E-mail: denisov_i@lipetsk.ru

Железоуглеродистые стали являются одними из основных конструкционных материалов промышленности, а изучение их электрохимического поведения, то есть фундаментальной базы их коррозии, во взаимосвязи с фазовым и структурным составом представляется одной из актуальных проблем современной электрохимии.

Электрохимическое растворение железоуглеродистого сплава в отсутствие внешней поляризации, то есть его саморастворение, является первой стадией коррозии, а также лежит в основе металлографического травления. Основные фазы железоуглеродистого сплава – феррит и цементит, вследствие различия их электрохимических потенциалов, обладают различными скоростями саморастворения. Известно, что скорость анодного растворения феррита на порядок выше, чем цементита, а при саморастворении железоуглеродистого сплава, предполагается, что карбидная фаза в процессе не участвует. В тоже время, перхлоратная среда, используемая в качестве фонового электролита в электроаналитических исследованиях, является часто употребляемой добавкой в методах электрохимического травления и декорирования сталей. Цель настоящего исследования – изучение процесса саморастворения феррито-перлитных сплавов в азотнокислой и перхлоратной среде при параллельном контроле состояния микроструктуры сплава.

Объектами исследования служили железоуглеродистые сплавы с феррито-перлитной (Ст3, Ст45, Ст60) и чистой перлитной (У8) микроструктурами, а также железо-армко. Подготовка поверхности образца заключалась в последовательной шлифовке и полировке до зеркального блеска. Все измерения осуществляли в ячейке с объемным перемешиванием рабочей среды, которой являлся 1 % раствор HNO₃ и перхлората натрия (рН 4.0.). Контроль поверхности стального электрода до и после измерения проводили методами оптической и сканирующей зондовой микроскопии. Сканирование осуществляли в двух перпендикулярных направлениях в полуконтактной моде.

Из полученных результатов установлено, что саморастворение элементов микроструктуры феррито-перлитного сплава в азотнокислой и перхлоратной среде развивается согласно последовательности: *межфазная граница «структурно-свободный феррит-цементит»* → *межфазные границы «феррит-цементит» внутри перлитного зерна* → *межзеренные феррит-ферритные границы* → *тело зерна структурно-свободного феррита*. При этом максимальной скоростью саморастворения обладает граница структурно-свободный феррит-цементит, а минимальной – тело зерна структурно-свободного феррита.

При травлении сплавов в HNO_3 (рис. 1), вблизи стыка зерен структурно-свободного феррита, нами обнаружены области, не подверженные процессу саморастворения (выделены прямоугольником). Ширина зон меняется в диапазоне: для железа ($l=650\div 700$ нм), Ст3 ($l=460\div 500$ нм), Ст45 ($l=640$ нм). По-видимому, найденные зоны характеризуются аномально низкой плотностью дислокаций, что делает их индифферентными при саморастворении.

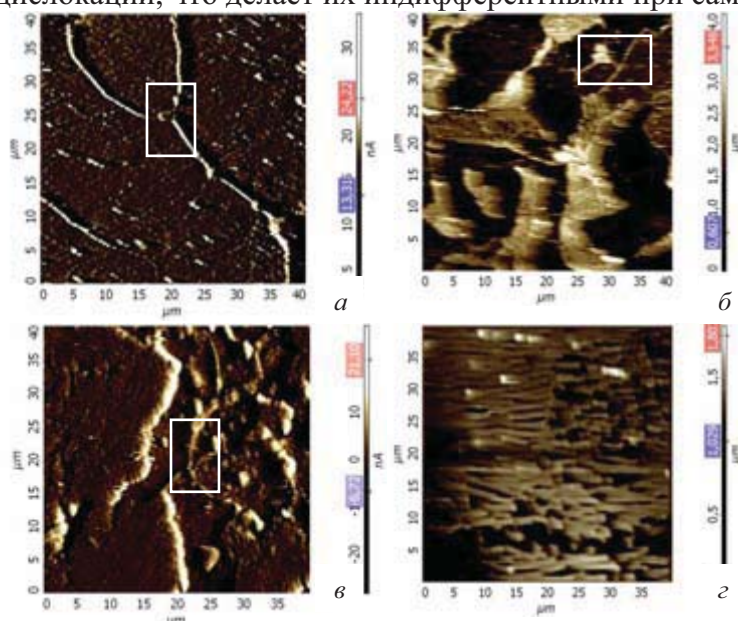


Рис. 1. 2D атомно-силовые изображения поверхности железоуглеродистых сплавов после 5 минут выдержки в HNO_3 : а – железо-армко, б – Ст3, в – Ст45, г – У8, 40×40 мкм².

Выявлено, что развитие процесса саморастворения сталей в HNO_3 и перхлорате происходит как на ферритной, так и на цементитной фазовых составляющих, однако, скорость растворения Fe_3C значительно ниже, чем феррита. Саморастворение Fe_3C начинается с активных центров: в первую очередь, на плоскостях, содержащих планарные дефекты, затем, на блочных границах цементитных пластин (рис. 2).



Рис. 2. 3D атомно-силовые изображения поверхности сплава У8 после различного времени выдержки в HNO_3 : а – 3с, б – 20с, в – 60с, $3500\times 3500\times 120$ нм².

Завершающей стадией саморастворения Fe_3C в HNO_3 является продольный раскол пластины, тогда как в перхлорате окончательное разрушение цементита происходит по контуру отдельного блока (рис.3).

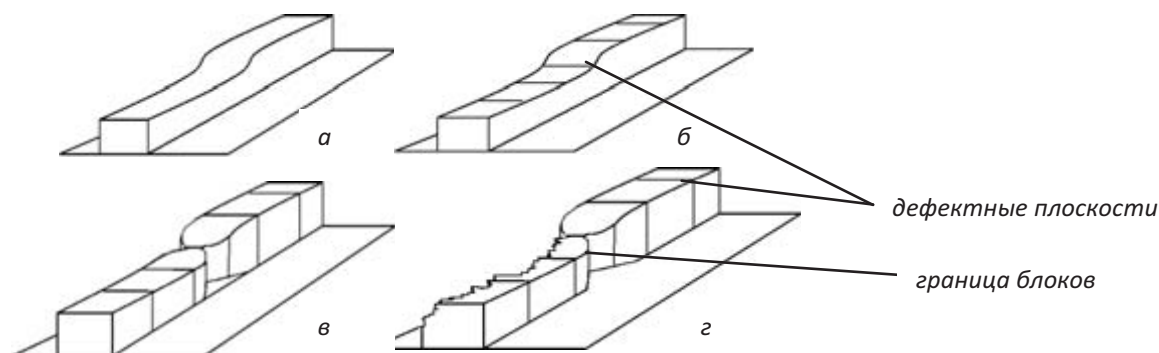


Рис. 3. Схема субструктурного строения и последовательности разрушения пластины Fe_3C в процессе саморастворения.

Кинетика и сорбционные особенности полиэлектролитных гидрогелей на основе 2-гидроксиэтилакрилата

М.А. Дергунов*, Г.А. Мун, А.Ю. Соколов, С.С. Савченко

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050038, Республика Казахстан, Алматы, пр. Аль-Фараби, 71

*E-mail: dmaksym@mail.ru

Новые стимулчувствительные полимеры получены радикальной сополимеризацией 2-гидроксиэтилакрилата (ГЭА), бутилметакрилата (БМА) и акриловой кислотой (АК) с использованием в качестве сшивающего агента полиэтиленгликольдиметакрилата (ПЭГДМА). Процесс инициировали термораспадом динитрила азо-бис-изомаслянной кислоты (ДАК).

Полученные новые гидрогели обладают одновременно и термочувствительностью благодаря наличию в своей структуре гидрофобного компонента БМА и рН-восприимчивостью благодаря содержанию ионогенной составляющей АК. Что позволяет использовать полученные системы в различных областях. Одной из таких областей является очистка питьевых и сточных вод от тяжелых металлов, которые, как известно, обладают специфическими токсичными свойствами и являются устойчивыми загрязнителями с кумулятивным действием.

В данной работе была систематически исследована сорбция микроколичеств ионов Co(II) , Cd(II) , Ni(II) гидрогелями на основе ГЭА, а также определены оптимальные условия кинетики комплексообразования в широком диапазоне гидрофильно-гидрофобного баланса, а также АК. При этом показано, что существенное влияние на комплексообразующие способности оказывает концентрация тяжелых металлов. При этом сорбционное равновесие достигается в течение 3–4 часов в зависимости от состава полимерной сетки, концентрации и природы ионов. Линейные размеры образцов гидрогелей фиксировались с помощью катетометра и оценивали по относительному объему (V/V_0), где V_0 и V – объемы образца при синтезе и состоянии равновесия.

Методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) было показано, что с увеличением АК концентрация сорбирующихся металлов увеличивается пропорционально. Установлено, что комплексообразующая способность исследуемых гидрогелей усиливается в ряду Co(II) , Cd(II) , Ni(II) , что подтверждается методом РФА.

Таким образом, проведенные систематические исследования по сорбции Co(II) , Cd(II) , Ni(II) в статических условиях позволяют рекомендовать их в качестве доступных сорбентов для очистки природных и неагрессивных сточных вод.

Синтез модифицированных углеродных материалов на основе бурого угля

О.С. Ефимова*, Ю.Ф. Патраков

Институт угля и углехимии СО РАН, 650065, г. Кемерово, пр. Ленинградский, 10

*E-mail: efimovaos@mail.ru

Ассортимент предшественников углерода для синтеза углеродных материалов (УМ) охватывает широкий круг материалов различного происхождения: растительного (целлюлоза, древесина и ее отходы, и др.), угольного (антрацит, каменные, бурые угли, торфы), продукты углепереработки в различном агрегатном состоянии (кокс, пек, жидкие и газообразные углеродсодержащие продукты), синтетические полимеры и др. [1]. Выбор того или иного углеродного прекурсора во многом определяет свойства конечного УМ. Например, результатом использования гумусовых углей низкой степени метаморфизма -

бурых и длиннопламенных, отличающихся достаточно высоким выходом летучих веществ, являются УМ с повышенной пористостью.

Введение активных наполнителей в углеродный прекурсор позволяет варьировать условия синтеза УМ и, как следствие, изменять свойства результирующего продукта. Использование в качестве таких наполнителей кремнийсодержащих соединений позволяет варьировать гидрофобность поверхности УМ, термоокислительную и механическую стойкость, пористые характеристики. Ранее было показано, что присутствие соединений кремния влияет на процессы термопревращения каменного угля, сдвигая температуру интенсивного газовыделения и изменяя выход углеродного остатка [2].

Целью исследования являлось изучение влияния механохимического введения диоксида кремния на свойства синтезируемого кремнийсодержащего УМ. В качестве ископаемого угля использовали бурый уголь Барандатского месторождения (разрез Кайчакский, пласт Итатский, фракция < 0,2 мм), деминерализованный в соляной и плавиковой кислотах. В процессе обработки кислотами, пористость и содержание карбонильных (=CO) и гидроксильных (-OH) групп не изменяется, а количество карбоксильных (-COOH) возрастает в 3 раза. Характеристика обеззоленного угля приведена в табл. 1.

Табл. 1. Характеристика бурого угля.

Образец	Содержание, %				Содержание групп, мг·экв/г			S _{уд} , м ² /г
	С	Н	О	А	-COOH	-OH	=CO	
Б _{исх}	61,9	5,4	31,5	1,2	1,0	2,4	3,0	6

Мелкодисперсный диоксид кремния (белая сажа БС – 120, ГОСТ 18307 – 78) вводили механохимическим способом в количестве 10 и 30 мас.%. Механохимическое введение проводили в мельнице-активаторе АГО-2 планетарно-центробежного типа на воздухе с использованием в качестве воздействующих тел стальных шаров. Условия проведения механообработки (МО): загрузка барабана - 200 г шаров, 10 г образца; время воздействия – 30 мин; мощность, вводимая шарами, - 100 Вт/г; центробежное ускорение шаров - 60 g. Полученные композиции угля с соответствующим количеством диоксида кремния обозначаются Б¹⁰_{МО} и Б³⁰_{МО}. Свойства композиций приведены в табл. 2.

Табл. 2. Свойства композиций и УМ на их основе.

Образец	Содержание групп, мг·экв/г			S _{уд} , м ² /г
	-COOH	-OH	=CO	
исходный				
Б _{МО}	1,1	3,0	3,0	5
Б ¹⁰ _{МО}	0,9	2,7	2,5	5
Б ³⁰ _{МО}	0,7	1,8	1,9	9
УМ				
Б _{МОК}	0	0,4	2,3	183
Б ¹⁰ _{МОК}	0	0,7	2,9	421
Б ³⁰ _{МОК}	<0,02	0,8	2,9	281

В результате механохимической обработки индивидуального угля содержание -COOH и =CO - групп меняется мало; несколько возрастает содержание -OH - групп, за счет окисления части углерода при контакте с кислородом воздуха. S_{уд} практически не изменяется, поскольку наряду с измельчением угля происходит и агрегация диспергированных частиц, которая и превалирует в данных условиях проведения МО.

При введении различных количеств диоксида кремния в композиции снижается содержание кислородсодержащих групп, по-видимому, за счет уменьшения доли углеродной части в составе смеси. При этом несколько увеличивается S_{уд}, что может объясняться наличием собственной пористости у SiO₂.

Для получения кремнийсодержащего УМ, композиции подвергались термообработке до 900°C в муфельной печи в закрытых тиглях. Свойства полученных УМ приведены в табл. 2. При нагревании с поверхности практически полностью удаляются термически неустойчивые

карбоксильные группы, значительно уменьшается содержание гидроксильных. Содержание карбонильных групп изменяется неоднозначно: в случае УМ на основе угля без добавки – уменьшается, а для УМ на основе композиций увеличивается пропорционально содержанию SiO_2 . В результате термической деструкции композиций формируется пористая углеродная структура, обладающая значительной площадью поверхности (табл. 2). Для УМ на основе $\text{B}^{10}_{\text{мо}}$, $S_{\text{уд}}$ выше, чем в случае 30 % добавки, а также УМ на основе индивидуального угля.

Таким образом, механохимическое введение небольших количеств SiO_2 в бурый уголь способствует формированию в процессе термодеструкции УМ с повышенной пористостью.

Литература

1. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск, 1995. 518 с.
2. Ефимова О.С., Хохлова Г.П., Хицова Л.М. Влияние кремнийсодержащих соединений на термопревращения природных углеродсодержащих соединений при формировании углеродной структуры. // Вестник КузГТУ. № 6.2. 2006. С. 115-117.

Коррозионное поведение стали 20Х23Н18 и сплава Х30Н45ЮТ в эвтектическом расплаве карбонатов лития и калия

В.И. Жук*, В.Я. Кудяков, С.М. Перин

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22

*E-mail: Zhuk@ihte.uran.ru

Расплавленные карбонаты щелочных металлов привлекают внимание многих исследователей из-за их успешного применения в топливных элементах. Одной из главных проблем в работе расплавкарбонатного топливного элемента является коррозия металлических компонентов, то есть сепараторов под воздействием карбонатного расплава.

Целью данной работы является исследование коррозионного поведения стали 20Х23Н18 и сплава Х30Н45ЮТ при температуре 650°C в расплаве карбонатов лития и калия (68/32 мол.%) гравиметрическим, химико-аналитическим методами и при ступенчатой анодной поляризации в потенциодинамических условиях в окислительной атмосфере.

Окислительная атмосфера представляла собой смесь воздуха и 20 % диоксида углерода, газовую смесь готовили заранее в отдельном баллоне, контролируя парциальное давление по образцовому манометру.

В качестве образцов использовали тонкие пластины размерами около 20x10x0,8 мм, которые перед опытами шлифовали на наждачной бумаге, обезжировали и взвешивали на аналитических весах.

Для приготовления солевых смесей использовали реактивы квалификации “хч” и “чда”.

Средняя скорость коррозии стали 20Х23Н18 в окислительной атмосфере составила 0,08 г/(м²ч), а для сплава Х30Н45ЮТ - 0,025 г/(м²ч).

По данным РФА на поверхности образцов обнаружены следующие фазы: LiFeO_2 , LiCrO_2 , NiCr_2O_4 , Fe_2O_3 ; (сталь 20Х23Н18), и LiFeO_2 , LiCrO_2 , (Ni, Fe), LiNiO_2 (сплав Х30Н45ЮТ).

Толщина внутреннего оксидного слоя стали 20Х23Н18 составляет 42 мкм, внешнего – 28 мкм, во внутреннем оксидном слое находится кремний и хромом, во внешнем имеется железом и никель. Толщина оксидного слоя сплава Х30Н45ЮТ составляет 11 мкм. На внутренней границе оксидный слой обогащен хромом, ближе к поверхности – никелем, железом.

Модификация структуры и свойств эластичных пенополиуретанов углеродными нанотрубками

Е.А. Захарычев, С.А. Рябов

Нижегородский государственный университет им. Н.И.Лобачевского, 603950, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

E-mail: neo--@mail.ru

Углеродные нанотрубки в последнее десятилетие привлекают большое внимание исследователей, как перспективные модификаторы структуры полимерных материалов. В частности, одним из применений нанотрубок является введение их в полимерные материалы с целью улучшения физико-механических и электрических свойств.

Нами исследованы процессы формирования эластичных пенополиуретанов в присутствии каталитических количеств многослойных углеродных нанотрубок. Образцы синтезировались традиционным методом одностадийного смешения компонентов А (длинноцепный полиол с каталитической системой) и Б (изоцианат). Исследовались следующие аспекты:

- Эффективность «растворения» углеродных нанотрубок в зависимости от дисперсионной среды (полиол, изоцианат), времени ультразвуковой обработки, метода функционализации нанотрубок;

- Зависимость физико-механических показателей эластичных пенополиуретанов от концентрации нанотрубок, метода их функционализации, природы используемых катализаторов.

На данном этапе исследований получены следующие результаты:

- Максимальные результаты получены при ультразвуковом введении нанотрубок с привитыми гидроксильными группами в компонент Б;

- Введение углеродных нанотрубок уменьшает каталитическую активность системы, что объясняется адсорбцией катализаторов на поверхности нанотрубок.

- Введение различных катализаторов в систему наряду с нанотрубками улучшает различные физические параметры пенополиуретанов, так например введение 0,1 % нанотрубок в присутствии ацетата калия увеличивает напряжение сжатия при 40 %-ой деформации почти в два раза (рис. 1), а в присутствии октоата олова снижает относительную абсорбцию энергии при деформации на 25 % (рис. 2).

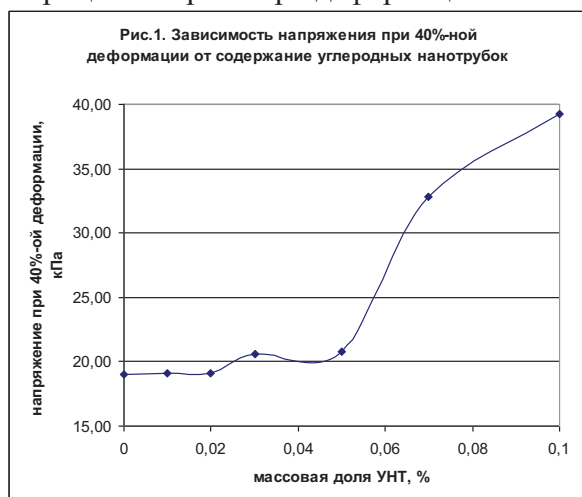


Рис. 1. Зависимость напряжения при 40 %-ной деформации от содержания углеродных нанотрубок.

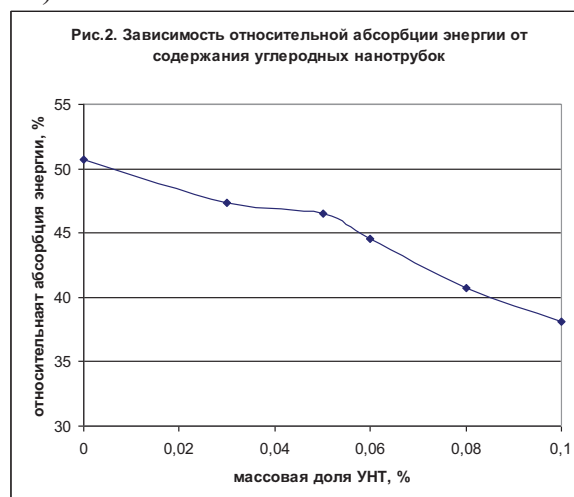


Рис. 2. Зависимость относительной абсорбции энергии от содержания углеродных нанотрубок.

Физико-химические свойства композиционных материалов на основе модифицированной древесины и соединений натрия

Н.В. Игнатова*, В.А. Новоженев

Алтайский государственный университет, 656049, г. Барнаул, пр. Ленина, 61

*E-mail: ignatova-natalya@yandex.ru

В последнее время решаются вопросы экономичности производства, безотходности использования сырья при одновременном улучшении экологической ситуации.

Одним из возможных путей решения проблем является изготовление материалов на основе растительного сырья, в частности на основе или с включением в состав композиции древесины, как ежегодно возобновляемого и нетоксичного сырья.

Традиционно для изготовления древесных композиционных материалов (например, древесностружечных и древесноволокнистых плит) в качестве связующего используют синтетические терморезактивные смолы, приготовленные на основе фенолов, мочевины, формальдегида или изоцианатов. Производителям в процессе их создания, а потребителям во время эксплуатации приходится сталкиваться с трудноразрешимыми проблемами. Во-первых, синтетические связующие дороги, их стоимость может составлять до 50 % стоимости готового материала. Во-вторых, в процессе эксплуатации такой конструкционный материал выделяет в окружающую среду большое количество летучих компонентов, оказывающих неблагоприятное воздействие на живые организмы. В связи с этим не прекращается поиск решения проблемы использования терморезактивных смол и волокнистых материалов на их основе, а также поиск новых связующих веществ в мебельной промышленности и жилищном строительстве.

В настоящей работе использован подход к безотходному химическому модифицированию всего лигноуглеводного комплекса древесины осины ацелированием с применением предварительной кавитационной обработки и использованием при этерификации мягкого катализатора (сульфата аммония), которые позволяют проводить процесс наиболее полного модифицирования древесины без применения токсичных и дорогих органических растворителей.

Изучены свойства продуктов этерификации древесины. Установлено, что полученные продукты ацелирования содержат до 48 %, связанных ацетильных групп, растворимы в хлороформе до 84 %, обладают термопластичными свойствами, относительно термически устойчивы до 120°C и могут быть использованы в качестве термопластичного связующего для получения композиционных материалов.

На основе ацелированной древесины осины методом наполнения с последующей термообработкой при 120°C и прессованием под давлением 3 МПа получены композиционные материалы (КМ), содержащие в качестве наполнителей соединения натрия (соли и гидроксид), вводимые в количествах от 10 до 90 % по массе. Полученные материалы имеют предел разрушения до 456 кг/см² при 30 мас.% содержании гидроксида натрия и 317 кг/см² при 90 мас.% содержании сульфата натрия; обладают диэлектрическими свойствами (удельное сопротивление превышает 10⁶ Ом·см).

Методом дифференциального термического анализа изучена термическая устойчивость образцов КМ. Данные термограмм указывают на устойчивость материалов до 120°C (потеря массы не превышает 1 %); при этом основные реакции деструкции образцов КМ начинаются лишь при 210°C.

Изучение ИК-Фурье-спектров КМ показало, что основные полосы поглощения, характерные для связующего, наблюдаются в спектрах всех КМ, содержащих в качестве наполнителей 30 мас.% соединений натрия, при незначительном изменении их интенсивностей и сдвигах в сторону больших частот в областях ответственных за колебания сложноэфирных групп. В спектре образца композиционного материала, содержащего в качестве наполнителя 70 мас.% сульфата натрия, отсутствует полоса поглощения в области

около 3450 см^{-1} , ответственной за колебания гидроксильных групп, вовлечённых во внутри- и межмолекулярные водородные связи. При этом значительно отличается спектр композита состава: 30 % МД и 70 % NaOH, в котором отсутствуют полосы поглощения при 1750, 1370, 1230, 610 см^{-1} , обусловленные колебаниями сложноэфирных групп, что однозначно указывает на их исчезновение и вероятность образования нового соединения.

Кроме того, установлено, что при увеличении в образцах КМ содержания модифицированной древесины (уменьшении содержания наполнителей соответственно) улучшаются гидрофобные свойства, что в свою очередь обусловлено гидрофобностью самой ацетилированной древесины. Полученные нами материалы имеют довольно низкую влажность до 4,7 % и обладают хорошими гидрофобными свойствами (водопоглощение до 1,6 % и водоразбухание по толщине менее 1 %) при 90 %-ном содержании МД.

Таким образом, разработан и реализован способ получения новых строительных и отделочных композиционных материалов из модифицированной ацетилированием древесины осины и неорганических наполнителей, позволяющий изготавливать композиты, обладающие хорошими техническими и экологическими характеристиками, и снижать затраты на их получение, решая вопросы экономичности производства, безотходности использования сырья.

Микроэмульсионное инкапсулирование инсулина

Е.В. Ильющенко*, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко, Г.А. Арустамян

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Мусская пл., 9

*E-mail: e_ilyushenko@mail.ru

Несмотря на многочисленные достижения и высокие темпы развития современной фармацевтики, вопросы обеспечения направленного действия лекарственных препаратов, а также увеличения продолжительности их терапевтического действия все еще окончательно не решены. Большинство белковых препаратов нельзя вводить перорально из-за проблем, связанных с денатурацией в кислой среде желудочно-кишечного тракта. Общий способ введения этих белков - внутривенные инъекции. Многие белки имеют короткие периоды распада в кровотоке, их необходимо вводить часто и в высоких дозах, для обеспечения терапевтической эффективности, что может привести к побочным эффектам. Одним из методов решения этой проблемы является применение технологии микрокапсулирования. Микрокапсулированные системы способны осуществлять доставку лекарственных препаратов в нужное место организма в заданный момент времени в необходимой концентрации. Кроме того, с помощью микрочастиц можно манипулировать кинетикой высвобождения лекарственного средства, достигая оптимального терапевтического эффекта.

Типичным примером такой ситуации может служить инсулин. На сегодняшний день сахарный диабет неизлечим, больные диабетом вынуждены принимать препараты инсулина на протяжении всей жизни. Микрокапсулирование инсулина значительно повышает качество жизни больных сахарным диабетом, так как такие препараты вводятся перорально или ингаляционно, являются термостабильными, обладают высокой биодоступностью.

В результате данного исследования разработана методика микрокапсулирования инсулина методом простой коацервации (микроэмульсионного инкапсулирования). При инкапсулировании в качестве материала оболочки был использован поли(лактид-гликолид) с соотношением молочной и гликолевой кислот 75:25 или PLGA 75:25.

В случае микроэмульсионного инкапсулирования процесс получения микрокапсул складывается из двух стадий: 1) получения микроэмульсии, дисперсная фаза в которой представляет собой водный раствор инсулина, а дисперсионная среда – органический растворитель (гексан); и 2) формирования полимерной оболочки на поверхности капель микроэмульсии. В качестве поверхностно-активного вещества для стабилизации микроэмульсии был использован ди(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия (АОТ).

Формирование полимерной оболочки на поверхности капель происходит за счет простой коацервации при введении в микроэмульсию раствора полимера в органическом растворителе.

При разработке метода микроэмульсионного микрокапсулирования были проведены фазовые исследования для системы (вода + инсулин)/АОТ/гексан и определены границы существования микроэмульсионной области при различных температурах. Показано, что при увеличении температуры микроэмульсия существует в более широком диапазоне концентраций дисперсной фазы. Кроме того, были исследованы зависимости солюбилизационной емкости растворов АОТ от концентрации АОТ и инсулина. Показано, что с ростом концентрации АОТ солюбилизационная емкость прямо пропорционально увеличивается, в то время как изменение концентрации инсулина не оказывает на нее существенного влияния.

Размер полученных микрокапсул в жидкой фазе (до выделения в твердом виде) по данным динамического рассеяния света находится в интервале 80 – 200 нм (радиус).

Таким образом, полученные в результате данной работы микрокапсулы, содержащие инсулин, могут быть использованы для лечения диабета. Применение таких микрокапсулированных препаратов позволяет существенно повысить уровень жизни инсулинозависимых пациентов.

Конверсия синтез-газа в бензин через диметиловый эфир

Д.А. Ионин*, Н.А. Маркова, Н.В. Колесниченко, С.Н. Хаджиев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 29

*E-mail: ionin@ips.ac.ru

Конверсия метана в синтез-газ $\text{CO} + \text{H}_2$ является одной из важнейших химических реакций, которая предшествует получению широкого спектра химически ценных продуктов, в том числе углеводородов (жидкое топливо) и позволяет решить проблему рационального использования природного или попутного газов.

В ИНХС РАН разрабатывается способ получения высокооктанового бензина из синтез-газа через диметиловый эфир (ДМЭ). Синтез-газ, получаемый конверсией природного или попутного газа, в двухконтурном реакционном узле превращается в диметиловый эфир (ДМЭ) и затем в высокооктановый бензин

Разработанный способ позволяет получать высококачественный бензин с высоким выходом 70 % при конверсии диметилового эфира 98-99 %, при среднем составе бензина масс: изопарафины 60-65 %, н-парафины 8 %, циклические углеводороды 10-12 %, ароматические углеводороды 17-20 %. Полученный бензин имеет октановое число не менее 90 пунктов (по и.м.).

С использованием газовой смеси, состав которой моделируют состав синтез-газа, получаемого из природного или попутного газов, изучено влияние природы различных компонентов (CO_2 , CH_4 , H_2O , метанол, и др.) и их содержания на каталитические свойства цеолитного катализатора в конверсии ДМЭ в углеводороды.

Разработаны технологические приемы, обеспечивающие пониженное коксообразование, высокую активность и стабильность катализатора, а также возможность селективного направления процесса в сторону выхода и качества бензина.

Основными компонентами образующегося бензина являются изо-парафиновые и алкилароматические углеводороды. Бензол и дурол практически не образуются. По всем параметрам синтезированный бензин соответствует нормам Евро-4 или превосходит их.

Катализатор протестирован на пилотной установке конверсии ДМЭ и показал высокую стабильность в течение длительного времени (не менее 600 часов).

Закономерности формирования наноразмерных частиц катализатора в углеводородных средах

М.Х. Кадиева*, С.Н. Хаджиев, Х.М. Кадиев, Т.В. Яковенко

Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 29

*E-mail: mkadieva@ips.ac.ru

Изучение наноразмерных материалов, а также методов их получения, является сегодня одним из наиболее важных направлений в науке, стимулирующим развитие способов управляемого синтеза наноразмерных структур с уникальными свойствами.

Закономерности формирования наноразмерных систем являются основой для интенсификации существующих процессов химической технологии, а также для получения разнообразных дисперсных материалов, к которым относятся адсорбенты, катализаторы, конструкционные материалы и т.д.

В данной работе исследовано формирование наноразмерных частиц каталитических систем с контролируемой кривой распределения частиц по размерам в модельных углеводородных средах. В качестве стабилизатора использовали бис-(2-этилгексил) - сульфосукцинат натрия (АОТ) и Спан 80. Углеводородная среда представлена высококипящими парафиновыми углеводородами и нефтяными фракциями. Водная фаза растворов представлена водорастворимыми прекурсорами оксида молибдена MoO_3 , алюминия Al_2O_3 и кремния SiO_2 . Полученные после предварительного ультразвукового диспергирования (22 ± 1.65 кГц, 5-10 мин) обратные эмульсии подвергали обработке при температурах до 250°C и атмосферном давлении в лабораторных условиях. Эмульсии содержали не более 2 мас.% воды, 0.1% металла и около 5 мас.% ПАВ.

Устойчивость эмульсий в пентадекане повышается при введении стабилизатора (АОТ), при этом наблюдается переход от мутных систем к бесцветным прозрачным, что говорит о формировании в присутствии АОТ микроэмульсии. Изучение влияния состава эмульсии на дисперсность формирующихся при термообработке коллоидов показало, что для получения стабильных наноразмерных коллоидов с содержанием прекурсора более 0.1 мас.% (в пересчете на металл) необходимо работать в области концентраций ПАВ от 6 % и выше.

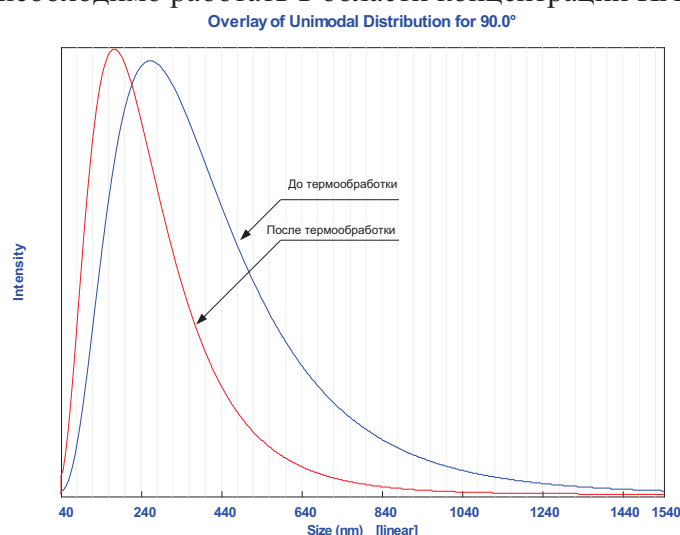


Рис. 1. Сравнение дисперсности эмульсии и суспензии (состав эмульсии – пентадекан, 500 ppm Mo, 1 % H₂O, 5.5 % ПАВ).

Получены предварительные экспериментальные данные, свидетельствующие о принципиальной возможности получения достаточно стабильных коллоидов наноразмерных каталитических частиц в углеводородных средах из различных прекурсоров (рис. 1).

Выявлены некоторые закономерности формирования наноразмерных частиц в жидких средах.

Разработанный способ получения наноразмерных частиц в углеводородной среде будет использован для получения наноразмерных частиц каталитических компонентов в эмульсии сырья (мазута или гудрона) с водным раствором прекурсоров катализатора – водорастворимых солей каталитических металлов (молибдена, алюминия и др.).

Пространственное разделение зарядов в молекулах четыреххлористого углерода в жидкой фазе. ИК-спектральные проявления

И.И. Гринвальд, И.Ю. Калагаев

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева,
603000, г. Нижний Новгород, ул. Минина, 24, 1-ый корпус

E-mail: kalif@mail2k.ru

Четыреххлористый углерод является типичным органическим растворителем, который обладает слабополярными свойствами. Однако в некоторых случаях CCl_4 проявляет аномально высокую полярность. Для объяснения этого явления нами предложена модель, в которой предполагается образование молекулярных состояний с пространственным разделением зарядов.

Для молекулы CCl_4 возможны две схемы разделения зарядов. При этом порядок одной из связей становится меньше, а связь становится более ионной, порядок же других связей возрастает. Очевидно, что в первом случае образуется карбокатионная система с плоской геометрией, а во втором – карбоанионная с пирамидальной геометрией. Если не рассматривать неэквивалентность связей CCl_i в системах с разделенными зарядами, то геометрия фрагмента CCl_3 в структурах **a** и **b** соответствует точечной группе симметрии C_{3v} . Поэтому в ИК-спектрах должны проявляться два валентных колебания связей CCl фрагмента CCl_3 типа симметрии А и Е. На рисунке 1 показаны направления смещений атомов в этих колебаниях. Интенсивность i -го нормального колебания пропорционально изменению дипольного момента ΔM_i . В первом приближении модели эффективных зарядов ΔM_i определяется из уравнения:
$$\Delta \vec{M}_i = \sum_{\alpha} \Delta \vec{R}_{\alpha}^i \cdot e_{\alpha}^0 + \sum_{\alpha} \Delta \vec{R}_{\alpha}^i \sum_{\beta} \frac{\partial e^0}{\partial R_{\beta}} \cdot \Delta \vec{R}_{\beta}^i$$
, где \vec{R}^i - смещение атома (α, β) в i -ом нормальном колебании, e^0 - эффективный заряд атома (α, β).

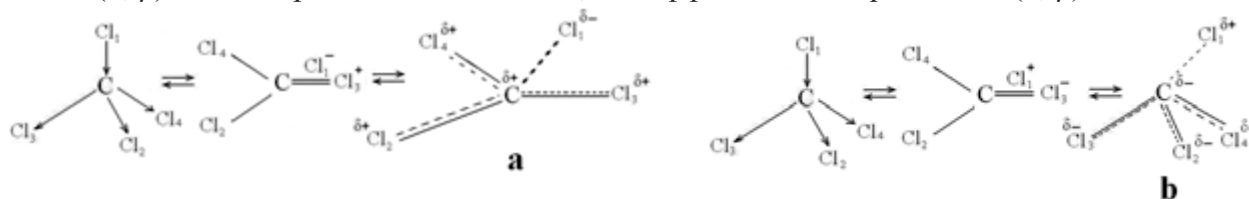


Схема I

Схема II

Из уравнения следует, что валентное колебание νCCl_i типа симметрии А для плоской структуры **a** (схема I) может проявиться в ИК-спектре только за счет неэквивалентности связей CCl_i . Поэтому интенсивность этого колебания должна быть значительно меньше, чем интенсивность колебания типа симметрии Е (см. рис. 1). Для пирамидальной структуры **b** (схема II) интенсивности валентных колебаний νCCl_i типа симметрии А и Е соизмеримы. В ИК-спектре жидкого хлороформа (CHCl_3), для которого единственно возможной является пирамидальная геометрия, наблюдаются две относительно интенсивные полосы поглощения при 758 и 669 cm^{-1} . В то же время для основной формы CCl_4 в жидком состоянии наблюдается интенсивная, расщепленная на две компоненты (785 и 760 cm^{-1}) полоса поглощения (см. рис. 2), которая очевидно относится к колебаниям типа Е. Полоса, которую

можно отнести к валентному колебанию νCCl_i типа симметрии А, обнаружена при 630 см^{-1} , но она очень слабая. Это указывает на то, что основная форма молекулы CCl_4 в жидком состоянии близки к плоской структуре, которая стабилизируется по схеме I. С другой стороны, для CCl_4 наблюдаются три, расщепленные на две компоненты каждая, ИК-полосы при $1583, 1551\text{ см}^{-1}$; $1254, 1218\text{ см}^{-1}$ и $1006, 980\text{ см}^{-1}$ (рис. 3). Эти полосы отнесены нами к колебаниям трех неэквивалентных сопряженных CCl_i связей в пирамидальной структуре типа **b** (см. схему II). Поскольку в этом случае карбоанионный центр является хиральным, то расщепление полос может быть связано с изомерией у центрального атома углерода (инверсия пирамидальных структур с некоторым энергетическим барьером).

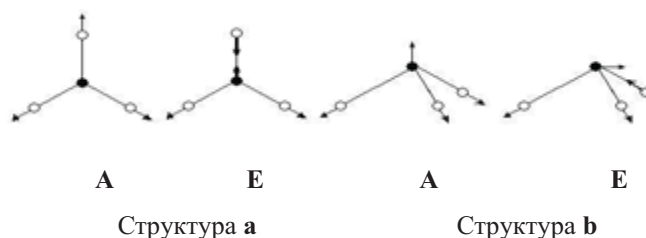


Рис. 1. Смещение атомов в валентных колебаниях CCl_i связей (νCCl_i) типа симметрии А и Е для плоской и пирамидальной структуры.

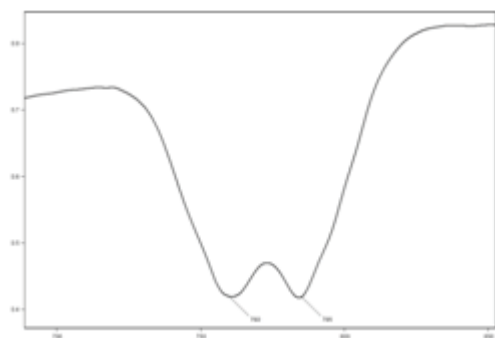


Рис. 2. ИК-полосы поглощения валентных колебаний CCl связей в основной форме жидкого четыреххлористого углерода в области $850\text{-}700\text{ см}^{-1}$.

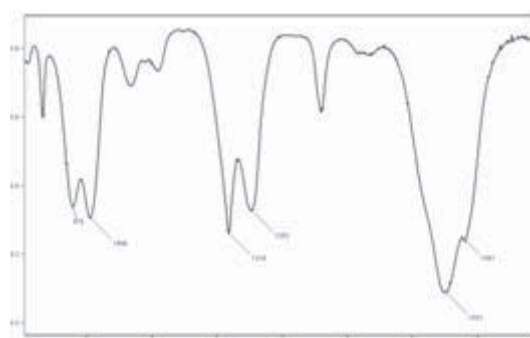


Рис. 3. ИК-спектр жидкого четыреххлористого углерода в области $1600\text{-}900\text{ см}^{-1}$.

Таким образом, ИК-спектроскопические данные показывают, что молекулы CCl_4 в жидкой фазе могут существовать в двух формах с пространственным разделением зарядов (см. схемы I и II).

Синтез вицинальных дибромзамещенных *n*-алкилбензойных кислот и синтезы на их основе

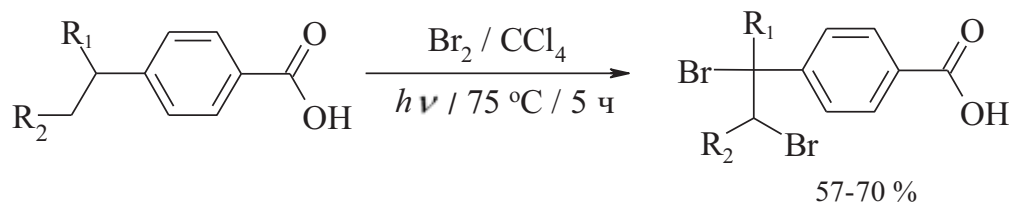
Н.В. Камкина*, С.В. Красников, Д.А. Евграфова

Ярославский государственный технический университет, 150023, г. Ярославль, Московский пр-кт, 88

*E-mail: kamkinanv@ystu.ru

n-Алкилбензойные кислоты, содержащие вицинальные атомы галогена в боковой цепи, являются перспективными полупродуктами органического синтеза, так как имеют в своей структуре три функциональных центра и в дальнейшем могут использоваться для синтеза соединений различных классов. Одним из способов синтеза указанных кислот является реакция свободно-радикального бромирования *n*-алкилбензойных кислот, которая для этих соединений практически не описана в литературе. Ранее нами описывалось монобromирование некоторых *n*-алкилбензойных кислот [1].

В продолжении данной работы нами проведено свободно-радикальное бромирование серии *n*-алкилбензойных кислот, содержащих алифатические и алициклические заместители. Структура и чистота синтезированных целевых продуктов доказывалась с помощью методов ИК, ^1H ЯМР-спектроскопии и масс-спектрометрии.



где R_1 и R_2 – H, Alk; R_1R_2 – диалкил

С помощью кинетических методов и квантово-химических расчетов сделано предположение о возможном механизме образования продуктов бромирования в указанной реакции.

На основе вицинальных дибромзамещенных *n*-алкилбензойных кислот были разработаны методы синтеза различных азот- и кислородсодержащих гетероциклических соединений.

Литература

1. Овсянников О.Н. Синтез замещенных фенилизопропилиденбензойных кислот / О.Н. Овсянников, С.В. Красников, Т.А. Обухова и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2007.- Т.50, Вып. 4.- С. 68-71.

Кинетические закономерности сорбции тяжелых металлов на углеродминеральном сорбенте из сапропеля

Т.А. Коваленко*, Л.Н. Адеева

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

*E-mail: kovalenko_85@list.ru

В связи с растущими темпами загрязнения окружающей среды актуальна разработка сорбентов для комплексной очистки сточных вод на основе альтернативных видов сырья. В нашей работе [1] показано, что из сапропеля могут быть синтезированы бифункциональные мезо-макропористые углеродминеральные сорбенты для полярных и неполярных веществ. В состав сорбентов помимо углерода входят минеральные компоненты, обладающие высокой адсорбционной активностью (аморфный кремнезем, алюмосиликаты, в том числе глины). Физико-химическими методами установлены состав, структура, свойства и адсорбционные способности сапропелевых сорбентов [2].

Целью настоящей работы является изучение кинетики сорбции ионов тяжелых металлов на примере меди на углеродминеральном сапропелевом сорбенте. Для проведения исследований был выбран образец сорбента, полученный карбонизацией при 700°C кремнеземистого сапропеля, со следующими характеристиками: удельная поверхность $50\text{ м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор $0,25\text{ см}^3/\text{г}$, $V_{\text{мезо}}:V_{\text{макро}} = 2:3$, средний радиус пор 100 нм , механическая прочность на раздавливание $65\text{ кг}/\text{м}^2$. В составе выбранного сорбента находится углерод (6,3%) и минеральные компоненты (соединения кремния, алюминия, железа и кальция). Исследование кинетики сорбции ионов меди проводили методом ограниченного объема при температурах 293, 313 и 333 К на фракциях сорбента с радиусом зерен 0,40; 0,32; 0,20; 0,10 мм.

Для выявления природы лимитирующей стадии изучали кинетику сорбции ионов меди в зависимости от размера частиц сорбента. Кинетические кривые сорбции ионов меди на сорбенте при температуре 293 К, представленные на рис. 1, свидетельствуют о зависимости скорости процесса от размера зерна и позволяют однозначно предположить диффузионный тип кинетики [4]. Так, например, при изменении радиуса зерна сорбента от 0,40 до 0,10 мм значение времени полусорбции ионов меди снижается со 140 до 60 минут.

Изучено влияние температуры на скорость достижения адсорбционного равновесия. Вычисленное на основе полученных данных значение энергии активации лежит в интервале значений, характерных для внешнедиффузионного процесса.

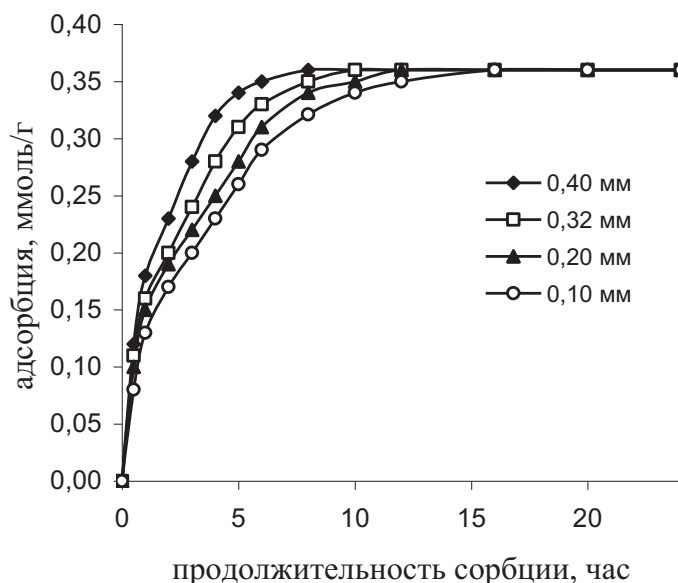


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов меди на сапропелевом сорбенте с различным радиусом зерна при 293 К.

Кинетические кривые для исходной концентрации ионов меди 1,0 и 2,0 мг/мл на сапропелевом сорбенте с радиусом зерна 0,32 и 0,20 см показали, что при увеличении исходной концентрации адсорбата происходит возрастание скорости установления равновесия на сорбенте, что указывает на внешнедиффузионный тип кинетики [4]. Увеличение скорости установления равновесия при повышении скорости перемешивания внешнего раствора также подтверждает внешнедиффузионный механизм. В результате проведения опытов по методу прерывания контакта фаз ($\Delta t = 24$ часа) установлено, что на сапропелевом сорбенте скорость сорбции ионов меди до прерывания оказывается равной скорости после прерывания, что говорит в пользу внешнедиффузионного механизма.

По полученным кинетическим зависимостям рассчитаны кинетические параметры (коэффициент диффузии, толщина диффузионного слоя) и сделан вывод о том, кинетика сорбции ионов меди лимитируется стадией внешней диффузии.

Литература

1. Адеева Л.Н., Коваленко Т.А., Кривонос О.И., Плаксин Г.В. Исследование состава и пористой структуры сапропелевых сорбентов // Материалы всероссийской научной конференции "Методы исследования состава и структуры функциональных материалов". Новосибирск, 11 – 16 октября 2009 г. Новосибирск, 2009. С. 317.
2. Коваленко Т.А., Адеева Л.Н. Сорбент для комплексной очистки сточных вод от загрязнителей различной природы // Сборник докладов первого международного конгресса "Цветные металлы Сибири – 2009". Красноярск, 8 – 10 сентября 2009 г. Красноярск, 2009. С.756 – 757.
3. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы определения вредных веществ в воде водоемов. - М.: Медицина, 1981. – 376 с.

4. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. - Ленинград: Химия, 1970. - 336 с.

Отход зеленого масла – многоцелевое сырье

Е.Н. Комина^{1,*}, В.М. Макаров¹, С.М. Капустин²

¹Ярославский государственный технический университет, 150023, г. Ярославль, ГСП, Московский пр., 88

²ОАО НИИ «Техуглерод», 150044, г. Ярославль, Тутаевское шоссе, 2

*E-mail: slonenok18@mail.ru

В настоящее время разработка методов переработки и утилизации отходов является весьма актуальной. Попадая в различные объекты биосферы, они серьезным образом влияют на здоровье населения. Особенно это относится к токсичным отходам производства и потребления. К сожалению, выявляются отходы, которые были образованы в далекий период времени, когда охране окружающей среды не уделялось достаточного внимания.

Предлагаемая информация касается залежей отходов зеленого масла (з.м.) на территории бывшего Ярославского сажевого завода, который был пущен в эксплуатацию в 1933 году. Сырьем для производства технического углерода служило так называемое з.м.– продукт пиролиза керосина, которое сливалось и хранилось в открытых земляных прудах. За многолетнюю эксплуатацию завода грунт в непосредственной близости от реки Волга оказался насыщенным нефтепродуктами, которые грунтовыми водами вымывались в реку. Для прекращения стоков нефтяной эмульсии в Волгу был построен дренаж, протяженностью 1225 м, глубиной 3 м с помощью которого нефтепродукты, просочившиеся в почву, должны были улавливаться.

Объектом исследования явились отходы з.м., взятые из этого дренажа. В соответствии с рекомендациями от ОАО НИИ «Техуглерод» и ЯГТУ были проведены лабораторно-технологические и промышленные испытания по использованию отхода з.м. в качестве компонента вспучивающей добавки к формовочным массам на основе глин Брагинского месторождения при производстве гравия керамзитового. Для проведения испытания была отобрана средняя проба глинистого сырья по ТУ 21-0284739-12-90 «Сырье глинистое для производства керамзитового гравия и песка». Сформованные гранулы высушивались в сушильном шкафу при температуре 105°C до постоянного веса и подвергались двухступенчатой термической обработке. Первоначальная термоподготовка гранул производилась при 300°C в течение 20 минут, затем гранулы переносились в предварительно разогретую печь, где выдерживались 7 минут, после чего извлекались и охлаждались на воздухе.

Было проведено 2 серии обжигов при содержании отхода з.м. 1%; 0,5% + 0,5% пиритного огарка к весу сухой глины. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Табл. 1. Результаты испытаний при содержании отхода з.м. 1 %, 0,5 % + 0,5 % пиритного огарка.

	Объем образцов, см ³		Темп-ра обжига, °С	Насыпная плотность, кг/м ³	Коэф-нт вспучивания	Примечание
	До обжига	После обжига				
отход з.м. 1 %	1,3	3,7 3,6 3,5	1080	555 576 589	2,8 2,75 2,7	Все образцы вспучились и частично оплавившись
отход з.м. 0,5 % + 0,5 % пиритн.огарка	1,3	3,6 2,6 3,0	1080	582 785 680	2,8 2,0 2,3	Вспучился Неполное вспуч. Неполное вспуч.

Из таблицы 1 видно, что гранулы керамзита, с насыпной плотностью 555 – 589 кг/м³, при добавлении 1 % отхода з.м., вспучились при температуре 1080°C, что соответствует норме по ГОСТ 9757-90 «Гравий и песок керамзитовые»; гранулы керамзита, с насыпной плотностью 582 кг/м³, при добавлении 0,5 % отхода з.м. и 0,5 % пиритного огарка, вспучились при температуре 1080°C, что так же соответствует норме.

В производственных условиях использовали отход з.м. как компонент в смеси с печным топливом в соотношении 1:10. Результаты испытаний представлены в табл. 2.

Табл. 2. Результаты промышленно – технологических испытаний получения гравия керамзитового.

Фракционный состав гранул, мм	5 – 10		10 – 20	
	Насыпная плот-ть, кг/м ³	Прочность, кг/см ²	Насыпная плот-ть, кг/м	Прочность, кг/см ²
Норма (ГОСТ 9757-90) «Гравий и песок керамзитовые»	от 500 до 600	от 33,0 до 45,4	от 500 до 600	от 25,0 до 33,0
Результаты испытаний с применением топлива печного	551	39,8	524	31,2
Результаты испытаний с применением отхода з.м.+ топливо печное	521	32,0	503	28,8

Анализ работы производства показал, что качество получаемого керамзита соответствует ГОСТ 9757-90. Таким образом, можно считать, что отход з.м. можно использовать в качестве компонента вспучивающей добавки для производства гравия керамзитового. Так же нами предложено использование отхода з.м. в качестве компонента сырья для получения технического углерода на ОАО «Ярославский технический углерод», мягчителей резиновых смесей, для получения порошкообразного универсального наполнителя, который может быть использован при изготовлении асфальтовых битумов.

Катализаторы селективного гидрирования бензола в решении проблемы получения экологически чистого бензина

З.С. Конуспаева^{*2}, М. Шаймардан¹, С.Р. Конуспаев¹

¹Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, 480100, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Уалиханова, 106

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби, 050038, Республика Казахстан, Алматы, пр. Аль-Фараби, 71

*E-mail: z_k_s@mail.ru

При неполном сгорании бензина, содержащего бензол, в выхлопных газах образуется сильнейший канцероген бензопирен, поэтому по существующим стандартам действует норма ограничения содержания бензола в бензине. По стандарту Евро-4 не более 1 %, а по стандартам стран СНГ не более 5 % бензола в бензине. В процессе риформинга в бензине образуется до 50 % ароматических соединений, из которых на долю бензола приходится более 10 %. Самым эффективным методом удаления бензола является перевод его в экологически безопасный циклогексан селективным каталитическим гидрированием. Для этого нужны активные и селективные катализаторы гидрирования.

Ранее было показано [1-4], что наиболее активными и селективными катализаторами гидрирования бензола являются родиевые катализаторы. Родий был нанесен на угольные носители, обладающие большой удельной поверхностью, такие как сибунит, КАУ (косточковый активированный уголь), а также для сравнения были изучены традиционные носители [2-4].

В настоящем сообщении представлены результаты селективного гидрирования бензола на родиевых катализаторах нанесенных на БАУ (березовый активированный уголь). По

сравнению с другими носителями БАУ показал более высокую активность при гидрировании бензола [2].

Гидрирование проводили в специальном автоклаве в изобарно-изотермических условиях, позволяющем отбирать пробы в ходе реакции. Температуру поддерживали с помощью термостата, а постоянное давление в ходе реакции с помощью специального буферного устройства.

На Rh/БАУ изучено гидрирование бензола, толуола, о-ксилола и кумола и их смесей в интервале температур 10–90°C давлений водорода 20 – 100 атм в различных растворителях (вода, этанол, октан).

Скорости гидрирования бензола в этаноле гораздо выше толуола ксилола и кумола, что позволяет проводить селективное гидрирование бензола. Максимальная скорость наблюдается в водной среде, затем идет этанол и минимальная скорость в октане. Определены кинетические параметры реакции: порядки по водороду и гидрируемому соединению, энергии активации.

Литература

1. Конуспаев С.Р., Шаймардан М. Гидрирование бензола и проблема его удаления из риформинг-бензина. Хим. журнал Казахстана. 2006, № 1, с.154-174.
2. Конуспаев С.Р., Шаймардан М., Нурбаева Д.Р., Ауезов А.Б., Боронин А.И. Ройдиевы катализаторы гидрирования бензола и его гомологов в различных растворителях. Нефтехимия, 2010, т.50, № 1, с.48-51.
3. Konuspayev S.R., Shaimatdan M., Auevov A.B., Nurbayeva D.R., Konuspayeva Z.S. Creation of selective catalysts for benzene's hydrogenation in presence of other aromatic compounds. // VIII Inter. Conference Mechanisms of Catalytic Reactions (MCR-2009) Dedicated to the 70th Kirill I. Zamaraev. Novosibirsk, 2009. V.2. P.54.
4. Конуспаев С.Р., Шаймардан М., Конуспаева З.С., Ауезов А.Б., Кадирбеков К.А. Создание новых катализаторов гидрирования бензола в циклогексан при получении экологически чистого бензина. III Рос. Конф. «Актуальны проблемы нефтехимии» Звенигород 2009, Т.1. С.162-163.

Влияние PW_{12} на гидроконверсию n-гексана на Ni катализаторах, нанесенных на столбчатый (Al) МОНТМОРИЛЛОНИТ

Н.А. Корнаухова*, Н.А. Закарина

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского,
050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142*

*E-mail: n_korn77@mail.ru

Гетерополикислоты (ГПК) катализируют широкий спектр химических реакций, в том числе и изомеризацию низших n-алканов. Их используют в качестве модификатора, роль которого заключается в диспергировании металлических частиц, усилении кислотных свойств и т.д.

Целью данной работы было приготовление и изучение Ni-катализаторов, нанесенных на пилларированный алюминием СаН-монтмориллонит в реакции гидроконверсии n-гексана, а также изучение кислотных характеристик методом термодесорбции аммиака (ТПД NH_3). Глину предварительно подвергали кислотной активации. Концентрация алюминия составляла 7,5 ммоль/г. В качестве модифицирующего компонента использовали гетерополикислоту (ГПК) $H_3PW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$. Количество ГПК в катализаторах 10, 15 и 20 %.

Условия испытания каталитической активности катализаторов (5 см^3) в проточном реакторе: $p=1 \text{ атм}$; $T=250-400^\circ\text{C}$; $\text{H}_2:\text{C}_6\text{H}_{14}=3,5$; $W_{\text{H}}-\text{C}_6\text{H}_{14}=0,82 \text{ час}^{-1}$.

Было показано, что на катализаторе без алюминия и ГПК при низких температурах конверсия н-гексана очень низкая (0,3–7,0 %). С ростом температуры конверсия растет преимущественно за счет увеличения выхода C_1-C_3 -углеводородов. Так, при 400°C конверсия равна 89,3 %, но в продуктах реакции обнаружены только C_1-C_3 - газы. С введением алюминия в состав катализатора выход газообразных C_1-C_3 -углеводородов резко снижается. Максимальная конверсия на этом образце составляет 12,9 % ($T=250^\circ\text{C}$) при 100 % селективности по изомерам и отсутствию газов в продуктах реакции (рис. 1а).

Модифицирование PW_{12} -ГПК приводит к резкому росту изомеризирующей активности катализаторов независимо от концентрации ГПК (рис. 1б). При температурах опыта 250–300 $^\circ\text{C}$ селективность по C_{4+} -УВ ($S_{\text{C}_{4+}}$) колеблется в пределах 97–100 %. При повышении температуры до 300 $^\circ\text{C}$ $S_{\text{C}_{4+}}$ снижается до 90–94 %, а при 400 $^\circ\text{C}$ - 55–77 %, в то время как на образцах без ГПК при $T=350^\circ\text{C}$ $S_{\text{C}_{4+}}=13,1 \%$, а при 400 $^\circ\text{C}$ $S_{\text{C}_{4+}}=5,4\%$ (рис. 1б). Наибольшей изомеризирующей активностью по C_6 -изомерам и наименьшей гидрокрекирующей способностью обладает катализатор с $\text{PW}_{12}=15 \%$ (рис. 1а,б). Селективность по C_{4+} -изомерам при $T=250-350^\circ\text{C}$ имеет наибольшие значения на катализаторе с 10 % PW_{12} , а при температуре 400 $^\circ\text{C}$ на катализаторе с $\text{PW}_{12}=15 \%$ (72 %).

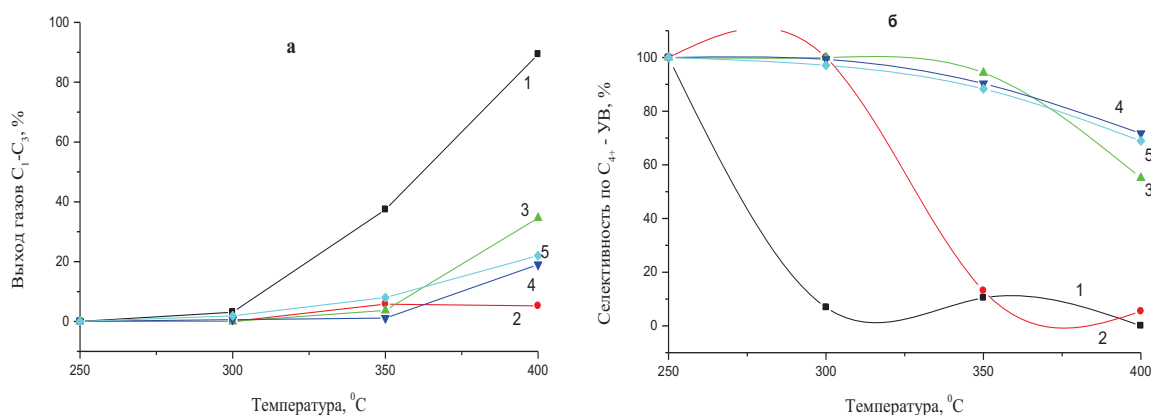


Рис. 1. Выходы газообразных углеводородов (а) и селективность по C_{4+} -изомерам (б) на 5 % Ni катализаторах, модифицированных PW_{12} (1 – Ni/CaНММ; 2 – Ni/Al(7,5)CaНММ; 3 - Ni/Al(7,5)CaНММ + PW_{12} (10%); 4 - Ni/Al(7,5)CaНММ + PW_{12} (15%); 5 - Ni/Al(7,5)CaНММ + PW_{12} (20%))

Результаты исследований кислотных характеристик образцов в зависимости от концентрации PW_{12} -ГПК показаны в табл. 1.

Табл. 1. Влияние концентрации PW_{12} -ГПК на распределение КЦ на Ni/Al(7,5)CaНММ – катализаторах.

Концентрация ГПК PW_{12} , %	Количество К.Ц.						Σ мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$
	<200 $^\circ\text{C}$		200-300 $^\circ\text{C}$		>300 $^\circ\text{C}$		
	мкмол $\text{NH}_3/\text{г}$	%	мкмол $\text{NH}_3/\text{г}$	%	мкмол $\text{NH}_3/\text{г}$	%	
PW_{12} (10%)	27.3	10.1	168.5	62.4	73.8	27.5	270.0
PW_{12} (15%)	180.8	66.1	-	-	92.5	33.9	273.3
PW_{12} (20%)	-	-	251.0	76.4	77.4	23.6	328.4

Было показано, что наибольшее количество кислотных центров (КЦ) наблюдается на катализаторе с $\text{PW}_{12}=20 \%$ (328,4 мкмоль $\text{NH}_3/\text{г}$ Кт). На данном образце фиксируется высокотемпературный пик десорбции NH_3 , при температуре $> 400^\circ\text{C}$ ~ 24% от общего количества КЦ и отсутствует низкотемпературный пик до 200 $^\circ\text{C}$, соответствующий слабым КЦ. На этом катализаторе наблюдались высокие выходы C_1-C_3 -УВ при высоких температурах, а селективность по изомерам почти при всех температурах опыта имеет

наименьшие значения (рис. 1а,б). Промежуточное суммарное количество КЦ наблюдается на катализаторе с $PW_{12}=15\%$. На данном образце фиксируются два типа КЦ слабые и сильные, со значительным преобладанием слабых (до 200°C). Изамеризующая активность этого состава наиболее высокая, по сравнению с другими концентрациями ГПК, а гидрокрекирующая, наоборот, самая низкая (рис. 1).

Таким образом, было показано, что сильные кислотные центры способствуют увеличению гидрокрекирующей способности катализаторов, а слабые и средние изомеризующей.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (Проект № К-1476).

Особенности фотопревращения замещенных *n*-хинонов в растворах насыщенных углеводородов

А.С. Кошель, О.Г. Мищенко

НИИ Химии Нижегородского государственного университета им. Н.И.Лобачевского,
603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корпус 5

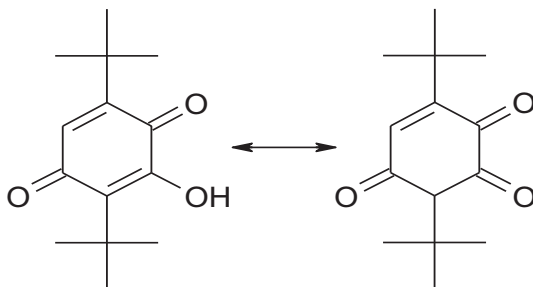
E-mail: spirina@ichem.unn.ru

Основным направлением фотолиза неосложненных заместителями *n*-бензохинонов в растворах углеводородов под действием УФ-излучения является их фотовосстановление до фенолэфиров и гидрохинонов [1]. Введение в молекулу *n*-хинона гидроксильной группы может привести к появлению новых маршрутов превращения.

Объектом настоящего исследования был выбран 3,6-ди-*трет*-бутил-2-окси-бензохинон-1,4. Фотолиз соединения проводили светом с длиной волны 405 нм, соответствующей полосе максимального поглощения ($\lambda = 400$ нм, $\lg \epsilon = 3$). Цвет раствора менялся от желтого до бесцветного, одновременно с этим происходило образование белого осадка и выделение моно- и диоксидов углерода с выходами 48,8 % и 16,5 % соответственно.

Расход субстрата подчиняется кинетическому уравнению реакции первого порядка. Квантовый выход распада исследуемого соединения в растворе нонана под действием излучения $\lambda = 405$ нм составляет $(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$. Величина квантового выхода не зависит от начальной концентрации хинона в интервале $(0,6 - 2,5) \cdot 10^{-4}$ моль/л и интенсивности поглощенного излучения при варьировании ее значений в пределах $10^{17}-10^{18}$ квант/л·с.

Фоторазложение исследуемого соединения включает стадии декарбокислирования и декарбонилирования, характерная для превращения *o*-хинонов в растворах насыщенных углеводородов [2], что может быть обусловлено существованием двух резонансных форм субстрата в растворе.



Предложена вероятная схема фотолиза 3,6-ди-*трет*-бутил-2-окси-бензохинон-1,4.

Литература

1. Мищенко О.Г., Масленников С.В., Спирина И.В., Курский Ю.А., Фаерман В.И // *ЖОХ*. 2008. Т. 78. Вып. 8. С. 1294-1297.
2. Клементьева С.В., Мищенко О.Г., Масленников С.В., Спирина И.В. // *ЖОХ*. 2007. Т. 77. Вып. 4. С. 649-652.

Синтез разнообразных пиразолонов на основании продуктов гидразо-Уги реакции

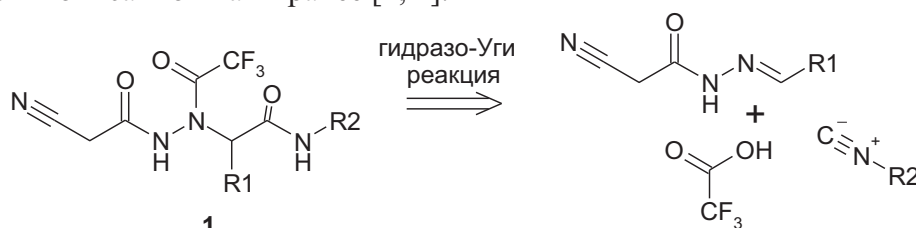
Е.Е. Лаконцева, М.Ю. Красавин*

Научно-образовательный центр «Инновационные исследования» ЯрГПУ,
150000, Ярославская область, г. Ярославль, ул. Республиканская, д. 108

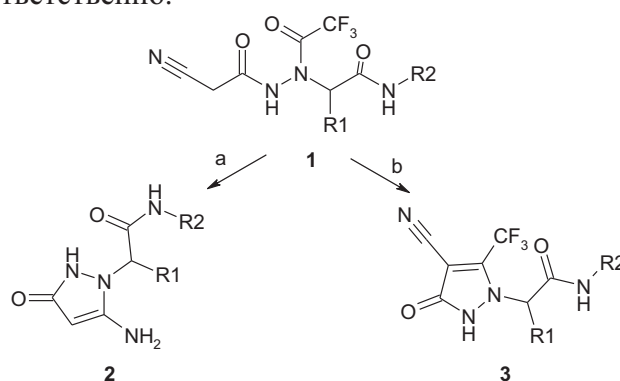
Исследовательский институт химического разнообразия, 141400, МО, г. Химки, ул. Рабочая, 2-а, корп. 1

*E-mail: myk@chemdiv.com

Цианоацетилгидразины **1** были синтезированы по «гидразо-Уги» реакции, разработанной и описанной нами ранее [1, 2].



При изучении дальнейшего поведения этих многофункциональных соединений в качестве темплейтов для синтеза новых гетероциклических систем, нами было установлено, что при нагревании **1** до 70°C в течение 16-20 ч - а) в разбавленном растворе HCl, б) в 10% водном растворе поташа, - с хорошими выходами (>50 %) образуются разные по структуре пиразолоны – **2** и **3**, соответственно.



Согласно нашим ожиданиям, в первом случае происходит простое детрифторацетилирование **1** и освободившийся реакционноспособный атом гидразидного фрагмента взаимодействует с нитрильной функцией, давая **2**. Во втором случае, скорее всего, имеет место С-Н депротонирование исходного вещества, 1,4-миграция трифторацетильной группы и формирование трифторметилпиразолонового цикла **2**.

Литература

1. Krasavin et al. Synthesis.- 2010.- В печати.- DOI: 10.1055/s-0029-1219274. Дата публикации 25.01.2010
2. Красавин М.Ю. и др. Изв. вузов. Химия и хим. Технология. – 2009. – 52. – Вып. 10. – С. 11-15.

Диастереомерно чистые пиперазин-2,5-дионы на основе природных аминокислот

М.М. Никульников, М.Ю. Красавин*

Научно-образовательный центр «Инновационные исследования» ЯрГПУ,
150000, Ярославская область, г. Ярославль, ул. Республиканская, д. 108

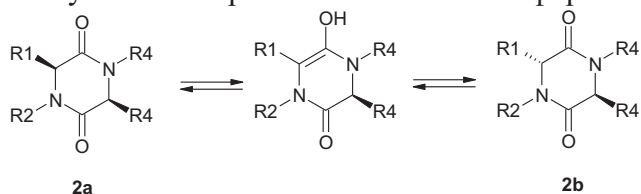
Исследовательский институт химического разнообразия, 141400, МО, г. Химки, ул. Рабочая, 2-а, корп. 1

*E-mail:myk@chemdiv.com

В настоящей работе показана возможность использования в качестве компонентов реакции Уги Вос-защищенных природных аминокислот и их аналогов в сочетании с трет-бутилизоцианидом. Полученные в виде смеси диастереомеров (~1:1) продукты **1**, после снятия защитной группы, подвергались микроволновому облучению в ледяной уксусной кислоте [1, 2]. В ходе реакции происходило внутримолекулярное замещение остатка трет-бутиламина нуклеофильным атомом азота остатка аминокислоты. Полученные таким образом пиперазин-2,5-дионы **2** образовывались и выделяли с хорошими выходами (40-55 %) в виде одного (!) диастереомера.



Последнее может быть объяснено енализационным эквilibрированием первоначально образующейся диастереомерной смеси **2** (действительно, оба диастереомера **2a** и **2b** детектируются в 1H ЯМР спектре реакционной смеси при малых конверсиях). В пользу такого объяснения говорит и тот факт, что продукты **2**, в синтезе которых использовались оптически чистые аминокислоты, не являются оптически активными: рацемизация объясняется как раз промежуточным образованием енольной формы **3**.



Относительная стереохимия выделяемого из реакционной смеси диастереомера надежно подтверждается в каждом случае экспериментом NOESY и хорошо соотносится с результатами расчетов конформаций с минимальной энергией, выполненных для каждого из двух возможных диастереомеров методом MM2.

Литература

1. Krasavin *et al.* *SYNLETT* 2009, 260-262.
2. Krasavin *et al.* *Tetrahedron Lett.* 2009, 50, 5529-5531.

Синтез и изучение противогрибковой активности некоторых гетарилкарбаматов

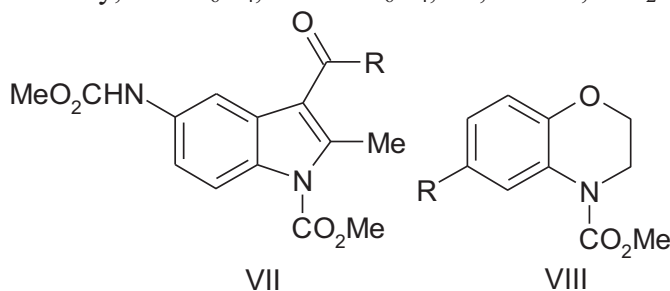
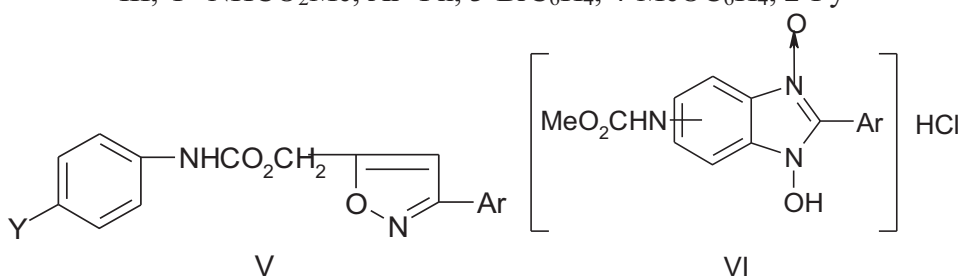
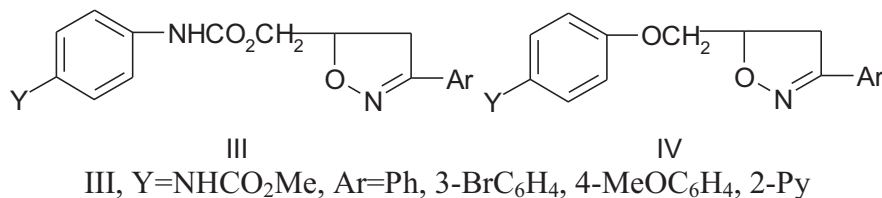
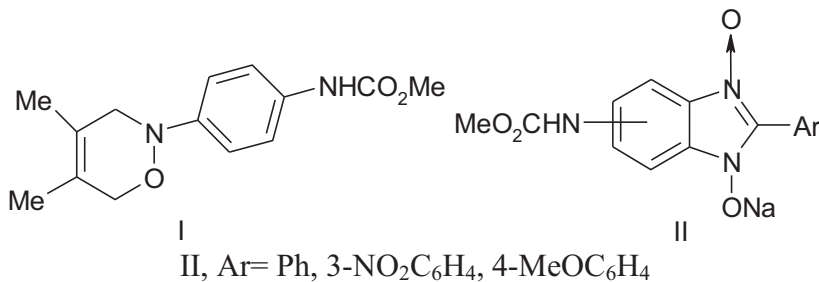
А.К. Куанчалиева¹, В.Б. Ковалев¹, А.В. Великородов¹, О.Л. Титова², О.В. Дегтярев²

¹Астраханский государственный университет, 414000, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1

²Астраханская государственная медицинская академия, 414000, г. Астрахань, ул. Бакинская, 121

E-mail: org@aspu.ru, agma@astranet.ru

В последние годы во всем мире отмечается рост микозных заболеваний кожи. Широкая распространенность заболеваний, с одной стороны, небольшой ассортимент доступных мало токсичных и высокоэффективных противогрибковых препаратов, с другой, затрудняют лечение микозов. Проблема лечения грибковых поражений кожи и ее дериватов осложняется способностью микроорганизмов приобретать резистентность в отношении противогрибковых препаратов [1,2]. В этой связи поиск малотоксичных соединений с противогрибковой активностью является актуальной проблемой. Нами был осуществлен синтез и скрининг ряда гетарилкарбаматов (I-VII) в отношении *Microsporum canis* (штамм 1173), *Trichophyton rubrum* (штамм 1220), *Candida albicans* (штамм 1029/13). Соединения (I-VI) получены на основе реакций циклоприсоединения ([4+2]- и [3+2]-), а карбаматы (VII-VIII) по реакциям замыкания цикла.



Изучение противогрибковой активности проводилось в соответствии со стандартом M27 методом серийного разведения NCCLS [3] в плотной и жидкой среде Сабуро [4]. Препаратом сравнения служил эконазол. Острую суточную токсичность (ЛД₅₀) соединений определяли *in*

in vivo на белых беспородных мышах весом 20-25 г при внутрибрюшинном введении в трех дозах. Токсичность карбаматов была определена *in vivo* на белых беспородных мышах весом 20-25 г, при внутрибрюшном введении в трех дозах и составила 680-1350 мг/кг. Противогрибковые испытания *in vitro* показали, что среди изученных азагетероциклов с карбаматной функцией наибольшей активностью в отношении указанных микроорганизмов характеризуются натриевые соли таутомерных 5(6)-алкоксикарбоксамидопроизводных 2-арил-1-гидроксibenзимидазол-3-оксида (II). Их фунгистатическое действие проявляется при концентрации 80 мкг/мл, а фунгицидное действие – при 100 мкг/мл. Различия между повторами достоверны при $p=0,95$, $Y=NHCO_2Me$. У остальных карбаматов в зависимости от типа микроорганизма фунгистатическое действие проявляется при концентрациях 100-360 мкг/мл, а фунгицидное действие при концентрациях 160-340 мкг/мл.

Литература

1. Шилова И.Б., Гуськова Т.А., Волчкова Н.В. *Хим.-фарм. журн.*, 39 (5) 3-5 (2005).
2. Рукавишников А.И., Суколин Г.Н., Ку克林 В.Т. *Лечение и профилактика микозов стоп*, Казань (1994), сс. 4-85.
3. Espinel-Ingroff F., Boyle K., Sheehan D.J. *Mycopathologia*, 150, 101-115 (2001).
4. Rex J.H., Pfaller M.A., Galgiani J.N., Bartlett M.S., Espinel-Ingroff A., Ghannoum M.A., Lancaster M., Odds F.C., Rinaldi M.G., Walsh T.J., Barry A.L. *Clin Infect Dis.*, 24 (2), 248-249 (1997).

Синтез и структура трикоординационных соединений одновалентного никеля как компонентов никелькомплексных каталитических систем

А.С. Кузаков, В.В. Сараев, П.Б. Крайкивский, Д.А. Матвеев, А.И. Вильмс

ГОУ ВПО «Иркутский государственный университет», 664003, Иркутск, ул. Карла Маркса, 1

E-mail: rangaid@mail.ru

В последние годы все большее внимание в координационной химии и металлокомплексном катализе уделяется парамагнитным комплексам одновалентного никеля. Это связано с активной ролью данных комплексов во множестве каталитических процессов, включая координационно-ионную полимеризацию, олигомеризацию олефинов и др. Трикоординационные комплексы одновалентного никеля с фосфиновыми лигандами термодинамически стабильны и обнаруживают высокую активность в процессах олигомеризации непредельных углеводородов. В связи с этими замечательными свойствами данных координационных соединений становится наиболее актуальным устранение существующих пробелов в вопросах их синтеза и структуры. Из-за парамагнитности данных комплексов полная и корректная характеристика их структуры возможна только специфическими физическими методами, таким как спектроскопия ЭПР, РСА.

В данной работе проведен экспериментальный синтез тетрафторбората трис-(трифенилфосфин)никеля в инертной атмосфере, который охарактеризован методами ЭПР и РСА. Синтез $[Ni(PPh_3)_3]^+[BF_4]^-$ был осуществлен через предварительное получение нульвалентной никелевой тетракиси по известной литературной методике. Все работы были проведены в атмосфере аргона с применением Schleng-технологии.

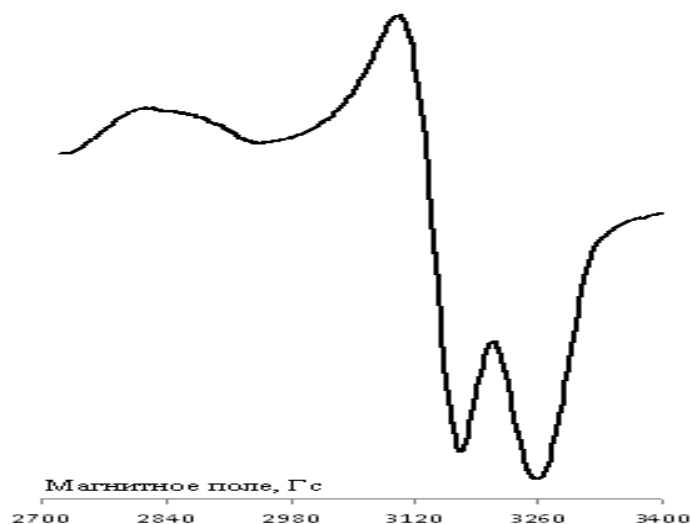


Рис. 1. Спектр и параметры ЭПР исследуемого объекта.

g_1	g_2	$g_{3(z)}$	$A_1(P)$, mT	$A_2(P)$, mT	$A_{3(z)}(P)$, mT
2.07	2.12	2.38	8.1(P1), <3(P2,3)	6.4(P1), <3(P2,3)	6.1(P1), <3(P2,3)

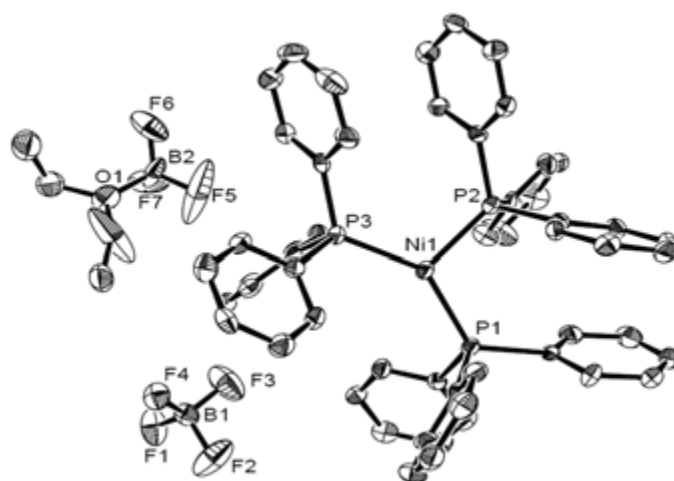


Рис. 2. Структура исследуемого объекта по данным РСА.

Как можно увидеть из полученных данных в магнитной анизотропии исследуемого трикоординационного соединения проявляется неэквивалентность атомов фосфора, являющаяся существенной структурной особенностью данного комплекса. Исходя из данных РСА, комплекс имеет плоскую геометрию и тригональную симметрию, благодаря чему его основное и возбужденное состояния двукратно вырождены, а, следовательно, в комплексе должен проявляться эффект Яна-Теллера, которым и объясняется магнитная неэквивалентность ядер атомов фосфора. Также следует подчеркнуть, что значения магнитных параметров ЭПР указывает на существенное преобладание эффекта вибронного взаимодействия над всеми остальными эффектами ковалентности.

Возможность протекания каталитических процессов на координационных соединениях одновалентного никеля, а значит, в большой степени и возможность формирования никелькомплексных катализаторов определяется ковалентным характером связи металл-лиганд, что проявляется, как установлено, в значительном вкладе в структуру комплекса эффекта Яна-Теллера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 гг., государственный контракт № П16.

Композиционные материалы на основе системы $ZrO_2 - ZrN - AlN$

О.В. Кузевич, Н.Н. Чумакова

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет),
кафедра химической технологии тонкой технической керамики, СПб, 190013, Московский пр., 26

E-mail: ceramic-department@yandex.ru

Одним из перспективных материалов для создания разнообразных керамик – высокотемпературной, конструкционной, износостойкой высокопрочной керамики для машиностроения является диоксид циркония [1]. Для получения прочных и термостойких изделий необходимым является решение следующих задач: стабилизация высокотемпературной кубической модификации диоксида циркония для предотвращения полиморфных переходов при эксплуатации изделий; получение мелкокристаллической структуры материала; получение высокоплотного композиционного материала с минимальной пористостью и высокими механическими свойствами.

В качестве исходных веществ использовались порошки ZrO_2 , ZrN , AlN . В ходе выполнения работы применялись следующие физико-химические методы исследования: определение общей усадки, плотности и пористости, предела прочности при изгибе, модуля упругости, рентгенофазовый анализ, исследование микроструктуры [2].

Было установлено, что при содержании нитридов более 40 % спеченные материалы обладают повышенной пористостью и малой прочностью. Поэтому при изучении тройной системы было принято решение ограничиться областью составов с содержанием ZrO_2 60 % и более.

Анализ рентгенограмм исходных компонентов и термообработанных смесей для системы $ZrO_2 - ZrN - AlN$ показал, что в процессе спекания моноклинная модификация ZrO_2 переходит в кубическую. Нитрид циркония позволяет частично стабилизировать кубическую фазу оксида циркония. Исходный AlN плохо идентифицируется в продуктах термообработки, на рентгенограммах присутствует в виде слабых пиков, смещенных в сторону больших углов, что связано с образованием сложного оксинитрида алюминия [3]. Помимо этого присутствует кубическая модификация диоксида циркония и примесь $\alpha-Al_2O_3$.

Пористость материалов в системе $ZrO_2 - ZrN - AlN$ увеличивается с ростом содержания нитридов, преимущественно нитрида алюминия. При максимальном содержании нитридов пористость превышает 20 %, имеются следы сильного выкрашивания зерен при изготовлении шлифов. Высокая пористость является следствием интенсивного взаимодействия нитридов с диоксидом циркония, что подтверждают данные рентгенофазового анализа. Дополнительное увеличение пористости можно связать с эффектом Френкеля – Киркендала (диффузионная пористость).

Травление выявило разный размер зерен ZrO_2 , который уменьшается с увеличением содержания нитридов в керамике от 20 – 30 мкм до 4 – 5 мкм.

Оптимальными по физико-механическим свойствам являются составы с содержанием ZrO_2 60 %, ZrN 35 %, AlN 5 % (по исходной шихте), обладающие максимальной прочностью (550-600 МПа) и коэффициентом трещиностойкости (8-10 МПа·м^{1/2}). С учетом образования при спекании корунда данную систему можно считать четырехфазной и рассматривать в качестве основной четырехкомпонентную систему $ZrO_2-ZrN-AlN-Al_2O_3$.

Литература

1. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. М.: Metallurgia, 1985, с. 136.
2. Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов/ Под ред. проф. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496., ил.
3. Самсонов Г. В. Нитриды. – Киев: Наук. Думка, 1969. – 377с.

Извлечение переходных металлов хелатным сорбентом на основе полититаносилоксана, функционализированного группами иминодипропионовой кислоты

Н.В. Лакиза*, Л.К. Неудачина, Т.А. Редькина, Ю.Ю. Михайлина, А.В. Пестов

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

*E-mail: Natalya_Lakiza@mail.ru

Функционализированные полисилоксаны являются новой разновидностью кремнийсодержащих сорбентов. Физико-химические свойства сорбционных материалов определяются природой соединений (групп), привитых на поверхности носителя. Так, на поверхности полисилоксановой матрицы возможно закрепление практически любой группы: амино-, тио-, иминодиацетатных, глицинатных и др. групп [1]. Эти гибридные лигандные системы находят широкое применение в различных областях аналитической химии, в т.ч. как сорбенты для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов, а также как стационарные фазы в хроматографическом методе анализа.

Объектом исследований настоящей работы является полититаносилоксан, полученный золь-гель методом реакцией совместной поликонденсации тетраэтоксисилана, тетраэтоксититана и γ -аминопропилтриэтоксисилана с последующим дикарбоксиэтилированием акриловой кислотой по методике [2].

Важную роль при работе с сорбентами, содержащими группы слабых кислот, играет кислотность среды, определяющая состояние и реакционную способность функциональных групп реагентов, закрепленных на поверхности матрицы, а также ионов металлов, находящихся в растворе. Сорбционные свойства дикарбоксиэтилированного аминопропилполититаносилоксана по отношению к ионам меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) изучали в статических условиях методом ограниченного объема, при совместном присутствии исследуемых ионов в растворе. Необходимые значения pH растворов в диапазоне 3.5–8.0 создавали с помощью аммиачно-ацетатной, аммиачной и ацетатной буферных систем. Установление концентраций ионов металлов до и после сорбции проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометре SOLAAR M6 с пламенной атомизацией.

Зависимости степени извлечения ионов переходных металлов функционализированным полититаносилоксаном от значения pH раствора приведены на рис. 1.

Видно, что изменение природы буферного раствора можно использовать для направленного изменения селективности сорбционного процесса. Так, извлечение ионов никеля (II) и кобальта (II) из аммиачного и ацетатного растворов практически не происходит, что можно использовать для их отделения от остальных ионов переходных металлов. Последующее концентрирование ионов никеля (II) и кобальта (II) можно проводить из аммиачно-ацетатного буферного раствора.

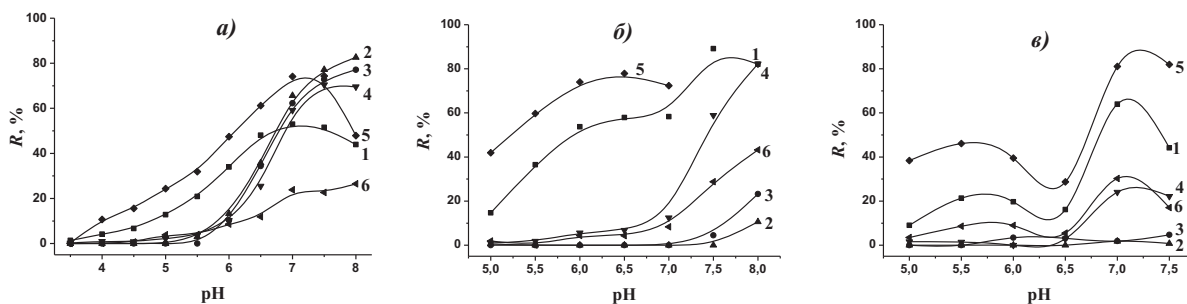


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ионов переходных металлов дикарбоксиэтилированным полититаносилоксаном от pH раствора: а) аммиачно-ацетатный буферный раствор; б) аммиачный буферный раствор; в) ацетатный буферный раствор.

$$\sum C_{Me(II)} = 0.6 \text{ ммоль/дм}^3, T = 20^\circ\text{C}, g = 25 \text{ мг.}$$

1(□) – Cu (II); 2(○) – Ni (II); 3(Δ) – Co (II); 4(∇) – Zn (II); 5(◇) – Pb (II); 6(◁) – Cd (II)

Следует отметить, что извлечение свинца (II) из всех исследуемых буферных систем достигает 80 % и более.

Оптимальные интервалы pH сорбции ионов переходных металлов из аммиачного буферного раствора смещены в более щелочную область по сравнению с аммиачно-ацетатным буферным раствором, а в ацетатном буферном растворе – в более кислую. Подобные закономерности были получены нами ранее для полисилоксана, функционализированного фениламинопропионатными группами, при сорбции ионов меди (II), никеля (II) и кобальта из индивидуальных растворов [3].

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК от 02 сентября 2009 г. № П1361).

Литература

1. El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M. //J. Organomet. Chem. 2007. V. 692. P. 2861.
2. Ятлук Ю.Г., Журавлев Н.А., Корякова О.В. //Изв. АН. Сер. Химическая. 2005. № 8. С. 1783.
3. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г., Багрецова М.А., Скорик Ю.А. //Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. С.391.

Определение влияния состава сырья на удельное электросопротивление углеродной массы

И.П. Лебедева^{1,*}, Д.Г. Лазарев², О.И. Дошлов², Н.П. Лебедева³

¹ООО «Иркутская нефтяная компания», 664025, г. Иркутск, ул. Российская, 12

²Иркутский государственный технический университет, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83

³ОАО «Сибирская металлургическая компания», Иркутск, ул. Розы Люксембург, 184

*E-mail: leb-ira@mail.ru

Химический состав и структура каменноугольного пека определяют сложные физико-химические процессы его карбонизации и его технологические свойства, как связующего в производстве анодных материалов. Электропроводность, как и механическая прочность анодной массы, находится в прямой зависимости от коксообразующей и спекающей способности пека (содержания α-фракции, α₂-фракции и коксового остатка). Увеличение их содержания в каменноугольных пеках приводит к большему количеству химических связей в связующей матрице (межфазовом слое), что в конечном итоге способствует упрочнению

структуры обожженного материала и улучшению физико-химических свойств, в том числе и электропроводности.

С целью оценки влияния состава компаундированного связующего на свойства «сухой» анодной массы были приготовлены и испытаны четыре партии анодной массы, в которых изменяли дозировку тяжелой смолы пиролиза ТСП в коксовую шихту. В качестве кокса-наполнителя использовали сортовые коксовые материалы Иркутского алюминиевого завода. В качестве связующего применяли каменноугольный пек марки «В». На рис. 1 представлена зависимость удельного электросопротивления обожженной анодной массы от содержания доли смолы пиролиза в пеке.

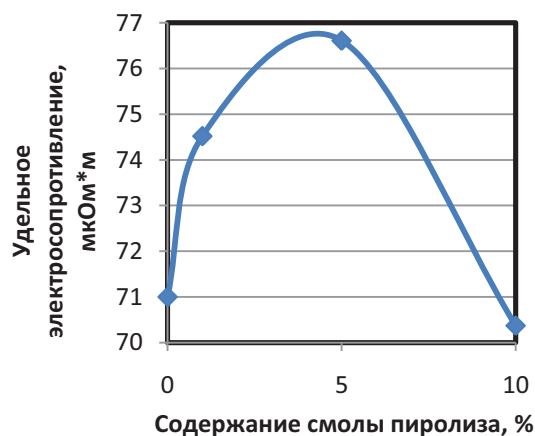


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления анодной массы от содержания ТСП в связующем.

Как видно из графика удельное электросопротивление анодной массы с увеличением доли смолы пиролиза в связующем возрастает, а затем резко снижается. Это означает, что чем больше содержание легкокипящих фракций в пеке, тем лучше смачивающая способность пека, тем интенсивнее проходит пропитка кокса пеком и, соответственно, улучшается электропроводность обожженной анодной массы. Это объясняется, во-первых, ростом α_1 - фракции в пеке с повышением содержания смолы пиролиза, которая при определенных количествах в пеках отрицательно влияет на упорядочение структуры кокса из пека и, соответственно, ухудшает его электрические свойства. Во-вторых, повышение дозировки смолы пиролиза приводит к увеличению доли в обожженной массе более пористого и менее электропроводного кокса из связующего, чем кокс-наполнитель. Как первое, так и второе в конечном итоге снижает электропроводимость обожженной анодной массы.

Анализ физико-химических свойств обожженной анодной массы на основе смеси пека и смолы пиролиза свидетельствует о возможности использования смолы пиролиза как компонента электродного связующего. При дозировке 1-10 % ТСП значения удельного электросопротивления укладываются в требования для марки анодной массы АМ-0.

По результатам расчета ожидаемого расхода анодной массы на тонну алюминия при использовании каменноугольного высокотемпературного пека и тяжелой смолы пиролиза, в качестве связующего, достигнуто снижение расхода каменноугольного пека на 6,7 кг/т алюминия.

Рентгенофлуоресцентный анализ систем Ni-Fe/Cr

А.А. Леонтьева, А.А. Ершов, Н.И. Машин*

Научно-исследовательский институт химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 603600, Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23

*E-mail: mashin@chem.unn.ru

Неразрушающий рентгенофлуоресцентный метод широко используется для определения состава и толщины нанесенных слоев в микроэлектронике, приборах для накопления данных, а также в металлургической и автомобильной промышленности в качестве антикоррозионных покрытий.

Исследования и разработка методики РФ анализа тонких двухслойных Ni-Fe/Cr пленок на подложках из поликора (24×30) проводились на рентгенофлуоресцентном спектрометре VRA-20R. Исходными материалами при напылении тонких (>200 нм) пленок служили массивные образцы Ni-Fe сплавов. Для получения тонких пленок использовался ионно-плазменный метод напыления в вакууме на установке УРМ-3.279.026. Исходными материалами для напыления однокомпонентных пленок, используемых в дальнейшем в качестве ОС, и массивными образцами при нахождении относительных интенсивностей служили металлы элементов со степенью чистоты не ниже 99.9 %.

При анализе тонких пленок градуировочные графики для каждого компонента строили по серии из 8-ми ОС, имеющим одинаковую поверхностную плотность: для Cr – 284.7, Fe – 341.8 и Ni – 402.5 мкг/см². Поверхностная плотность ОС определялась взвешиванием подложек до и после напыления пленок методом «компенсации» с погрешностью ±0.8 мкг/см² на весах ВРЛ-20 г. Точность взвешивания ±5 мкг. Толщина однокомпонентной пленки измерялась на МИИ-11 с точностью ±2 нм. Экспериментально полученные значения плотностей материала пленки $\rho_{\text{экс}}$ с абсолютной погрешностью ±0.04 составили для хрома – 6.94, железа – 7.52 и никеля – 8.64 г/см³.

Состав и толщину Ni-Fe слоя в тонких Ni-Fe/Cr системах определяли по методике, подробно описанной в [1].

Толщину нижнего слоя из хрома рассчитывали по формуле:

$$\frac{I_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Ni-Fe}}}{I_{\text{CrK}_\alpha}^\infty} = \frac{I_{\text{CrK}_\alpha}^0}{I_{\text{CrK}_\alpha}^\infty} \exp[-(\alpha_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Ni}} m_{\text{Ni}} + \alpha_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Fe}} m_{\text{Fe}})], \quad (1)$$

$$\text{где } \alpha_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Ni}} = \frac{\mu_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Ni}}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Ni}}}{\sin \psi}, \quad \alpha_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Fe}} = \frac{\mu_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Fe}}}{\sin \varphi} + \frac{\mu_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Fe}}}{\sin \psi}; \quad (2)$$

$\frac{I_{\text{CrK}_\alpha}^0}{I_{\text{CrK}_\alpha}^\infty}$ и $\frac{I_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Ni-Fe}}}{I_{\text{CrK}_\alpha}^\infty}$ – относительные интенсивности флуоресценции K_{α_1} -линий хрома без Ni-Fe покрытия и при наличии его; $\mu(\lambda)$, $\mu_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Ni}}$ и $\mu_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Fe}}$ – массовые коэффициенты поглощения первичного и вторичного излучений в покрытии; m_{Ni} и m_{Fe} – поверхностная плотность Ni и Fe в Ni-Fe покрытии; $\varphi = \psi = 45^\circ$ – углы падения и выхода рентгеновских лучей.

Из (1) следует, что толщину нижнего слоя из хрома можно определить по известным значениям коэффициентов $\alpha_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Ni}}$, $\alpha_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Fe}}$, значения которых рассчитаны на тонких двухслойных Fe/Cr и Ni/Cr пленках. Так, для Fe/Cr/поликор имеем:

$$\frac{I_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Fe}}}{I_{\text{CrK}_\alpha}^\infty} = \frac{I_{\text{CrK}_\alpha}^0}{I_{\text{CrK}_\alpha}^\infty} \exp[-(\alpha_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Fe}} m_{\text{Fe}})] \quad , \quad \text{откуда } \alpha_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Fe}} = \frac{\ln \frac{I_{\text{CrK}_\alpha}^0}{I_{\text{CrK}_\alpha}^{\text{Fe}}}}{m_{\text{Fe}}} .$$

Измерив, относительные интенсивности флуоресценции K_α -линии хрома от ряда Fe/Cr пленок на поликоре, имеющих различную m_{Fe} и m_{Cr} , а также от соответствующих пленок

хрома без покрытия, было рассчитано среднее значение коэффициента $\alpha_{CrK\alpha}^{Fe} = 489 \text{ см}^2/\text{г}$.

Аналогичным образом было найдено экспериментальное значение $\alpha_{CrK\alpha}^{Ni} = 591 \text{ см}^2/\text{г}$.

Толщину нижнего слоя из хрома системы Ni-Fe/Cr на поликоре с учетом поправки на поглощение флуоресценции хрома в двухкомпонентной пленке Ni-Fe.

Табл. 1. Результаты анализа Ni-Fe/Cr пленок различными методами.

Определяемый элемент или применяемый метод		Образец №1	Образец №2
c^{PFA} , мас. %	Никель	84.2 ± 0.5	82.2 ± 0.5
	Железо	15.83 ± 0.12	17.85 ± 0.13
$m_{Ni+Fe+Cr}$, мкг/см ²	VRA-20R	291.3 ± 1.2	377.2 ± 1.3
	ВРЛ-20г	292.8 ± 0.9	379.3 ± 0.9
Толщина пленки, нм	d_{Ni+Fe}	VRA-20R	303.1 ± 1.5
		МИИ-11	304.8 ± 2
	d_{Cr}	VRA-20R	51.2 ± 0.6
		МИИ-11	52.5 ± 2

Из табл. 1 видно, что поверхностная плотность, следовательно, и состав, найденный РФ методом хорошо согласуются с данными весового метода. Толщина тонких пленок Ni-Fe/Cr, определенная на VRA-20, совпадает с результатами, полученными на МИИ-11.

Литература

1. Беляева Е.Е., Ершов А.В., Машин Н.И. и др. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ систем Fe-Ni-Mo //Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53, № 6. С. 638 – 640.

Фильтры на основе дитиосемикарбазонцеллюлозы для рентгенофлуоресцентного определения кобальта

Е.Ю. Логачева, В.В. Коншин

Кубанский государственный университет, 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149

E-mail: analyt@kubsu.ru

Для рентгенофлуоресцентного определения элементов широко применяют предварительное извлечение тонкослойными сорбентами на основе органических полимерных материалов. Использование таких сорбентов обеспечивает достижение высокого аналитического сигнала за счет преимущественного концентрирования элементов на поверхности тонкого слоя, а также минимизации поглощения и рассеивания флуоресцентного излучения материалом сорбента при анализе концентрата. Создание новых тонкослойных сорбентов, способных эффективно извлекать микроэлементы из растворов, является перспективным направлением в развитии рентгенофлуоресцентного метода анализа.

Цель данной работы заключалась в получении комплексообразующих фильтров на основе дитиосемикарбазонцеллюлозы и изучении возможности их применения для рентгенофлуоресцентного определения Со(II).

В качестве основы для создания сорбционного материала использовали фильтровальную бумагу «синяя лента» в виде дисков диаметров 25 мм. Введение комплексообразующих групп в матрицу полимера осуществляли путем последовательной химической модификации. На первой стадии целлюлозу окисляли 0.1 М NaIO₄ в ацетатном буфере при pH 4 в течение 24 часов. Содержание альдегидных групп в полученной диальдегидцеллюлозе, определенное методом йодного числа, составило 1.6 ммоль/г. Далее

диальдегидцеллюлозу обрабатывали водным раствором тиосемикарбазида из расчета 1 моль реагента на 1 моль альдегидных групп. С целью оптимизации условий конденсации исследована кинетика взаимодействия субстрата и реагента. Степень превращения альдегидных групп контролировали по содержанию серы методом РФС. На основе полученных данных было выбрано время обработки поверхности окисленной целлюлозы тиосемикарбазидом – 24 часа. Материал, синтезированный в выбранных условиях, содержит 1.4 ммоль/г тиосемикарбазонных групп, что соответствует почти полному превращению альдегидных групп.

Для изучения возможности сорбционного концентрирования Co(II) в динамическом режиме полученными фильтрами исследовано влияние pH среды и присутствия матричных компонентов природных вод на эффективность извлечения. Показано, что количественная сорбция Co(II) изучаемым сорбентом наблюдается в диапазоне pH 9 – 10. При pH 9 в присутствии боратного буфера и скорости пропускания раствора через фильтр 1.6 мл/мин наличие макрокомпонентов в количествах, характерных для речной воды, не снижают сорбцию кобальта из 20 мл раствора при его концентрации 1 мкг/мл (ПДК_{вода}).

Важной характеристикой сорбентов при реализации варианта динамического концентрирования является емкость «до проскока». Величина данной характеристики, установленная по Co(II) при pH 9 и скорости пропускания раствора 1.6 мл/мин, для полученных фильтров составила 0.6 мг/г, что позволяет извлекать до 30 мкг Co(II) на фильтре.

Для рентгенофлуоресцентного определения Co(II) в водных средах построены зависимости аналитического сигнала от концентрации Co(II) при пропускании 25 мл раствора через фильтр в оптимальных условиях сорбции. Измерение аналитического сигнала проводили с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800 HS (Shimadzu) по $\text{CoK}\alpha$ линии. Полученные градуировочные графики линейны в диапазоне концентраций 0.12–1 мкг/мл, что соответствует концентрированию 3 – 25 мкг Co на фильтре. Правильность предложенной методики проверена на образцах речной воды методом введения – найдено. Результат определения Co(II) по разработанной сорбционно – рентгенофлуоресцентной методике (1.09 ± 0.05 мкг/мл) согласуются с введенным содержанием (1 мкг/мл) и характеризуются хорошей воспроизводимостью ($s_r = 0.04$).

Изучение комплексообразования кверцетина с ионами кобальта (II)

О.П. Лойко¹, А.И. Халитова¹, Б.И. Тулеуов², С.М. Адекенов²

¹Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова,
100026, Республика Казахстан, г. Караганда, ул. Университетская, 28

²АО «МНПХ «Фитохимия», Республика Казахстан, 100009, г. Караганда, ул. М. Газалиева, 4

E-mail: alicia-ef@mail.ru

В последнее время определенный научный интерес вызывают природные флавоноиды, обладающие высокой биологической активностью. Кверцетин зарекомендовал себя в качестве ценного биологически активного вещества широкого спектра действия и эффективного малотоксичного антиоксиданта жиросодержащих пищевых продуктов, лекарственных препаратов и косметических средств. Основным источником его является растительное сырье. Однако характерное для всех флавоноидов свойство нерастворимость в воде осложняет его использование в качестве лекарственного средства.

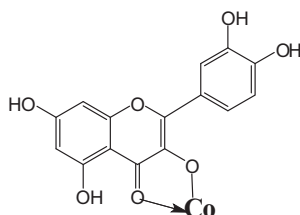
Предполагается, что биологическая активность органического лиганда может быть увеличена, когда он скоординирован с приемлемым металл ионом. Гидроксид- и оксигруппы, содержащиеся в структуре кверцетина, имеют способность к формированию комплексов с различными металлами. Информация о механизме взаимодействия ионов металла и

кверцетина позволит объяснять и предсказывать биохимическое действие компонентов лекарственных форм при их совместном присутствии.

Кобальт является жизненно необходимым элементом для животных и человека. Данный химический элемент входит в состав молекулы цианокобаламина, активно участвует в ферментативных процессах и образовании гормонов щитовидной железы. Кобальт повышает усвоение железа и синтез гемоглобина, является мощным стимулятором эритропоэза.

Целью нашей работы было изучение реакции комплексообразования кверцетина с кобальтом (II) в водно-этанольной среде. В результате проведения эксперимента было выявлено, что железо (III) образует с кверцетином окрашенное в темно желтый цвет комплексное соединение, которое характеризуется тремя максимумами поглощения: в УФ- и видимой областях спектра при 370 нм ($\epsilon=1042,36\pm 0,03$), 395 нм ($\epsilon=1420,71\pm 0,08$) и 440 нм ($\epsilon=1889,33\pm 0,01$) соответственно. В электронном спектре реакционной смеси кверцетина и хлорида кобальта происходит bathochromный сдвиг на 20 нм. Это объясняется тем, что кверцетин со свободной оксигруппой в положение С₃ образует с хлоридом кобальта устойчивый комплекс.

В результате проделанных исследований комплексообразования кверцетина с кобальтом (II) было изучено влияние времени, концентраций растворителя и органического реагента. Было показано, что с увеличением концентрации спирта, поглощение раствора возрастает, однако в промежутке от 50 до 65 об.% она практически остается постоянным. Следовательно, полное формирование комплекса достигается именно в этом промежутке. Дальнейшие исследования проводились при оптимальном содержании этанола 55 об.% Растворимость комплекса при этом составляет $2,78 \cdot 10^{-4}$ моль/л, или 0,00265 г/л. Методом изомольной серии было установлено, что полученное соединение имеет соотношение между металлом и органическим лигандом 1:1. В соответствии с этим была предложена структура данного комплекса:



Константа устойчивости комплексного соединения равна $(8,16\pm 0,01) \cdot 10^7$, что показывает на достаточную устойчивость данного соединения.

В результате биопрогнозирования посредством базы данных PASS были выявлены новые биологические активности полученного комплекса: лечение хрупкости сосудов, моноокислородный ингибитор монофенолов, хемопротектор, ингибитор глицерол дегидрогеназа(NADP⁺) и ингибитор кверцетин 2,3-диоксигеназа.

Изучение влияния различных факторов на формирование и каталитическую активность железного катализатора в условиях трехфазного синтеза Фишера-тропша

А.С. Лядов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, Москва, Ленинский пр., 29

E-mail: lyadov@ips.ac.ru

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) - процесс преобразования синтез-газа (смеси оксида углерода (II) и водорода) в углеводороды (рис. 1). В принципе любой углеродсодержащий материал может быть использован для производства синтез-газа с последующим получением синтетических углеводородов.

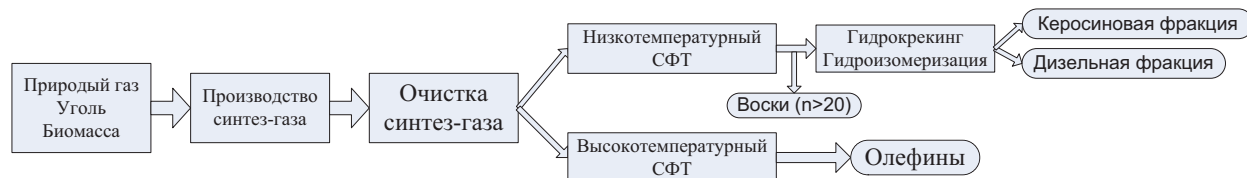


Рис. 1. Схема производства синтетических углеводородов.

Увеличение интереса к данному процессу наблюдается в периоды «нефтяных кризисов» в связи с повышением цен на нефть на мировом рынке. Однако, даже в «спокойное время» данный процесс остается актуальным, так как позволяет решать экологические проблемы, в частности, проблему утилизации попутного нефтяного газа.

В качестве катализаторов в СФТ используются металлы VIII группы, такие как железо, кобальт и рутений. Наибольшее применение в промышленности в настоящее время находят железные катализаторы. Их используют для реализации «низкотемпературного» в фиксированном слое и «сларри» реакторе и «высокотемпературного» в псевдооживленном слое синтеза Фишера-Тропша. Железные катализаторы СФТ все большее применение находят при реализации процессов нефтехимической направленности, так как позволяют селективно получать соединения различных групп (парафины, олефины, спирты).

В Институте нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН разработана принципиально новая технология трехфазного синтеза Фишера-Тропша. По этому методу получение углеводородов осуществляется в трехфазной системе в присутствии ультрадисперсного железного катализатора, который получают и восстанавливают непосредственно в реакторе. Катализаторы готовили разложением солей железа и промоторов в расплавленном парафине. При этом формируется коллоидная система. Данный метод приготовления катализатора позволяет легко удерживать его в жидкой фазе, вследствие уменьшения седиментации.

Нами было изучено влияние температуры, растворителя при приготовлении прекурсора, а также концентрации железа на размер частиц катализатора и на протекание СФТ. Было установлено, что повышение температуры разложения прекурсора и концентрации железа в растворе прекурсора приводят к формированию более мелких частиц катализатора (200–700 нм). Также заметное влияние на формирование и каталитическую активность оказывает природа растворителя, использованного для растворения прекурсора железного катализатора. Методом термопрограммируемого восстановления была изучена способность данных катализаторов к восстановлению и определена энергия активации этого процесса.

Синтез углеводородов осуществляли в температурном интервале 200–300°C и при давлении 2–3 МПа с повышенной нагрузкой на катализатор. Селективность по C₁–C₄ составляла 15 %, по C₅₊ 85 %, при этом производительность катализатора достигала 350–450 гC₅₊/кгКат·ч. Жидкие продукты состояли в основном из алифатических углеводородов, содержащих примерно равное количество парафинов и олефинов. Водный слой продукта содержал до 30 % спиртов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Программа №19).

Текстурные и кислотные свойства пилларированного цирконием таганского монтмориллонита в Na- и Ca-форме

М.М. Малимбаева, Н.А. Закарин

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
050010, Республика Казахстан, г. Алматы, ул. Д. Кунаева, 142*

E-mail: malimar16@mail.ru

Целью настоящей работы является изучение текстурных и кислотных свойств пилларированного Zr кислотно активированного монтмориллонита (ММ) в Na- и Ca-формах.

Текстурные характеристики пилларированных Zr глин определяли по низкотемпературной адсорбции азота, кислотные свойства – по термопрограммированной десорбции NH₃.

MM активировали H₂SO₄, затем пилларировали комплексом (ZrOCl₂) с концентрацией Zr⁴⁺: 2,5; 5,0 и 7,5 ммоль/г глины. Исходные NaMM и CaMM содержат более 90 % монтмориллонита. После активации серной кислотой NaMM базальный рефлекс [d₀₀₁] MM увеличивается с 12,3 до 14,7 Å. При пилларировании активированного NaHMM ZrOCl₂ базальный рефлекс колеблется в пределах 13,7-12,6 Å в зависимости от концентрации циркония (Табл. 1).

Структура исходного CaMM в процессе активации серной кислотой также претерпевает значительные изменения, в результате чего происходит увеличение базального рефлекса [d₀₀₁] с 13,5 Å до 14,2 Å. Для образцов ZrCaHMM базальный рефлекс не фиксировался, а с увеличением содержания Zr до 7,5 ммоль/г глины базальный рефлекс составляет 15,5 Å, что свидетельствует о раздвижении слоев монтмориллонита (Табл. 1).

Кислотная активация природного NaMM вызывает увеличение удельной поверхности в 5 раз.

Пилларирование цирконием NaHMM приводит к значительному уменьшению удельной поверхности и объема пор. Характер распределения пор по размерам также изменяется. Количество микропор (<20 Å) увеличивается, а мезопор уменьшается.

Основные закономерности изменения удельной поверхности при пилларировании Zr сохраняются и для CaMM. Однако в ZrCaHMM количество микропор уменьшается а мезопор растет.

Табл. 1. Текстурные и кислотные свойства пилларированного цирконием Таганского монтмориллонита в Na- и Ca-формах.

Образец	d ₀₀₁ , Å	S, м ² /г	V _{ADS} ^{max} , мл/г	Распределение пор, %		Количество К.Ц.						Σ К.Ц. мкмол NH ₃ /г
						<200°C		200-300°C		>300°C		
				микро (0-20 Å)	мезо (20-90Å)	мкмол NH ₃ /г	%	мкмол NH ₃ /г	%	мкмол NH ₃ /г	%	
NaHMM	14,7	245,1	0,468	15,2	84,8	58,6	11,3	235,7	45,4	224,5	43,3	518,7
Zr(2,5) NaHMM	13,7	49,2	0,263	12,5	87,5	40,9	16,3	176	70,0	34,4	13,7	251,3
Zr(5,0) NaHMM	13,2	86,9	0,266	13,6	86,4	19,6	23,7	95,1	76,3	-	-	124,7
Zr(7,5) NaHMM	12,6	102,7	0,292	16,7	83,3	30	19,9	81,1	53,6	40	26,5	151,1
CaHMM	14,2	179,8	0,142	22,7	77,3	59,2	31,1	-	-	118,8	68,9	171,7
Zr(2,5) CaHMM	-	91,9	0,075	18,2	81,8	35,6	15,3	140,6	60,5	56,2	24,2	232,4
Zr(5,0) CaHMM	-	94,2	0,196	12,5	87,5	21,8	15,2	109,4	76,4	12,1	8,4	143,3
Zr(7,5) CaHMM	15,5	130,2	0,262	10,2	89,8	21,6	13,7	103,6	65,9	31,9	14	208,2

Введение циркония в активированный NaHMM снижает общее количество кислотных центров с 518,7 до 124,7 мкмольNH₃/г. Кт. Температурные максимумы, характеризующих слабые кислотные центры, сдвигаются в область более низких температур на 30-40°C. Пики, отвечающие сильным кислотным центрам, наоборот, сдвигаются в более высокотемпературную область на 20-30°C. Количество слабых и сильных кислотных центров уменьшается, а доля кислотных центров средней силы растет с 45,4 % для NaHMM до 76,3 % для ZrNaHMM.

CaHMM отличается более низким общим содержанием кислотных центров по сравнению с NaHMM. Введение Zr в CaHMM способствует росту общей кислотности, в то время как при введении Zr в NaHMM общее количество кислотных центров уменьшается.

Таким образом, данное исследование показывает, что кислотная обработка природного монтмориллонита с последующим пилларированием циркониевым гидроксокомплексом способствует образованию стабильной мезопористой структуры со средней кислотностью. Это делает возможным применение Таганского монтмориллонита в качестве носителя для производства новых термостабильных катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (Проект № К-1476).

Исследование условий получения гидрозолей золота и серебра

Е.В. Миронец, Т.В. Коновчук, Д.О. Перевезенцева

Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

E-mail: dop@anchem.chtd.tpu.ru

В настоящей работе получены гидрозоли золота и серебра методом химического осаждения из растворов соответствующих солей. Исследовано влияние условий их получения на дисперсные характеристики. Показана возможность определения оптимальных условий синтеза устойчивых гидрозолей благородных металлов, удовлетворяющих требованиям конкретной научно-практической задачи.

Растущий интерес к материалам нанометрового размера обусловлен возможностью значительной модификации и принципиального изменения свойств известных материалов при переходе в нанокристаллическое состояние [1]. Известным методом получения золей и порошков металлов является химическое осаждение, однако возможности регулирования дисперсности и других свойств золей металлов требуют детального изучения. В настоящей работе исследовано влияние соотношения концентраций восстановителя и восстанавливаемых ионов золота и серебра на конечные характеристики полученных дисперсных систем.

Методика получения гидрозолей золота основана на восстановлении тетрахлороаурата водорода HAuCl_4 ($\text{pH} = 7,0$) цитратом натрия ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$). В реакционную емкость при комнатной температуре вводили HAuCl_4 и нагревали до кипения, затем, при непрерывном перемешивании нагревали раствор в течение 3-5 минут до появления характерной окраски золя. Далее реакционный раствор охлаждали. В синтезе использовали водные растворы HAuCl_4 и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ в следующих мольных соотношениях: 1) 1:1; 2) 1:4; 3) 15:1.

Гидрозоль серебра получен осаждением нитрата серебра тетрагидридоборатом натрия (NaBH_4). В реакционную емкость при комнатной температуре вводили AgNO_3 и нагревали до температуры 40-60°C, затем, при непрерывном перемешивании доливали NaBH_4 , перемешивали до появления желтой окраски и кипятили в течение 3-5 мин. Далее раствор охлаждали. В синтезе использовали водные растворы AgNO_3 и NaBH_4 в следующих мольных соотношениях: 1) 1:5; 2) 1:10. Сразу после синтеза отбирали пробы золей металлов для спектрофотометрических измерений при комнатной температуре в области 300 - 800 нм на спектрофотометре СФ – 266. Этот метод использовали в качестве удобного метода контроля за формированием наночастиц благородных металлов. В оптических спектрах гидрозоля золота при мольных соотношениях HAuCl_4 и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1:1 и 1:4 наблюдаются полосы с максимумами при $\lambda = 630$ нм, что соответствует поглощению частиц золота с размерами больше 120 нм. В оптических спектрах гидрозоля золота при мольном соотношении HAuCl_4 и $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1:15 кривые 1, 2 (рис.1а) наблюдаются характерные для коллоидного золота полосы поглощения с $\lambda = 520$ нм, что соответствует поглощению наночастиц золота размером 15 - 20 нм [2]. Через 17 дней после синтеза гидрозолей золота в спектре наблюдается незначительное увеличение интенсивности поглощения в максимуме полосы поглощения, что свидетельствует о стабильности частиц золота.

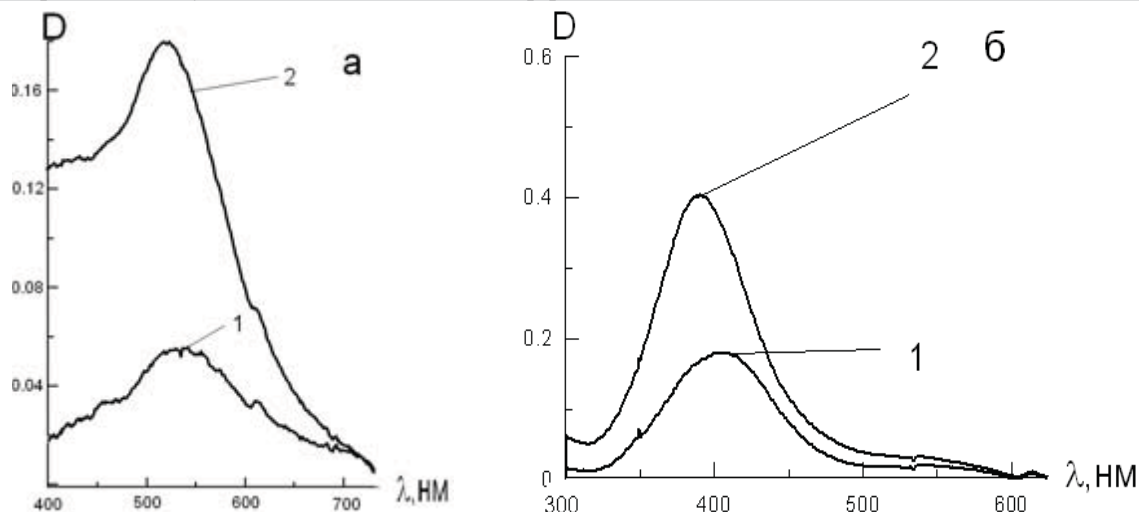


Рис. 1. Оптические спектры золей (а) золота, полученных в соотношениях HAuCl_4 к $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 1:15: 1 – $t = 3$ мин, розовый, 2 – $t = 5$ мин – рубиново красный; (б) золей серебра, полученных в соотношениях AgNO_3 и NaBH_4 : 1 – 1:5; 2 – 1:10.

В оптических спектрах золей серебра кривые 1, 2 (рис.1б) наблюдаются характерные для коллоидного серебра полосы поглощения с $\lambda = 400$ нм, что соответствует поглощению наночастиц серебра размером 20 - 40 нм [2].

Таким образом, в работе исследовано влияние условий получения гидрозолей золота и серебра методом химического осаждения из растворов соответствующих солей на их дисперсные характеристики. Показана возможность определения оптимальных условий синтеза наночастиц металлов, удовлетворяющих требованиям конкретной научно-практической задачи.

Литература

1. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. - Екатеринбург: УрО РАН. 1998. – 199 с.
2. Богатырев В.А., Дыкман Л.А., Хлебцов Н.Г. Методы синтеза наночастиц с плазмонным резонансом, Саратов 2009, 35 с.

Каталитические и структурные свойства сульфидных катализаторов гидроочистки, приготовленных на основе декамолибдодикобальтата аниона $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$

А.В. Можяев*, П.А. Никульшин, Ал.А. Пимерзин,
Ю.В. Еремина, В.В. Коновалов, А.А. Пимерзин

ГОУ ВПО Самарский государственный технический университет, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

*E-mail: aleks_mozhaev@mail.ru.

На сегодняшний день в нефтепереработке существует ряд проблем, в первую очередь связанных ужесточением экологических требований и снижением содержания сераорганических соединений в товарных топливах, в частности в дизельном топливе. Согласно принятому Правительством РФ техническому регламенту (№118 от 27.02.2008 г.) содержание серы в товарных дизельных топливах устанавливается на уровне менее 500 ppm до 31.12.2009 г., < 350 ppm до 31.12.2010 г., < 50 ppm до 31.12.2012 г. и < 10 ppm до 31.12.2013 г.

Самый дешевый и эффективный способ решения этих проблем - это использование катализаторов с высокой гидродесульфуризирующей (ГДС) активностью. Актуальным направлением в синтезе высокоактивных наноструктурированных сульфидных катализаторов гидроочистки является применение в качестве исходных соединений гетерополианионов (ГПА), одним из таких соединений является $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$. Ранее в работах Рауен с соавт. [1-2] был описан синтез катализаторов гидрогенизационных процессов с использованием $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$ в качестве предшественника активной фазы. Было найдено, что конверсия тиофена у катализаторов, приготовленных на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$, выше, чем у катализаторов, приготовленных на основе других полиоксометалатов. Однако авторами не был установлен тип активной фазы синтезированных катализаторов, а каталитические свойства изучены только в реакциях ГДС тиофена.

Целью настоящей работы было изучение физико-химических свойств и каталитического поведения в реакциях гидрирования и гидрообессеривания компонентов дизельной фракции катализаторов, приготовленных с использованием Co или Ni солей декамолибдодикобальтата аниона $[\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{38}\text{H}_4]^{6-}$, а также изучение влияния термических стадий на свойства синтезированных образцов.

Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости носителей совместным пропиточным раствором предшественников активных компонентов, с последующей сушкой, и/или прокаливанием и сульфидированием.

Изучена морфология катализаторов, приготовленных методом пропитки по влагоемкости солями Co и/или Ni ($\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПК}$). Изучено влияние температурного режима стадий сульфидирования на степень сульфидирования и каталитическое поведение катализаторов в гидроочистке дизельной фракции. Установлено оптимальное соотношение металлов ($\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$) в активной фазе катализаторов, приготовленных на основе $\text{Co}_2\text{Mo}_{10}\text{ГПА}$. Изучено каталитическое поведение приготовленных образцов на смесевом сырье (прямогонная дизельная фракция: легкий газойль коксования=80:20 об.%) в процессе гидроочистки.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России».

Литература

1. Mazurelle J., Lamonier C., Lancelot C., Payen E., Pichon C., Guillaume D. // Catalysis Today 130 (2008) 41–49.
2. Lamonier C., Martin C., Mazurelle J., Harle V., Guillaume D., Payen E. // Applied Catalysis B: Environmental 70 (2007) 548–556.

Изучение влияния кислотности среды на извлечение ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопиллополисилоксаном

Ю.С. Москалева^{1,*}, А.С. Засухин¹, Л.К. Неудачина¹, Ю.Г. Ятлук², В.А. Осипова²

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

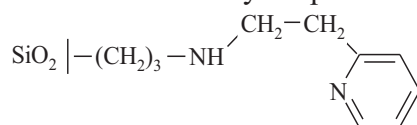
²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, 620041, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской / Академическая, 22/20

*E-mail: moskalchik@mail.ru

В последние годы ионы тяжелых металлов остаются наиболее существенными поллютантами из огромного числа загрязняющих веществ. Однако зачастую в сложных объектах они находятся в столь малых количествах, что такая стадия анализа как разделение

и концентрирование является необходимой. Для решения этой задачи в аналитической практике широко используются ионообменники различных типов [1].

Объектом исследования являлся пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан (ПЭАППС), впервые синтезированный в Институте органического синтеза УрО РАН:



Строение целевого продукта доказано с использованием ПМР-спектроскопии. Удельное содержание функциональных групп сорбента, определенное на основании данных элементного анализа, составило 4.43 ммоль/г. Структура исследуемого полисилоксана изучена по методу БЭТ с адсорбцией-десорбцией жидкого азота, в результате чего установлено, что ПЭАППС обладает достаточно развитой удельной поверхностью (121.71 м²/г), сравнимой с аналогичной величиной для сорбентов, полученных по золь-гель технологии, и является мезопористым. Таким образом, структурные характеристики нового сорбента на основе оксида кремния являются наиболее оптимальными для использования ПЭАППС в качестве поглотителя ионов тяжелых металлов [2].

Сорбционный эксперимент включал в себя изучение влияния рН на извлечение ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) ПЭАППС как из индивидуальных растворов, так и при совместном присутствии. Данные исследования проводили методом ограниченного объема, с использованием аммиачно-ацетатного буферного раствора в диапазоне рН=4.0-8.0. Исходная концентрация ионов металлов составляла 1·10⁻⁴ моль/дм³.

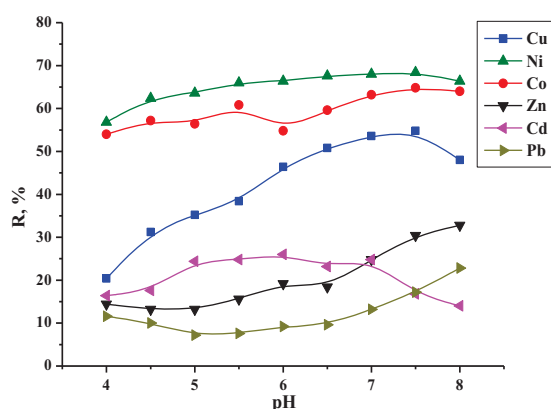


Рис. 1. Коэффициент извлечения ионов тяжелых металлов ПЭАППС при индивидуальном присутствии в растворе в зависимости от рН.

Извлечение ионов кобальта (II) и никеля (II) исследуемым сорбентом мало зависит от кислотности раствора и лишь незначительно возрастает с увеличением рН, не превышая 64.8 % и 68.4 % соответственно (рис. 1). Кривая извлечения ионов меди (II) носит экстремальный характер с максимумом при рН=7.5 (54.8 %). Оптимальным для сорбции интервалом рН для ионов кадмия (II) является рН=5.0-7.0. Извлечение ионов цинка (II) и свинца (II) возрастает с увеличением величины рН раствора и достигает максимального значения (32.8 и 22.8 %, соответственно) при рН=8.0.

Одной из важнейших характеристик любого сорбента, определяющей возможность преимущественного извлечения одного сорта ионов из многокомпонентной системы, является селективность. Исследуемый сорбент проявляет избирательность при извлечении ионов меди (II) в интервале рН=6.0-7.0. Ряд селективности при рН=6.5 и исходной концентрации ионов металлов 1·10⁻⁴ моль/дм³ выглядит следующим образом: Cu >> Zn > Co ≈ Ni ≈ Cd ≈ Pb. Определенным мешающим действием по отношению к ионам меди (II) в нейтральных и слабощелочных средах обладают ионы цинка, однако и они не препятствуют селективному извлечению меди (II) в более кислой среде (рН=6.5). В условиях эксперимента извлечение ионов кобальта (II) и никеля (II) значительно ниже, чем их

извлечение из индивидуальных растворов. Данное обстоятельство требует дальнейшего изучения, но, вероятно, оно связано с различной устойчивостью комплексов, образуемых ионами металлов с функциональными группами сорбента.

Таким образом, показана возможность применения ПЭАППС на практике в качестве селективного поглотителя при извлечении ионов меди (II) в присутствии ионов никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II). При этом для эффективного использования сорбента необходимо предварительно знать состав анализируемого объекта.

Работа проведена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию.

Литература

1. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 173 с.
2. Price P.M., Clark J.H., Macquarrie D.J. Modified silicas for clean technology. //J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2000. P. 101-110.

Синтез n-[[3-[(2,4-динитрофенил)гидразоно]-1-метил-бутилиден]амино]-2,4-динитроанилина

А.Б. Новрузова*, С.З. Кязимова, М.М. Курбанова, А.М. Магеррамов

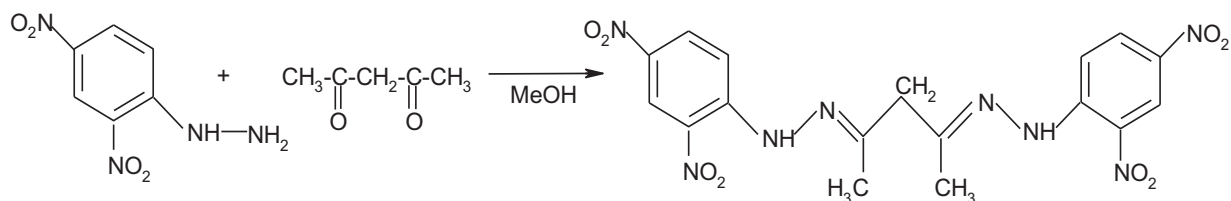
Бакинский государственный университет, AZ-1073, Баку, ул. 3. Халилова, 23

*E-mail: novruzova-aysel@rambler.ru

Химия β-дикарбонильных соединений относится к одной из перспективных и интенсивно развивающихся областей современной органической химии. Наличие в их структурах реакционноспособных карбонильных групп, а также подвижных α-атомов водорода позволяет целенаправленно подойти к синтезу различных соединений.

Как известно, конденсация β-дикетонов и производных гидразина в присутствии серной кислоты позволяет синтезировать с высоким выходом производные пиразола.

Нами синтезирован N-[[3-[(2,4-динитрофенил)гидразоно]-1-метил-бутилиден]амино]-2,4-динитроанилин на основе конденсации 2,4-пентандиона и 2,4-динитрофенилгидразина в MeOH с выходом 80 %:



Структура синтезированного соединения была доказана ИК- и ¹H, ¹³C ЯМР-спектроскопией, а также методом РСА.

Синтез гидрокси(2-гидроксифенил)метил изомочевины

А.Б. Новрузова*, С.З. Кязимова, М.М. Курбанова, А.М. Магеррамов

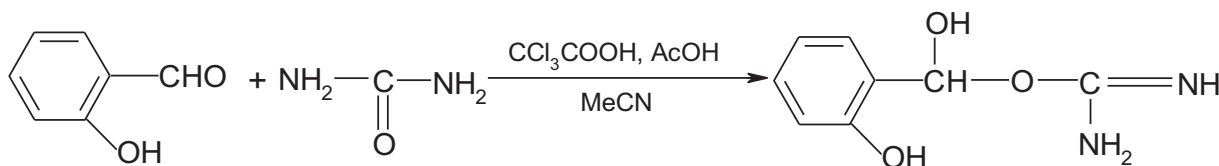
Бакинский государственный университет, AZ-1073, Баку, ул. З. Халилова, 23

*E-mail: novruzova-aysel@rambler.ru

Среди множества реакций, в которые склонны вступать мочевины, наиболее характерными являются реакции нуклеофильной атаки атома кислорода или атома азота. Одним из конкретных примеров нуклеофильной атаки атома кислорода мочевины является реакция прямого О-алкилирования мочевины различными алкилирующими реагентами. По литературным данным в качестве О-алкилирующих реагентов для мочевины обычно используют алкилсульфаты, алкилсульфонаты и алкилиодиды.

В последнее время новых работ в области разработки общих методов получения изомочевин отсутствует. Исследование химических свойств изомочевин имеет актуальность как в синтетическом, так и в теоретическом плане.

Нами при взаимодействии салицилового альдегида с мочевиной в ацетонитриле в присутствии смеси CCl_3COOH и AcOH был выделен гидрокси(2-гидроксифенил)метил изомочевина с 65 % выходом:



Структура синтезированного соединения была доказана ИК- и ^1H , ^{13}C ЯМР-спектроскопией, а чистота определена тонкослойной хроматографией.

1-нитро-2-фенил-1-цианоэтен в реакции с *n*-(фенацил)изохинолиний бромидом

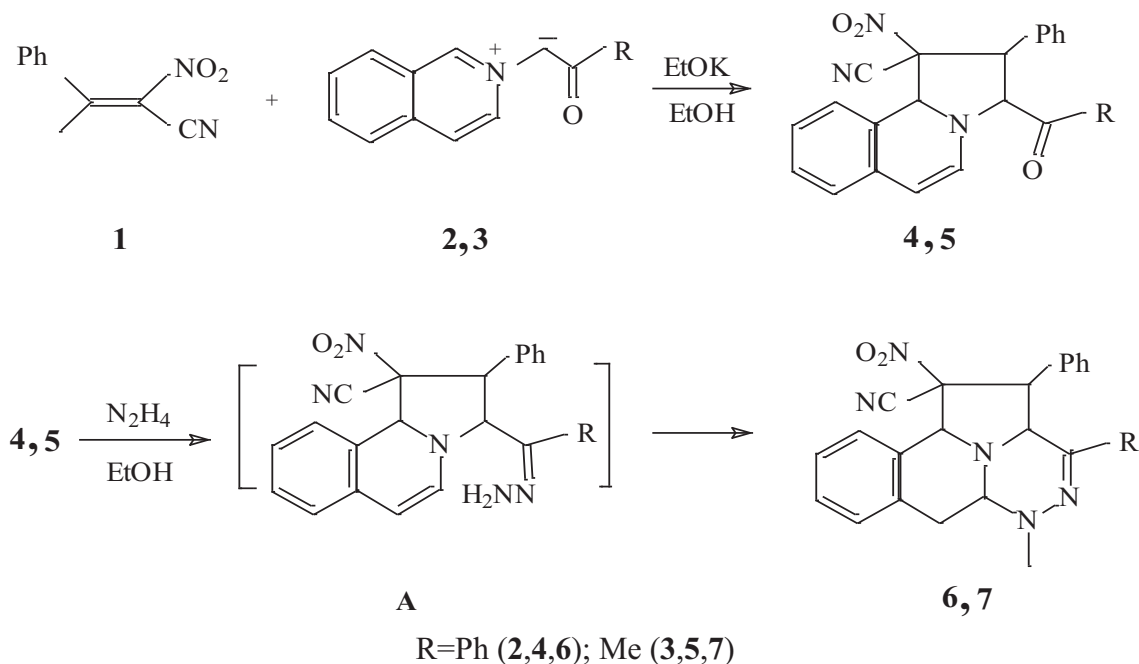
С.В. Носачев, К.А. Дельнецкая, А.Г. Тырков*

Астраханский государственный университет, 4140400, Астрахань, пл. Шаумяна, 1

*E-mail: tyrkov@rambler.ru

Химия непредельных нитросоединений является перспективным и интенсивно развивающимся направлением современной органической химии, что связано с прогрессом в методах их получения, их высокой и специфической реакционной способностью. В последние годы значительное место среди этих реакций занимает 1,3-диполярное циклоприсоединение нитроалкенов к различным 1,3-диполям, в частности к азометинидам.

Из литературы известно, что при обработке 1-*R*-замещенного изохинолиний бромида метилатом натрия образуется азометинил, который в качестве 1,3-диполя вступает в реакцию циклоприсоединения с 1-нитро-2-фенилэтенем с образованием 1-нитро-2-фенил-3-*R*-2,3-дигидробензо[*g*]индолизина с низким выходом [1].



С целью введения в данный тип реакции новых диполярофилов нами изучено взаимодействие 1-нитро-2-фенил-1-цианоэтена **1** с N-(фенацил)- **2** или N-(ацил) **3** изохинолиний бромидами.

Установлено, что реакция завершается образованием 2,3-дигидропирроло[2,1-*a*]изохинолин-1-нитро-1-(10*b* *H*) карбонитрилов **4,5**. Присутствие бензольного или ацильного фрагментов в соединениях **4,5** позволило осуществить их взаимодействие с гидразином. Показано, что данный процесс протекает в мягких условиях и приводит к получению соответствующих триазино[5,4,3-*cd*]индолизинов **6,7**. Возможно предположить, что данная реакция протекает через промежуточное образование гидразонов **A**, которые спонтанно в условиях реакции превращаются в целевые индолизины **6,7**. Индолизины можно рассматривать в качестве перспективных аддуктов для изучения процессов их функционализации, например, по триазиновому кольцу. Структура полученных соединений **4-7** установлена данными ИК и ЯМР¹H спектроскопии, состав данными элементного анализа.

Литература

1. Бараньски А., Келарев В.И. *ХГС*, 1990, 4, 441.

Синтез, структура и свойства полидифениламин-2-карбоновой кислоты

С.Ж. Озкан*, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко

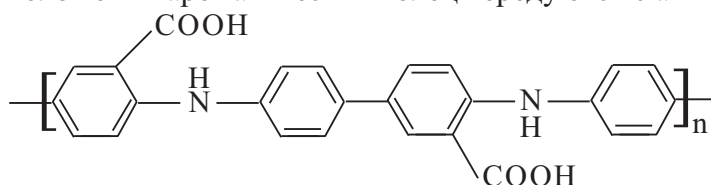
Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 29

*E-mail: ozkan@ips.ac.ru

Впервые исследована химическая окислительная полимеризация дифениламин-2-карбоновой кислоты (ДФА КК) в растворе серной кислоты. Полимеризацию ДФА КК удалось осуществить в 5М H₂SO₄ по аналогии с рассмотренным нами способом окислительной полимеризации дифениламина (ДФА) в растворе серной кислоты [1, 2]. В таких условиях выход продуктов окисления составляет ~ 98 %. Продукт окисления ДФА КК в допированной H₂SO₄ форме представляет собой темно-зеленый порошок, полностью растворимый в водных растворах NH₄OH и NaOH, N-метилпирролидоне, ДМФА, ДМСО, частично в ТГФ, диоксане, ацетоне, изопропаноле.

Изучено влияние условий полимеризации, таких как концентрация реагентов, их соотношение, температура и время реакции на выход и химическую структуру полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФА КК). Полученные результаты показывают, что введение в структуру полидифениламина (ПДФА) карбоксильных групп по ароматическому кольцу приводит не только к увеличению его растворимости по сравнению с ПДФА, но и позволяет повысить значения молекулярной массы.

Структура полимеров ДФА КК изучена методами ИК, УФ, ЯМР и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Установлено, что рост полимерной цепи протекает по типу С–С - присоединения в *para*-положении фенильных колец по отношению к азоту. В результате формируется поликислота, в структуре которой фрагменты из двух сочлененных в *para*-положении ароматических колец чередуются с аминогруппами.



Исследована термическая стабильность ПДФА КК по сравнению с ПДФА (рис. 1). Как видно, кривые потери массы имеют ступенчатый характер. Отличие заключается в величине ступени потери массы. Потеря массы при 170°C связана с удалением групп COOH. Отсутствие потери массы при этой температуре в ПДФА свидетельствует о том, что в данной области температур происходит удаление групп COOH.

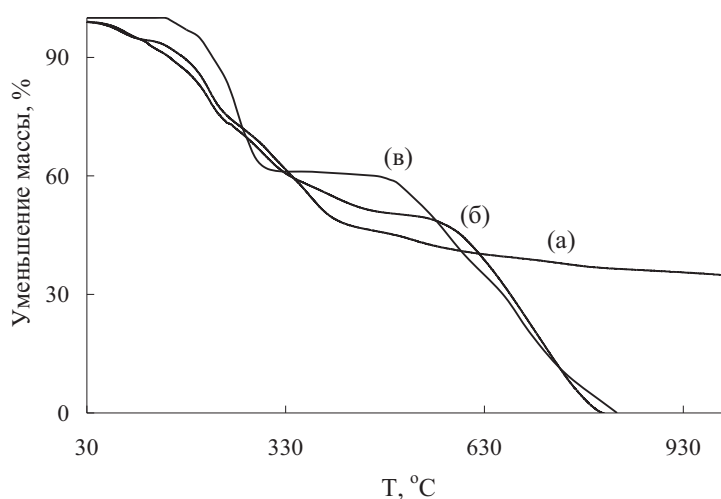


Рис. 1. Температурная зависимость уменьшения массы полидифениламин-2-карбоновой кислоты при нагревании до 1000°C со скоростью 10 град/мин в токе азота (а) и на воздухе (б). (в) – полидифениламин в допированной форме при нагревании на воздухе.

Потеря массы при 210°C связана с разложением низкомолекулярных олигомеров. Это подтверждается данными ДСК. На термограмме ДСК очищенной от низкомолекулярных олигомеров ПДФА КК отсутствует эндотермический пик при 224°C.

Потеря массы (~12 %) в ПДФА КК при температуре около 290°C связана с удалением ионов допанта. В ПДФА, полученном в 5 М H₂SO₄ (в), удаление допанта (~30 %) происходит также при температурах выше 200°C. Такое поведение характерно и для полианилина, допированного серной кислотой, в котором допант начинает испаряться при 220°C [3].

Отсутствие эндотермических пиков при повторном нагревании на термограмме ДСК ПДФА КК подтверждает факт удаления групп COOH и ионов допанта.

При дальнейшей термической обработке ПДФА КК ведет себя подобно ПДФА. Основные процессы термоокислительной деструкции ПДФА КК происходят при 570°C. Это на 120°C выше, чем для ПДФА, у которого интенсивное разложение начинается при 450°C.

Литература

1. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Бондаренко Г.Н., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 126.
2. Орлов А.В., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 1. С. 134.
3. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Орлов А.В., Дзюбина М.А. // Высокомолек. соед. Б. 2007. Т. 49. № 2. С. 365.

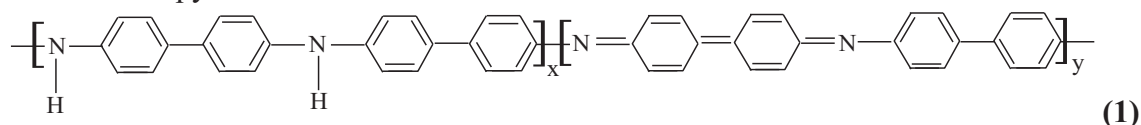
Синтез нанокompозита на основе полидифениламина и Cu под действием ИК нагрева

С.Ж. Озкан*, Г.П. Карпачева, В.В. Козлов

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 29

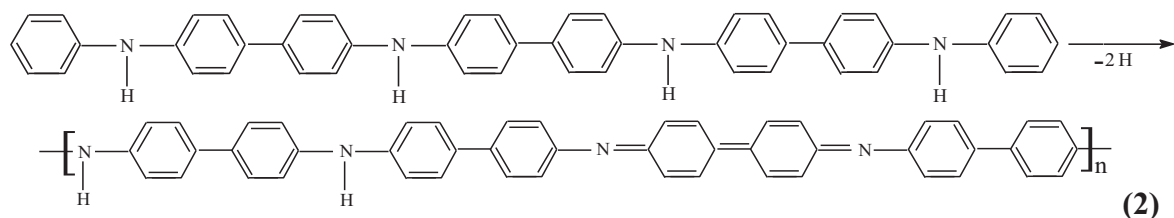
*E-mail: ozkan@ips.ac.ru

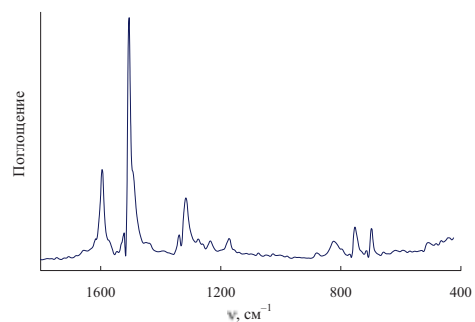
В настоящей работе впервые создан простой и эффективный метод получения нанокompозита в условиях ИК нагрева на основе полидифениламина (ПДФА) и наночастиц Cu и Cu₂O. Формирование нанокompозитного материала включает два этапа. На первом проводится межфазная окислительная полимеризация ДФА с получением полимера, представляющего собой ароматический полиамин, в котором дифениленовые звенья разделены аминогруппами.



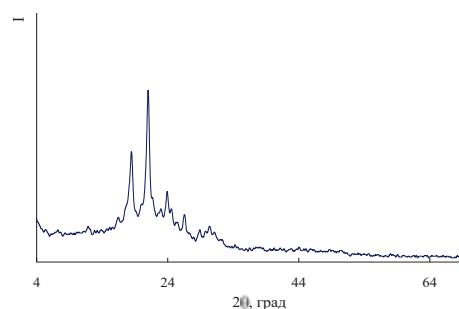
На втором этапе нанокompозит Cu/Cu₂O/ПДФА получали *in situ* в условиях ИК нагрева на основе ПДФА и моногидрата ацетата меди Cu(OOCCCH₃)₂·H₂O. Для синтеза нанокompозита Cu/Cu₂O/ПДФА готовили совместный раствор ПДФА и Cu(OOCCCH₃)₂·H₂O в ДМФА. После выпаривания растворителя при 60°C остаток подвергали ИК нагреву с использованием автоматизированной установки ИК нагрева в вакууме (P=10⁻² мм. рт. ст.) при 150 и 200°C в течение 20 мин. Содержание меди [Cu]=10 мас.% относительно массы полимера без учета кислотного остатка.

Химическая структура полученных продуктов изучена методом ИК-спектроскопии (рис. 1). Установлено, что в ходе ИК нагрева при 150°C в присутствии Cu(OOCCCH₃)₂·H₂O происходит дальнейший рост полимерной цепи и увеличение степени окисления (реакция 2). Рост полимерной цепи происходит в результате реакции конденсации макромолекулы ПДФА. При этом моногидрат ацетата меди выполняет роль катализатора.

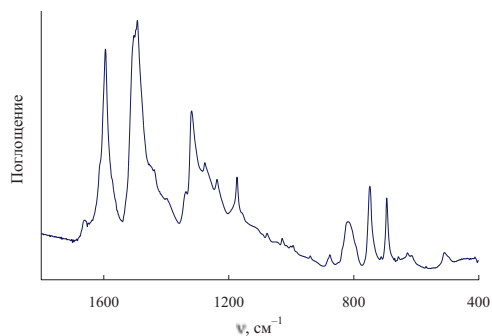




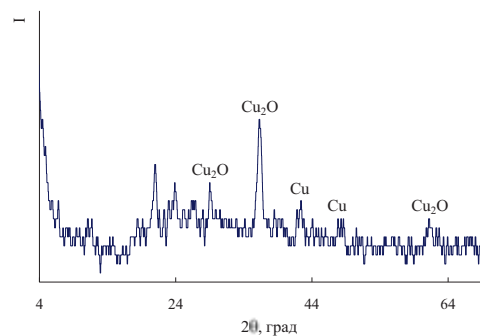
ПДФА



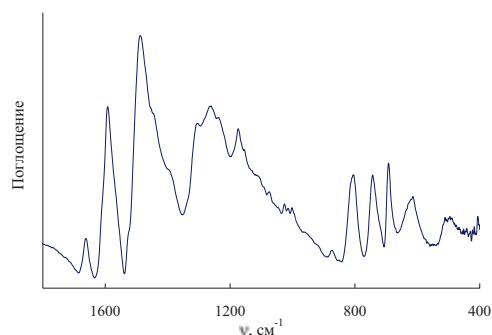
ПДФА



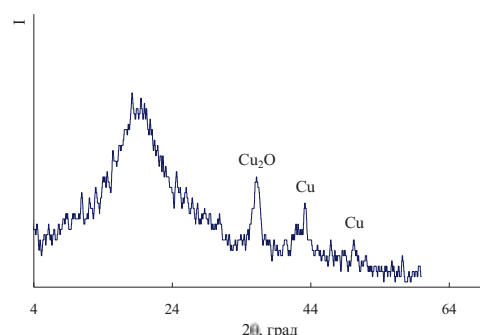
150°C



150°C



200°C

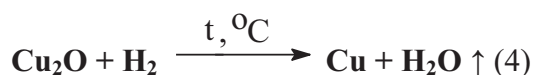
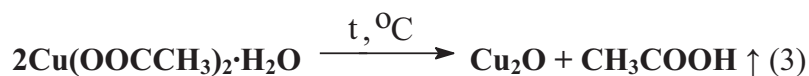


200°C

Рис. 1. ИК-спектры ПДФА и нанокompозита Cu/Cu₂O/ПДФА, полученного при 150°C и 200°C.

Рис. 2. Дифрактограммы ПДФА и нанокompозита Cu/Cu₂O/ПДФА, полученного при 150°C и 200°C.

Выделяющийся при конденсации макромолекул ПДФА водород, способствует восстановлению Cu²⁺ до Cu⁰ с образованием наночастиц Cu (реакции 3, 4).



Образование наночастиц Cu подтверждено методом РФА (рис. 2). Средний размер кристаллитов (L_c) Cu и Cu₂O рассчитан из рентгеновских дифрактограмм по формуле Дебая-Шеррера и составляет 15 и 30 нм, соответственно. При увеличении температуры ИК нагрева до 200°C происходит резкое уменьшение содержания низкомолекулярной кристаллической фракции. При этом возрастает средний размер кристаллитов (L_c) Cu до 30 нм.

Синтез и рентгенографическое исследование полифенотиазина

С.Ж. Озкан*, Г.П. Карпачева, Ю.М. Королев

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 119991, г. Москва, Ленинский пр., 29

*E-mail: ozkan@ips.ac.ru

В условиях межфазного процесса впервые осуществлена окислительная полимеризация фенойтиазина (ФТА) и получен новый гетероциклический полимер, содержащий наряду с атомами азота атомы серы, включенные в цепь полисопряжения. Оригинальность метода межфазной полимеризации состоит в том, что в этом случае мономер и окислитель распределены в двух несмешивающихся фазах: мономер в неионизированной форме находится в органической среде, а окислитель – в водной фазе. Рост полимера осуществляется на границе раздела фаз. Разработанный нами метод межфазной окислительной полимеризации ароматических аминов, позволяет расширить круг мономеров окислительной полимеризации, включая мономеры, не растворимые в условиях синтеза, и получать принципиально новые полисопряженные полимеры.

Наиболее подходящей средой для межфазной полимеризации ФТА оказалась система раствор мономера в смеси толуола и изопропилового спирта (1.5 : 1.0 по объему) : водный раствор окислителя ((NH₄)₂S₂O₈) в объемном отношении 2 : 1. Изменение указанных отношений приводит к резкому ухудшению растворимости ФТА.

Продукт окисления ФТА представляет собой черный порошок, полностью растворимый в N-метилпирролидоне, ДМФА, ДМСО, частично в ТГФ, диоксане, ацетоне, четыреххлористом углероде.

По данным ИК-спектроскопии установлено, что химическая окислительная полимеризация ФТА протекает по типу C–C- присоединения в *para*-положении фенильных колец по отношению к азоту. Анализ результатов спектральных исследований позволил представить химическую структуру полифенотиазина (ПФТА) следующим образом:

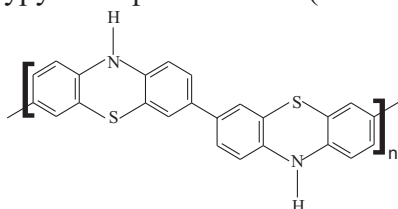


Табл. 1. РКФА полифенотиазина, полученного межфазной полимеризацией.

№	Мольное отношение окислитель : мономер	T, °C	τ, ч	Выход ПФТА, %	M _w × 10 ⁻³	Степень кристалличности, %	Размер кристаллитов, L _{hkl} , (Å)
1*	1.25	15	3	61.7	9.8	12	200
2	1.25	15	3	92.5	11.8	35	280
3	1.1	15	3	16.7	–	28	240
4	1.5	15	3	96.7	10.5	55	260
5	5.0	15	3	28.3	5.9	35	240
6	1.25	-10	3	82.5	14.2	50	270
7	1.25	0	3	85.0	–	52	250
8	1.25	40	3	46.7	4.5	–	–
9	1.25	15	1	95.0	8.9	37	230
10	1.25	15	6	80.3	13.9	32	190
11	1.25	15	24	61.7	10.3	28	190
12	1.25	15	3	77.5	–	42**	280

* [Фенотиазин] = 0.05 моль / л; в остальных 0.1 моль / л.

** ПФТА получен в присутствии 0.3 моль / л HCl.

Для исследования фазового состава и структурных особенностей кристаллической составляющей ПФТА в зависимости от условий полимеризации (влияние температуры и времени синтеза, концентрации и соотношения реагентов) применен рентгенографический количественный фазовый анализ. Дифракционные спектры всех изученных образцов ПФТА состоят из двух фаз: кристаллической и аморфной. Количественное соотношение этих фаз зависит от условий синтеза (табл. 1).

Анализ дифракционных спектров исследуемых образцов полимера показал, что все они характеризуются присутствием четких и сильных рефлексов с одними и теми же межплоскостными расстояниями d , осложненными в ряде случаев наличием в незначительных количествах слабых рефлексов от других кристаллических фаз. Проведено индексирование рефлексов с неменяющимися значениями межплоскостных расстояний. Установлено, что основным кристаллическим компонентом является фаза с моноклинной ячейкой и параметрами: $a = 11.596 \text{ \AA}$, $b = 8.606 \text{ \AA}$, $c = 19.244 \text{ \AA}$; $\beta = 119.69^\circ$, $V = 1668.4 \text{ \AA}^3$.

Фуллерен C_{60} в основе лиганда стационарной фазы для аффинной хроматографии мембранных порфиринасвязывающих белков

А.П. Орлов¹, Д.А. Кузнецов²

¹Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический ф-т, 119899, г. Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

²Российская академия наук, Институт химической физики им.Н.Н.Семенова, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 4

E-mail: kuznetsov.icp@mail.ru, orlova.radiochem@mail.ru

Во внешней мембране митохондрий млекопитающих недавно была найдена минорная группа белков, обладающих заметной способностью к селективному связыванию порфирина К и его производных, но не связанных напрямую *in situ* ни с гемом, ни с любым другим порфирином. Функциональная роль и структурные особенности этих мембранных белков неясны и требуют надежного метода выделения и очистки.

Для решения проблемы предложена методика аффинной хроматографии, основанная на применении новой неподвижной фазы, содержащей в качестве лиганда порфириновый домен, иммобилизованный на агарозной матрице посредством комплексного эпокси[циклогексил] C_{60} -фуллеренового спейсера. В данной работе впервые используется фуллереновая наноструктура для оптимизации белок-порфиринового узнавания при аффинном связывании.

Был синтезирован лиганд, который иммобилизовали на ОН-группах агарозы (Sephacrose CL-4B, Bio-Rad) через циклогексильный остаток обычным методом эпоксиактивации с контролем методами газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией, после чего измеряли силу аффинного взаимодействия по известной методике. Митохондрии изолировали из миокарда крыс линии Wistar Albino Glaxo, затем фракцию внешних мембран очищали. Полученные образцы лиофилизировали и перед введением в колонку растворяли в фосфатном буферном растворе. Использовали колонку размером 1.7x52 см, для определения концентрации белка применяли калориметрический метод, для характеристики гетерогенности выделенных белковых фракций проводили блочный гель-электрофорез в 0.25 % ДДС-12 % ПААГ. На рис. видно, что выделенная фракция ПСБ представляет собой мономолекулярный белок с $M \sim 17$ кДа. Белковые или пептидные примеси обнаружены не были.

Было найдено, что степень модифицирования сорбента составила 0.008-0.012 мМ/мл. Константа диссоциации комплекса белка с сорбентом ($C_p=0.0012$ мМ) почти совпадает с константой диссоциации чистого лиганд-белкового комплекса ($C_L=0.0008$ мМ), в то время как оценка величины адсорбции (альфа индекса) дает значение 1.26. Это делает

предложенную аффинную матрицу многообещающим инструментом для простого и эффективного препаративного выделения очищенных порфиринасвязывающих белков.

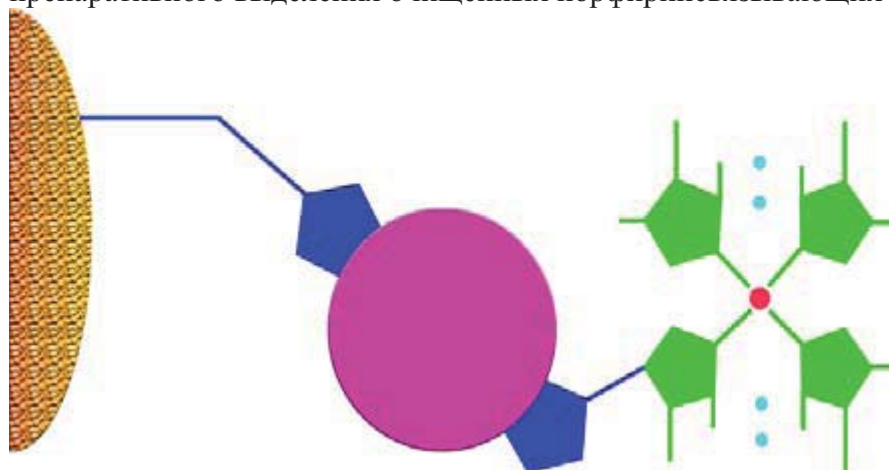


Рис. 1. Комплекс лиганда со спейсером для аффинной хроматографии ПСБ.

Синтез и исследование образцов состава $\text{Li}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{FePO}_4$ (M=Mo, V, W, Nb) как перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов

Р.В. Панин^{1,*}, Н.Р. Хасанова¹, О.А. Дрожжин¹, А.Н. Гаврилов¹,
Е.В. Антипов¹, А.В. Иванищев², И.А. Иванищева²

¹Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинские горы, 1, стр.3

²ГОУ ВПО «Саратовский государственный университет им. Н.Г.Чернышевского»,
410012, Россия, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

*E-mail: panin@icr.chem.msu.ru

Материалы на основе фосфата лития-железа в настоящее время рассматриваются в качестве перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. В ходе данной работы были синтезированы и охарактеризованы материалы состава $\text{Li}_{0.97}\text{M}_{0.03}\text{FePO}_4$ (M=Mo, V, W, Nb) на основе LiFePO_4 . Синтез образцов проводили одностадийным отжигом исходных компонентов в токе высокочистого аргона. Рентгенографические данные подтверждают отсутствие значимых изменений параметров элементарной ячейки фазы LiFePO_4 для допированных образцов. Эти данные свидетельствуют об отсутствии в структуре LiFePO_4 катионного замещения в позиции лития.

Электронно-микроскопическое исследование синтезированных материалов показало, что введение в систему допирующих элементов вызывает существенное изменение морфологии образцов, в частности, уменьшение размеров кристаллитов, улучшение огранки кристаллитов и изменение их формы. По-видимому, роль допирования в данном случае заключается во влиянии на фазообразование в системе. В частности, можно предположить, что возникающие в ходе отжига оксидные либо фосфатные соединения допирующих элементов адсорбируются в поверхностном слое формирующихся кристаллитов фазы LiFePO_4 , изменяя их форму и размеры.

Результаты электрохимических измерений показали, что допирование позволяет существенно увеличить устойчивость электродного материала к деградации при циклировании потенциала, а в некоторых случаях также дает возможность увеличить электрохимическую емкость по сравнению с недопированным материалом.

Изучение возможности использования дидецилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}

А.Е. Пасека*, Я.Н. Опекунова, И.Ю. Полякова, Р.А. Терентьев, Р.Г. Пархоменко

Алтайский государственный университет, 656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61

*E-mail: sasha-paseka@yandex.ru

Дидецилдитиофосфат калия (ДДДФК) – алкильное производное дитиофосфорной кислоты, содержащее одновременно тионную (P=S) и тиольную (–S–) функциональные группы, благодаря которым он образует устойчивые малорастворимые в воде внутрикомплексные соединения с сульфид образующими ионами металлов. С сульфид образующими ионами металлов атом серы тиольной формы ДДДФК образует ковалентную связь по обменному механизму, а тионной формы – по донорно-акцепторному.

Возможность использования ДДДФК в качестве потенциометрического титранта можно спрогнозировать, зная известные константы равновесия протекающих реакций, степени протекания индивидуальных реакций (СП%) и двухкомпонентных смесей (СП'), которые рассчитывают по константам равновесия реакций. При взаимодействии ДДДФК с сульфидобразующими ионами металлов протекает реакция комплексообразования – осаждения: $Me^{m+} + mA^- = MeA_m$. Рассчитаны значения индивидуальных СП реакций осаждения – комплексообразования, опираясь на известные ионные произведения (ИП) комплексов реагента с сульфидобразующими ионами металлов и уравнение Чеботарёва – Краева (1) (табл. 1).

$$СП = 100 - C_{Me^{m+}, A^-} (C_{Me^{m+}} + m \cdot C_{A^-}) \cdot C_{Me^{m+}}^{-1} \cdot C_{A^-}^{-1} \cdot 100\% \quad (1),$$

где C_{Me^{m+}, A^-} – равновесные концентрации ионов Me^{m+} и A^- в точке стехиометричности, моль/л, $C_{Me^{m+}}$, C_{A^-} – исходные концентрации ионов, моль/л, m – стехиометрический коэффициент химической реакции.

Табл. 1. Ионные произведения дидецилдитиофосфатных комплексных соединений и степени протекания индивидуальных реакций

MeA_m	HgA HgA ₂ PdA ₂	AgA TlA ₃ GaA ₃	SeA ₄ TeA ₄ BiA ₃	SbA ₃ InA ₃ CuA	PbA ₂ AsA ₃ CdA ₂	SnA ₂ TlA NiA ₂	CoA ₂ ZnA ₂
ИП	4,89·10 ⁻³⁵ 7,41·10 ⁻³⁵ 7,24·10 ⁻²⁷	2,88·10 ⁻¹⁷ 1,82·10 ⁻³³ 3,80·10 ⁻¹⁸	3,16·10 ⁻³⁷ 4,90·10 ⁻³⁵ 1,12·10 ⁻²⁷	4,17·10 ⁻²⁵ 6,61·10 ⁻²⁵ 1,29·10 ⁻¹²	3,24·10 ⁻¹⁸ 1,17·10 ⁻²¹ 2,69·10 ⁻¹⁶	2,69·10 ⁻¹⁶ 2,88·10 ⁻¹⁰ 9,77·10 ⁻¹⁴	1,26·10 ⁻¹² 1,74·10 ⁻¹²
СП%	99,9(8)3 99,9(8)2 99,9(5)6*	99,9(4)89 99,9(4)88 99,9(4)8	99,9(4)2 99,9998 99,9997	99,999 99,9984 99,9977	99,997 99,990 99,988	99,988 99,966 99,913	99,796 99,773

Примечание: 99,9(5)6=99,999996

По данным табл. 1 возможно определение 18 сульфид образующих ионов, СП которых выше пороговой, при которой скачок потенциалов ещё фиксируется (СП_{пор}=99,80 %) и возможно провести титрование. Индивидуальное определение ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} ДДДФК возможно т.к., их СП составляют 99,997; 99,988; 99,913 %, соответственно.

По индивидуальным СП рассчитаны интервал концентраций определяемых ионов и титранта, их минимальные концентрации. По ИП дидецилдитиофосфатных комплексов рассчитан ряд последовательности протекания реакций со всеми ионами, реагирующими с ДДДФК: Hg_2^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Pd^{2+} , Cu^+ , Tl^{3+} , Se (IV), Bi^{3+} , Tl^+ , Te (IV), Sb^{3+} , In^{3+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} , As^{3+} , Ni^{2+} , Ga^{3+} , Co^{2+} . По степеням протекания двухкомпонентных смесей ионов СП' рассчитана селективность титрования каждого иона: ионам Pb^{2+} мешают ионы Bi^{3+} , Tl^+ , Te(IV), Sb^{3+} , In^{3+} , Cd^{2+} , Sn^{2+} (т.к. их СП' < СП'_{пор}, равного 99,40 % для двухкомпонентных

смесей), ионам Cd^{2+} мешают ионы Tl^+ (СП' = 93,20 %), Sb^{3+} (98,72 %), In^{3+} (97,98 %), Pb^{2+} (98,80 %), As^{3+} (92,47 %). Определению ионов Ni^{2+} в двухкомпонентных смесях мешают ионы Ga^{3+} , Co^{2+} , так как их СП' составляют 87,53; 92,25 %, соответственно. Таким образом, по прогнозу определения ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} достаточно избирательны.

Проведены потенциометрические титрования ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , определены оптимальные интервалы рН и концентраций с относительной ошибкой до 1 % (табл. 2). Титрования проводили с использованием индикаторного электрода из серебра и хлоридсеребряного электрода сравнения.

Табл. 2. Оптимальные условия индивидуального потенциометрического определения ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} дидецилдитиофосфатом калия.

ионы	Оптимальный интервал рН	Относительная ошибка, %	Оптимальный интервал концентраций, мкг/мл	Относительная ошибка, %
Cd^{2+}	1,20 – 8,20	0,10	15,12 – 1643,80	0,17 – 0,34
Pb^{2+}	0,3 М НСl – 5,18	0,04	128,67 – 1078,78	0,86 – 0,77
Ni^{2+}	2,33 – 6,78	0,01	122,50 – 551,34	0,44 – 0,41

Титрования двухкомпонентных смесей ионов Pb^{2+} с Hg^{2+} , Hg_2^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ проходили с двумя скачками, ионы Pb^{2+} титруются вторыми. Титрования ионов Cd^{2+} в присутствие ионов Cu^{2+} или Ag^+ проходили с двумя скачками потенциалов. Второй скачок соответствовал ионам Cd^{2+} . При титровании ионов Ni^{2+} в присутствии Hg^{2+} , Hg_2^{2+} наблюдали два скачка титрования. Первыми титруются ионы ртути. В процессе титрования двухкомпонентных смесей наблюдается уменьшение скачков потенциала в 2-3 раза по сравнению с индивидуальными титрованиями. Таким образом, проведенные исследования подтверждают теоретический прогноз.

Синтез наночастиц сульфида кадмия

О.С. Петренко

Курский государственный университет, 305000, г. Курск, Ул. Радищева, 33

E-mail: petruchon@mail.ru

Синтез и изучение полупроводниковых частиц нанометрового размера, становятся основной междисциплинарной областью исследования за последние 20 лет. Большой интерес обусловлен тем, что наночастицы приобретают необычные химические и электронные свойства, которые повышают потенциал для использования в таких областях, как нелинейная оптика, люминесценция, электроника, катализ, преобразование солнечной энергии, оптоэлектроника и другие. Малые размеры таких частиц обуславливают различие физических свойств, которые мы наблюдаем в соответствующих макрокристаллических объемах материалов. С уменьшением размера частиц отношение числа поверхностных атомов к числу атомов в объеме частицы увеличивается, что приводит к тому, что свойства поверхности начинают играть важную роль в свойствах материала. Полупроводниковые наночастицы также показывают изменение электронных свойств по сравнению со свойствами объемного материала. По мере того, как размер частицы уменьшается, ширина запрещенной зоны полупроводника увеличивается.

Сульфид кадмия, являясь широкозонным полупроводником, имеет большие перспективы применения в оптоэлектронике, лазерной техники, организации светочувствительных систем. Как и для большинства веществ, его свойства существенно изменяются при переходе из крупнокристаллического состояния в наноструктурированное. Так, при уменьшении размера наночастицы CdS от 8 до 1 нм, ширина запрещенной зоны

увеличивается от 2.5 до 4.5 эВ. Это открывает новые возможности применения оптических свойств наноструктурированного CdS в видимом и ультрафиолетовом диапазоне оптического спектра.

В идеальном случае методы синтеза должны приводить к получению кристаллических наночастиц с высокой чистотой и узким распределением по размерам и с установленной морфологией поверхности, кроме того, они должны быть стабильными по времени. Одним из наиболее простых и доступных способов, позволяющих получать нанокристаллы (НК) малого размера вплоть до нескольких нанометров, являются жидкофазные методы синтеза. В данном исследовании рассматривается синтез в обратных мицеллах (ОМ) типа “вода-в-масле”. Данный метод синтеза открывает широкие возможности для получения, стабилизации и изучения свойств НК. Варьируя условия проведения химических реакций, можно управлять не только размером НК, но и их структурой и формой. Однако управление этими процессами с целью получения требуемых НК, а тем более заданного распределения по размерам, является непростой задачей. Для ее решения необходимо детальное исследование механизмов коллоидного синтеза и выяснение факторов, определяющих размер, структуру и форму НК. Синтез наночастиц сульфида кадмия осуществлялся в тройной системе «гексан-вода-сульфосукцинат (АОТ)», в которых, меняя величину W –соотношение $[H_2O]/[АОТ]$, изменялся диаметр водного пула нанореактора. В качестве прекурсоров использовались 0,25 М растворы нитрата кадмия ($Cd(NO_3)_2$) и сульфида натрия (Na_2S) марки «х.ч.» на бидистиллированной воде. Обратные микроэмульсионные системы получали солюбилизацией воды, водных растворов соответствующих солей в обратной мицеллярной системе, в которой концентрация АОТ составляла 0,3 М. Для получения сульфида кадмия смешивали равные объемы микроэмульсий содержащие в водной фазе ионы реагирующих веществ. Изучение процесса образования наночастиц проводили спектрофотометрическим методом, в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Диаметр наночастиц изменялся от 2,2 нм до 4,5 нм при $W=[H_2O]/[АОТ]$ 5-18.

Наночастицы CdS, благодаря нелинейной зависимости частоты люминесцентного излучения от размера частиц, могут быть использованы как квантовые точки для визуализации биологических объектов и разработки новых оптоэлектронных устройств. Стоит заметить, что получение различных форм наноструктурированного сульфида кадмия не требует специального оборудования и может быть реализовано в лабораторных и промышленных условиях.

Применение гумусовых кислот торфа при виброформовании керамических масс

А.М. Плясов, И.Ю. Вашурина, Ю.А. Калинин, Н.Л. Овчинников, В.В. Макаров

Ивановский государственный химико-технологический университет, 153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7

E-mail: shp1986@mail.ru

В современных технологиях производства керамических изделий исходным базовым материалом являются водные высококонцентрированные суспензии. Структурно-реологические свойства этих систем в основном определяют как беспроблемное протекание технологических процессов при изготовлении керамики (в частности, виброформования), так и качество готовых изделий. Одним из основных приемов регулирования структурно-реологических свойств концентрированных суспензий является выбор разжижающей добавки. При виброформовании керамических масс в качестве реологических модификаторов используются электролиты и полиэлектролиты органического и неорганического происхождения (хлорид натрия, сода, жидкое стекло, полиакриламид, поливиниловый спирт, лигносульфонаты, полиэтиленоксид и другие). Известные реологические модификаторы не обеспечивают всего требуемого комплекса целевых эффектов. Так, при их использовании либо нестабильно протекает формование

керамических масс, либо неудовлетворительным получается качество готовых изделий, либо в значительной мере повышается экологическая опасность технологии.

В настоящем исследовании в качестве разжижителя применяли препарат «ТОРЕОЛ» на основе гумусовых кислот торфа, выделенных по оригинальной технологии. Исследовано влияние концентрации различных реологических модификаторов и pH дисперсионной среды на растекаемость высококонцентрированных тонкодисперсных суспензий глинозема марки ГН под воздействием вибрации с частотой 167 колебаний в секунду.

С увеличением концентрации исследованных реологических модификаторов происходит уменьшение относительной доли дисперсионной среды ($\varphi_{д.с.}$), необходимой для полного смачивания системы. Препарат гумусовых кислот показал наиболее высокий результат ($\varphi_{д.с.} = 0,405-0,430$) по сравнению с другими добавками ($\varphi_{д.с.} = 0,425-0,48$).

Следовательно, водные растворы гумусовых кислот наиболее эффективно влияют на текучесть высоконаполненных суспензий глинозема, что может успешно использоваться при формировании керамических масс с высоким содержанием твердой фазы путем вибрации. Существенными достоинствами выбранного метода изготовления изделий являются: снижение энергозатрат на сушку, сверхплотная упаковка, минимальная пористость, экологичность, экономичность за счет выбора относительно дешевого реологического модификатора, матовость поверхности.

Исследование кислотности мезопористых катализаторов $\text{Na}_3\text{ZrMe}(\text{PO}_4)_3$, где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$ до и после плазмохимической обработки в тлеющем разряде кислорода

Е.И. Поварова, А.И. Пылинина

Российский университет дружбы народов, 117198, г. Москва, ул. Миклухо-Маклая, 6

E-mail: elen-povarenka@yandex.ru

Известно, что пиридин обладает свойствами основания. Наряду с другими основаниями (аммиак, амины) пиридин можно использовать для идентификации кислотных центров поверхности твердых катализаторов и адсорбентов. Поскольку на поверхности оксида ZrO_2 присутствуют центры различных типов, то их различие по силе кислотности можно определить по времени адсорбции.

В данном исследовании были изучены катализаторы нового типа - твердые электролиты с высокой проводимостью по ионам натрия (NASICON) в виде тройных фосфатов циркония [1, 2]. Фосфатные твердые электролиты представляют определенный интерес для гетерогенного катализа, так как их состав можно изменять в широких пределах, замещая катионы другими элементами. Особенностью работы было использование плазмохимической обработки (ПХО) в кислороде для модификации поверхностных свойств указанных катализаторов. Исследуемые образцы проявили высокую каталитическую активность в превращениях бутанола-2. После ПХО природа каталитически активных центров изменялась – на плазмохимических образцах протекала только реакция дегидрирования с образованием метилэтилкетона, а энергия активации реакции дегидрирования увеличивалась на всех образцах в 1,5-2 раза по сравнению с исходными [3], что свидетельствовало об уменьшении теплоты адсорбции спирта. Таким образом, предоставлялось интересным исследовать кислотность поверхности для характеристики активных центров.

Целью настоящей работы было изучение кислотных центров твердых фосфатов $\text{Na}_3\text{ZrMe}(\text{PO}_4)_3$, где $\text{Me} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$ после их обработки в плазме кислорода до и после катализа по адсорбции пиридина спектрофотометрическим методом.

На основании спектров поглощения растворов пиридина из октана с максимумом пика 252 нм были определены скорости адсорбции, характеризующие силу кислотных центров, и

предельные значения адсорбции, которые пропорциональны общему количеству кислотных центров поверхности.

На образцах, не обработанных в плазме, кинетика адсорбции не была зарегистрирована, что свидетельствует об отсутствии сильных кислотных центров поверхности. На всех катализаторах после ПХО было обнаружено существование 2 типов центров, на которых пиридин адсорбируется с различной скоростью. Причем, скорость адсорбции на сильных центрах одинакова для всех образцов и не изменяется после катализа. Соотношение скоростей адсорбции на сильных и слабых кислотных центрах зависит от природы иона-модификатора и увеличивается в ряду Cu – Zn – Co (Табл. 1).

Табл. 1. Значения скорости адсорбции и предельной адсорбции (Γ) пиридина на сильных (W_0) и слабых (W) кислотных центрах на образцах $\text{Na}_3\text{ZrMe}(\text{PO}_4)_3$ после ПХО и после ПХО и катализа.

Me	ПХО			ПХО и катализ		
	Zn	Co	Cu	Zn	Co	Cu
W_0 , моль/г·мин	0,1170	0,1170	0,1168	0,1171	0,1171	0,1172
W , моль/г·мин	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
W_0/W	$2,9 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^4$	$5,8 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$	$3,9 \cdot 10^4$
Γ , ммоль/г	0,1174	0,1172	0,1172	0,1170	0,1167	0,1169

Общее число кислотных центров, титруемых по адсорбции пиридина, на образцах до ПХО было в 5-7 раз меньше, чем после ПХО и уменьшалось в ряду Zn – Co – Cu. Эти результаты согласуются с данными по активности исследуемых образцов в реакции дегидратации. Суммарное количество кислотных центров (Γ) модифицированной плазмой поверхности не зависит от природы иона модификатора и практически не изменяется после катализа. Таким образом, ПХО в кислороде способствует образованию на поверхности NASICON большого числа кислотных центров разной силы, ведущих реакцию дегидрирования со 100 % селективностью, т.е. изменяет природу кислотных центров поверхности, в состав которых входит ион-компенсатор. Основным выводом проведенного исследования является то, что плазмохимическая обработка является эффективным способом изменения кислотности поверхности и повышения активности катализаторов семейства NASICON.

Литература

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. «Ионика твердого тела» // т.1, изд-во С-Петербург Университет, 2000;
2. Пылинина А.И., Михаленко И.И., Доброва Е.П., Ягодковская Т.В. // Журнал физической химии, т.76, №4 (2005), стр. 650-655;
3. Pylinina A.I., Povarova E.I., Mikhaleiko I.I. // Mat. 3rd International School-Conference on Catalysis for Young Scientists «CATALYST DESIGN», Novosibirsk, 2009.

Моделирование поведения неселективного сорбента при извлечении ионов металлов

Н.Н. Полуляхова

Кубанский государственный технологический университет, 350072, г. Краснодар, ул. Московская, 2а

E-mail: nadin444@mail.ru

Одной из причин деградации экосистем является неэффективная работа комплексов по очистке сточных вод. В настоящее время для очистки сточных вод обычно применяется реагентная технология, при которой ионы тяжелых металлов переводятся в нерастворимые гидроксиды с помощью щелочных реагентов. Однако данная технология имеет ряд недостатков. Среди известных методов очистки сточных вод до заданных нормативов наиболее перспективным является сорбционный. Анализ литературных данных показал, что особенно актуальным является синтез не высокоселективных сорбентов, способных извлекать один компонент из многокомпонентной смеси, а сорбентов с высокой сорбционной емкостью и низкой селективностью, т.е. сорбентов, которые одинаково эффективно одновременно сорбируют различные катионы. Получен неселективный сорбент на основе гидроксидов магния и алюминия, способный одинаково эффективно сорбировать катионы меди (II), кадмия (II), цинка (II) и исследован механизм взаимодействия между катионами и сорбентом. Синтез гидроксидов алюминия и магния и систем на их основе проводили непрерывным способом путем одновременного сливания в пятикратный объем воды 1 н водных растворов нитратов алюминия и магния и осадителя – 1 н раствора гидроксида натрия со скоростью 2-3 мл в минуту. Полученный раствор перемешивали магнитной мешалкой. При этом поддерживалось постоянное значение рН осаждения в течение всего процесса равное 8,5. При получении систем СОГ непрерывным способом, концентрацию солей металлов подбирали таким образом, чтобы их соотношение оставило 70:30 %. Содержание алюминия и магния в смеси контролировали рентгенофлуоресцентным методом анализа. Формирование сорбента проводили при температуре 120°C, при которой сорбенты имеют максимальную величину удельной поверхности. Способность гидроксида магния к поликонденсации с образованием механически прочных структур позволила исключить стадию добавления связующих веществ. Установлено, что измельчаемость синтезированного сорбента составляет 1,23 %, а истираемость – 0,28 %, адсорбционно-структурные характеристики образца (удельная поверхность - 135 м²/г, общий объем пор - 0,34 см³/г), что удовлетворяет нормативным требованиям для использования в качестве сорбента. Изучение сорбционной емкости сорбента проводили в статических условиях по стандартным методикам, при этом использовали сферические гранулы с диаметром 3-3,5 мм. В качестве адсорбатов использовали катионы меди (II), кадмия (II), цинка (II). Навески образцов адсорбентов по 5 г помещались в колбы с модельным раствором объемом 0,25 дм³, содержимое каждой из колб периодически встряхивали, время контакта адсорбентов с модельным стоком составляло 5 часов. Ионный обмен представляет собой типичную гетерогенную реакцию, поэтому ионное состояние металлов и сорбционная способность ионов будет зависеть от заряда радиуса и электронного строения иона. На ионное состояние металла оказывает влияние концентрация анионов, рН растворов и значение констант устойчивости комплексных ионов. Доля того или иного типа ионов в растворе будет определяться зависимостью:

$$\varphi_{Me^m \cdot OH_k^- \cdot Hal_d^-} \stackrel{m-(k+d)}{=} \frac{\beta_{k,d} \cdot [H^-]^k \cdot [Hal^-]^d}{1 + \sum_{n=1}^{N_1} \beta_n \cdot [H^-]^n + \sum_{k=1}^{N_2} \sum_{d=1}^{N_3} \beta_{k,d} \cdot [H^-]^k \cdot [Hal^-]^d + \sum_{p=1}^{N_4} \beta_p \cdot [Hal^-]^p}$$

Табл. 1. Распределение ионов металла в $\text{CdCl}_2 - \text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$ растворах.

Ион	Доля ионов (%) при концентрации HCl , моль/дм ³								
	0,0	0,05	0,10	0,25	0,30	0,50	1,00	1,50	2,00
Cd^{2+}	97,95	12,79	5,84	1,58	1,20	0,49	0,09	0,04	0,02
CdCl^+	1,21	74,21	69,17	49,25	44,01	30,22	14,79	8,34	5,82
CdCl_2	0	0,54	1,62	7,54	9,63	17,52	31,89	40,33	44,60
CdCl_3	0	0	0,04	0,44	0,58	1,72	6,59	12,37	18,23

Данные таблицы хорошо согласуются с экспериментальными данными по сорбции ионов кадмия (II). Сорбируемость уменьшается с ростом радиусов сорбируемых ионов: $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$. Данные по сорбции и ионному состоянию исследуемых элементов подтверждают, что элементы сорбируются в виде простых положительно заряженных катионов. Механизм сорбции для двухзарядных ионов металлов описывается реакциями ионного обмена. Катионы тяжелых металлов, попадая в щелочную среду, образуют труднорастворимые гидроксиды по схеме:



ПР гидроксидов меди (II), кадмия (II), цинка (II) в сотни раз меньше ПР гидроксида магния, поэтому равновесие химического взаимодействия смещается в сторону образования труднорастворимых гидроксидов. Кроме того, из адсорбента в воду дополнительно диффундируют ионы магния, что также способствует повышению pH среды. Диффузия катионов магния возможна благодаря невысокой прочности связей с кристаллической решеткой катионита. Таким образом, формируются мицеллы гидроксидов тяжелых металлов с дальнейшим укрупнением их в агрегаты, образованием и ростом коллоидной структуры за счет сил электростатического взаимодействия между положительно заряженной поверхностью зерен адсорбента и отрицательно заряженными мицеллами гидроксидов тяжелых металлов. С целью выяснения механизма сорбции было изучено влияние среды раствора и определен оптимальный диапазон pH. Графическим решением уравнения Ленгмюра в прямолинейной форме определялась предельная сорбция катионов Me. Изучено влияние температуры раствора, из которого ведется сорбция, на величину сорбции, что позволило в дальнейшем рассчитать константы сорбции, а по ним величины изменения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала сорбционного процесса. Следует отметить, что исследуемый сорбент отличается высокими кинетическими характеристиками. Обработка изотермы позволила определить максимальную сорбционную ёмкость сорбента. Использование предлагаемого неселективного сорбента позволяет достигать степени очистки промышленных стоков от соединений металлов до уровня ПДК (1 мг/л, меди до 0,005-0,05 мг/л). Очищенная вода может вновь быть использована в производственном цикле.

К вопросу о генезисе органического вещества в Кульдурском термальном поле

В.А. Потурай

Институт комплексного анализа региональных проблем, 679016, г. Биробиджан, ул. Шолом-Алейхема, 4

E-mail: wap8585@mail.ru

Изучение органического вещества и попытка определения его происхождения в природных средах, в частности в гидротермальных системах, имеет большое значение, в том числе и для решения проблемы происхождения жизни. В этом контексте нами было исследовано органическое вещество в Кульдурском термальном поле. Кульдурские источники находятся в северо-западной части Еврейской автономной области. По нашим данным, источник ювенильной составляющей этих вод находится в области частично расплавленных пород в астеносферном слое, на глубине порядка 40-50 километров.

На термальном месторождении установлена отчетливая зональность. Выделяются три зоны: центральная, промежуточная и фланговая. В центральной зоне располагаются две скважины с температурой воды 72°C. Промежуточная зона вскрывается также двумя скважинами с температурой воды 55-60°C. Во фланговой зоне находится одна скважина (20°C).

Пробы воды для изучения органического вещества были отобраны из всех пяти скважин Кульдурских терм в октябре 2008 года. Анализ проводился на хроматомасс-спектрометре GCMS-QP2010S Shimatsu (Япония). В Кульдурском термальном поле были обнаружены органические соединения, которые принадлежат к 9 гомологическим рядам (табл. 1). В центральной зоне были установлены три ряда гомологов, в промежуточной 9 гомологических рядов и во фланговой 6 гомологов [1]. Гомологические ряды, которые могли иметь абиогенное происхождение, вероятно, образовались в центральной высокотемпературной зоне, поскольку вода из этой зоны имеет глубинную составляющую и концентрация микроорганизмов здесь минимальна, поэтому образование органических соединений не связана только с деструкцией живых организмов. Отчетливое преобладание в этой зоне имеют такие классы, как нормальные алканы и ароматические углеводороды, которые имеют минимальную концентрацию в других двух зонах. Это дает основание полагать, что н-алканы и ароматические углеводороды хотя бы частично образовались за счет абиогенного синтеза. Также в пользу этого утверждения говорит следующий факт: в природе при разрушении жирных кислот образуются н-алканы с количеством атомов углерода на один меньше. То есть из жирных кислот с четным числом атомов углерода образуются н-алканы с нечетным числом атомов углерода. Содержание н-алканов C₁₃ и C₁₅ в воде из центральной зоны ниже, чем C₁₂ и C₁₄.

Табл. 1. Органические соединения в Кульдурских термах и их относительная распространенность (Компаниченко и др., 2009).

Гомологические ряды органических соединений		Относительная распространенность, %		
		Центральная зона	Промежуточная зона	Фланговая зона
1	Н-Алканы	40,1	4,16	5,7
2	Ароматические углеводороды	43,9	1,1	-
3	Алкены (олефины)	-	0,68	-
4	Циклоалканы (нафтены)	-	0,9	-
5	Альдегиды	16,1	1,3	3,12
6	Жирные кислоты	-	63	53,3
7	Эфиры жирных кислот	-	9,3	0,79
8	Моноглицериды	-	6,6	4,3
9	Стероиды	-	12,6	33,6
Сумма площадей пиков приведенная к 100% по зонам		100	100	100

Это указывает на наличие в составе алканов абиогенной составляющей, так как именно нормальные алканы C₁₃ и C₁₅ соответствуют самым распространенным в живом мире жирным кислотам C₁₄ (миристиновая кислота) и C₁₆ (пальмитиновая кислота). Также известно, что в составе органических соединений биологического происхождения соединения с нечетным числом атомов углерода в молекуле обычно доминируют над алканами четного ряда. При небиологическом синтезе алканов не происходит какой-либо дискриминации по четности, что подтверждается, в частности, экспериментальными исследованиями А. Рушди и Б. Симонейта [3]. Н-алканы, установленные в воде из центральной зоны не имеют какой-либо дискриминации по четности, а в воде из фланговой зоны относительное содержание н-алканов с нечетным числом атомов углерода в пять раз

выше, чем содержание н-алканов с четным числом атома углерода. Это также дает основания полагать, что н-алканы в воде из центральной зоны, по крайней мере, частично, имеют abiогенное происхождение.

Литература

1. Компаниченко В.Н., Потурай В.А., Рапопорт В.Н. Кульдурские термальные источники как объект для биогеохимических исследований и полевой практики // Россия в постреформенный период: региональные аспекты: Биробиджан: БФ АмГУ, 2009. С. 10-14.
2. Rushdi A., Simoneit B. Lipid formation by aqueous Fischer-Tropsch-type synthesis over a temperature range of 100 to 400°C. Origins of Life and Evolution of the Biosphere, 2001. P.103-118.

Получение и хемоселективное окисление диоксидом хлора 2-(бензилтио)-1-метилимидазола и 3-(бензилтио)-4,5-дифенил-1,2,4-триазола

К.С. Родыгин*, С.А. Рубцова, А.В. Кучин

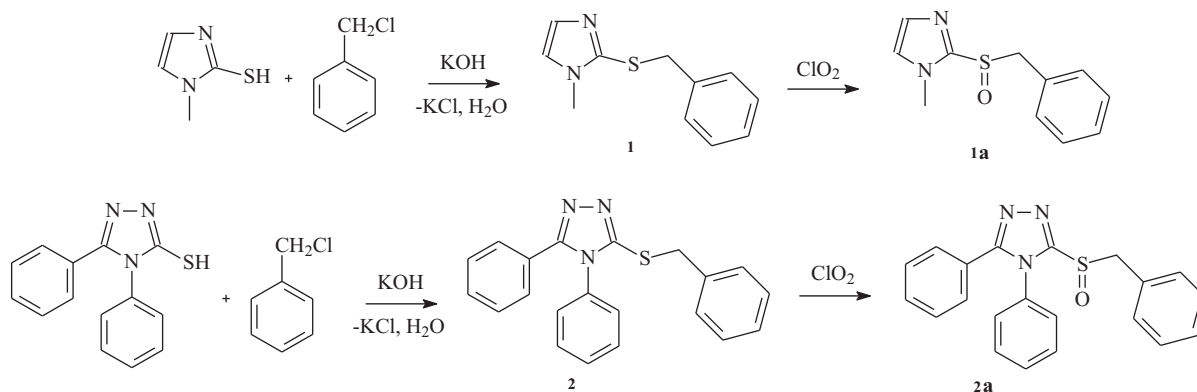
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

*E-mail: konstantinrs@rambler.ru

Интерес к азотсодержащим гетероциклическим сульфидам и сульфоксидам обусловлен их ценными свойствами: высокой физиологической активностью как антиоксидантов и антидепрессантов [1], ингибиторов желудочной кислоты [2, 3]; применением в органическом синтезе [4, 5] и современных системах фотопрограммирования.

Одним из способов получения сульфидов является реакция между меркаптанами и галогенуглеводородами в спиртовом растворе щелочи. Для получения соответствующих сульфоксидов применяют различные окислители, в том числе диоксид хлора, который является одним из наиболее доступных в промышленных масштабах. Ранее уже сообщалось об использовании диоксида хлора в качестве хемоселективного окислителя, кроме того, имеются сведения о его применении в асимметрическом синтезе [6].

Исходные 2-(бензилтио)-1-метилимидазол (**1**) и 3-(бензилтио)-4,5-дифенил-1,2,4-триазол (**2**) были получены из соответствующих меркаптанов и хлористого бензила с выходами соответственно 92% и 89%.



2-(бензилсульфинил)-1-метилимидазол (**1a**) и 3-(бензилсульфинил)-4,5-дифенил-1,2,4-триазол (**2a**) были получены окислением исходных сульфидов диоксидом хлора (выходы 85% и 89% соответственно). Диоксид хлора подавался тремя способами: в виде водного раствора, в виде раствора в хлороформе, барботированием газообразного диоксида хлора через раствор исходных сульфидов.

Структура всех полученных вновь соединений подтверждена ИК-, ЯМР спектроскопией, масс-спектрометрией и данными элементного анализа.

Литература

1. Minoru U. // Chem. Pharm. Bull., 1989. Vol. 37, p. 210.
2. Holt S., Howden C. W. // Digestive Diseases and Sciences. 1991. Vol. 36, p. 385-393.
3. Shin J. M., Cho Y. M., Sachs G. // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126, p. 7800-7811.
4. Kowalski P., Mitka K., Ossowska K., Kolarska Z. // Tetrahedron. 2005. Vol. 61, p. 1933-1953.
5. Fernandez I., Khiar N. // Chem. Rev. 2003. Vol. 103, p. 3651-3705.
6. Ашихмина Е. В., Рубцова С. А., Дворникова И. А., Кучин А. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 45-48.

Электрохимическая активация воды затворения, используемой в приготовлении строительных растворов

Д.С. Рыжаков^{1,2}, А.Н. Гульков^{1,2}, К.С. Голохваст^{1,*}, И.В. Мишаков³

¹Институт нефти и газа ДВГТУ, 690950, г. Владивосток, ул. Пушкинская, 37

²ЗАО ДВНИПИ-нефтегаз, 690950, г. Владивосток, ул. Пушкинская, 37

³Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

*E-mail: droopy@mail.ru

Развитие технологии строительных растворов идёт не только по пути изучения свойств и возможностей эффективного использования цемента и заполнителей, но также исследования свойств воды затворения, поскольку вода принимает непосредственное участие в формировании структуры цементного камня. В настоящее время, значительное внимание уделяется исходному состоянию жидкости затворения, которая во многом определяет технологические и эксплуатационные свойства полученного материала [1].

Нами был проведён ряд экспериментов с целью изучения физико-химических характеристик электрохимически активированного водного раствора хлорида натрия – католит, при этом концентрация раствора идущего на активацию составляла 0.1, 0.2 и 0.3 г/л. В качестве проточного диафрагменного электрохимического реактора использовали установку ИЗУМРУД-КФТО (НПП Изумруд, производство Россия). С помощью пневматического нагнетателя обеспечивали подачу раствора на установку ИЗУМРУД-КФТО, подключённую к электросети и работающую в режиме получения «католит-анолит». Полученный раствор католита немедленно анализировался по ряду показателей: рН, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), температура раствора, удельная электропроводность (УЭП) и общая минерализация.

Результаты измерений представлены в табл. 1.

Для полученных данных отмечается следующая закономерность: с пониженной объёмной скоростью выхода католита при любой концентрации исходного раствора от 0.1 до 0.3 г/л увеличивается его рН, отрицательные значения ОВП, а также показатель УЭП и общая минерализация.

Для получения электрохимически активированного раствора – католита в качестве затворной жидкости предлагается использовать исходный раствор хлорида натрия с концентрацией 0.3 г/л. ИЗУМРУД-КФТО рассчитан на слабо минерализованные растворы, и увеличение концентрации приведёт к нарушению стабильности работы установки. Объёмная скорость получения католита должна находиться в пределах 300-350 мл/мин.

Табл. 1. Средние значения характеристик католита и раствора хлорида натрия при различных концентрациях (0.1, 0.2, 0.3 г/л).

Конц. исх. рас-ра [г/л]	Объёмная скорость католита [мл/мин]	рН вх./вых.	ОВП [мВ] вх./вых.	Т [°С] вх./вых.	УЭП [мкСм/см] вх./вых.	Мин-ция [г/л] вх./вых.
0.100	485±35	5.42±0.23	345±87	24.0±2.3	211±19	0.106±0.005
		10.29±0.27	-271±34	24.6±1.7	302±38	0.151±0.024
0.200	391±75	5.85±0.16	326±37	23.8±0.1	399±14	0.201±0.008
		10.62±0.11	-306±35	25.2±0.6	581±51	0.290±0.024
0.300	369±56	6.80±1	242±88	20.3±1.6	560±30	0.317±0.015
		10.79±0.36	-371±103	21.2±2	664±61	0.373±0.036

Далее был получен католит с необходимыми показателями и использован в приготовлении строительного раствора. Контрольные образцы готовились с использованием обычной водопроводной воды. Для приготовления строительных растворов применялся портландцемент марки М-500-Д0 (ОАО Спасскцемент, Россия).

В результате для каждого раствора (католит, водопроводная вода) было приготовлено по три образца. Полученные образцы выдерживались 28 суток, после чего были испытаны на прочность, сжатие и изгиб с помощью универсальной гидравлической машины фирмы Testing, Германия [2]. При выборе величин нагрузки на изгиб брали среднее арифметическое двух наилучших результатов каждого образца, а при выборе величин нагрузки на сжатие брали среднее арифметическое четырёх наибольших значений.

Результаты показали, что значение устойчивости к нагрузке на изгиб в образцах, приготовленных на основе католита, достоверно значимо (на 12 %) превышает значение в контрольных образцах. Что касается значений нагрузок на сжатие, то образцы на католите не показали улучшения по сравнению с контрольными образцами.

Таким образом, с помощью проточного диафрагменного электрохимического реактора (ИЗУМРУД-КФТО) нами был отработан режим получения электрохимически активированного раствора, который может быть использован в качестве затворной жидкости для приготовления строительных растворов с повышенными прочностными свойствами.

Литература

1. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под. ред. Л.Г. Шпыновой. – Львов: Вища школа. Изд-во при Львов. ун-те. 1981. – 160 с.
2. ГОСТ 5802-86. Растворы строительные. Методы испытаний.

Закономерности формирования бензо[4,5] (пиридо[3',2':4,5])имидазо[1,2- α] пиридиновой систем

Г.А. Рызванович*, Р.С. Бегунов

Ярославский государственный университет им. П.Г.Демидова, 150000 г. Ярославль, ул. Советская, 14

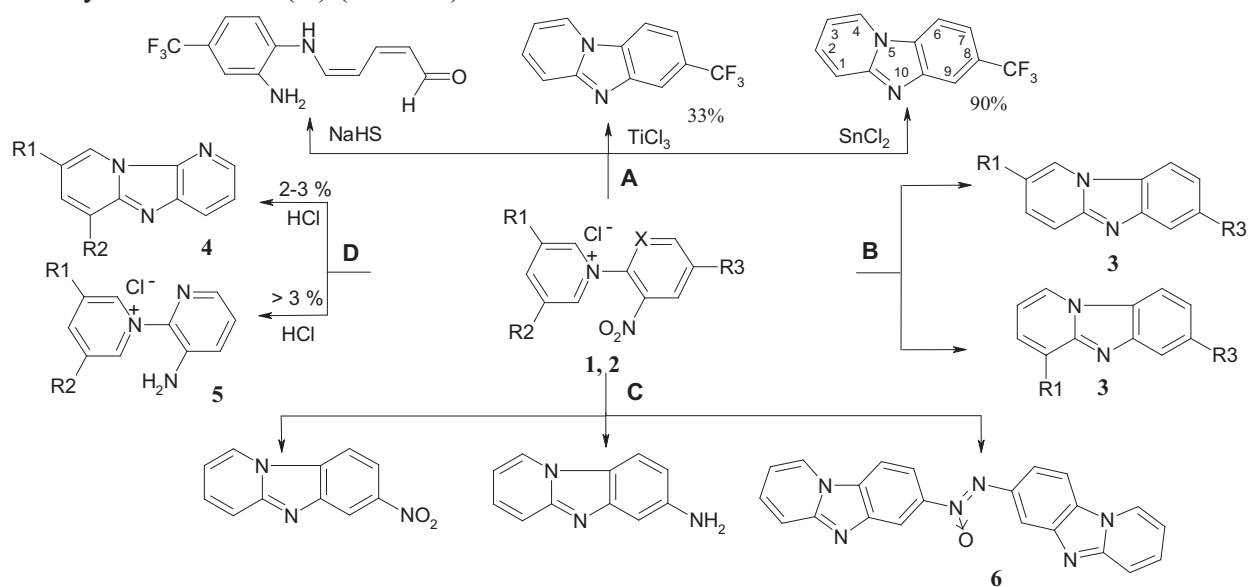
*E-mail: galia712@yandex.ru

В последнее время большое внимание приковано к соединениям с ароматической системой поликонденсированных азотсодержащих гетероциклов. При этом, наиболее важное значение, имеют три- и тетрациклические производные имидазола, содержащие узловой атом азота: бензо[4,5]имидазо[1,2- a]пиридины, пиридо[3',2':4,5]имидазо[1,2- a]пиридины, бензимидазо[1,2- b]изохинолины бензимидазо[2,1- f][1,6]нафтиридины. Это связано с широкой областью их применения. Данные соединения обладают флуоресцентной и

разнообразной фармакологической активностью [1,2], что используется при производстве специальных красителей – маркеров ДНК, и лекарственных препаратов. Кроме того, конденсированные полициклические производные имидазола играют важную роль при функционировании живых систем и входят в состав либо сложных алкалоидов (семперверин, свайнсонин) либо являются простыми алкалоидами (люпинин и цитизин). Однако, не смотря на широкую распространенность в природе, для фармакологических и медицинских целей данные гетероциклические структуры получают синтетическим путем.

В целом методы синтеза конденсированных полигетероциклов с узловым атомом азота можно подразделить на два подхода: это либо формирование гетероциклического фрагмента в ходе реакции либо введение уже готового цикла в конденсированную систему. Первая группа методов обладает большим синтетическим потенциалом, реализация которого возможна лишь при детальном исследовании закономерностей протекания основополагающей реакции, при проведении учета всех факторов, влияющих на процесс, и установлении основного и побочных направлений синтетического пути.

Так, метод, основанный на восстановительном аминировании солей пиридиния, является, на наш взгляд, перспективным. Поэтому нами, с целью расширения границ применимости данного синтетического подхода к получению полициклических конденсированных производных имидазола с узловым атомом азота, было проведено детальное исследование закономерностей реакции восстановительной циклизации солей N-(2-нитрофенил)пиридиния. Было изучено влияния на процесс таких факторов как природа восстанавливающего агента (**A**) структура восстанавливаемого субстрата (**B**), соотношение субстрат : восстанавливающий агент (**C**), условия процесса – содержание соляной кислоты в циклизирующем агенте (**D**) (схема 1).



1 X=CH₂, R₁=R₂=H, R₃=NO₂; R₁=CH₃, R₂=H, R₃=CN; R₁=Cl, R₂=H, R₃=CN; 2 X=N, R₁=R₂=H; R₁=R₂=CH₃; R₁=H, R₂=CH₃; 3 R₁=CH₃, R₃=CN; R₁=Cl, R₃=CN; 4, 5 R₁=R₂=H; R₁=R₂=CH₃; R₁=H, R₂=CH₃

Схема 1

В результате установлено, что внутримолекулярная циклизация реализуется при восстановлении хлоридом олова (II) в 2-3 % HCl (схема 1). Тогда как при проведении реакции в гетерофазе либо при слабокислых значениях pH среды образуются продукты либо межмолекулярной конденсации **6** (схема 1, C) либо восстановления до аминосоединения **5** (схема 1, D).

На основе полученных данных было сделано заключение о механизме процесса восстановительной циклизации N-(2,4-динитроарил)пиридиния (схема 2).

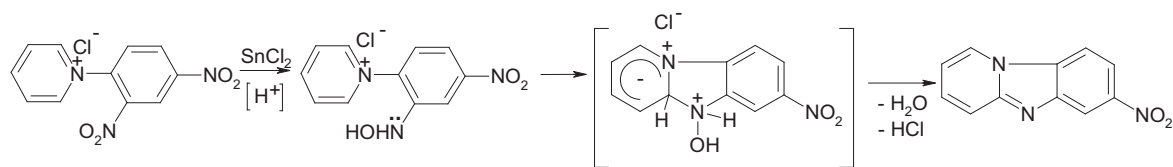


Схема 2

Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 - 2013 годы (№П748)

Литература

1. Rida S.M., El-Hawash S.A.M. Fahmy H.T.Y., Hazzaa A.A., El-Meligy M.M.M. // Arch. Pharm. Res. 2006. 29. № 10, pp. 826-833,
2. Котовская С.К., Баскакова З.М., Чарушин В.Н., Чупахин О.Н., Беланов Е.Ф., Бормотов Н.И., Балахнин С.М., Серова О.А. // Хим.-фарм. Ж. 2005. Т. 39, № 11, С. 12-16.

Синтез производных 4-нитро- и 4-аминофенилциклоалкилдикарбоновых кислот

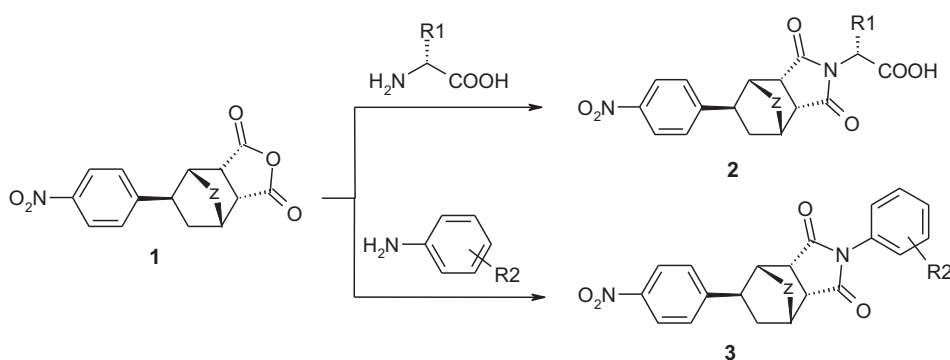
Я.В. Садовникова, П.В. Борисов

Ярославский государственный технический университет, 1500023, г. Ярославль, Московский прос., 88

E-mail: Acied@rambler.ru

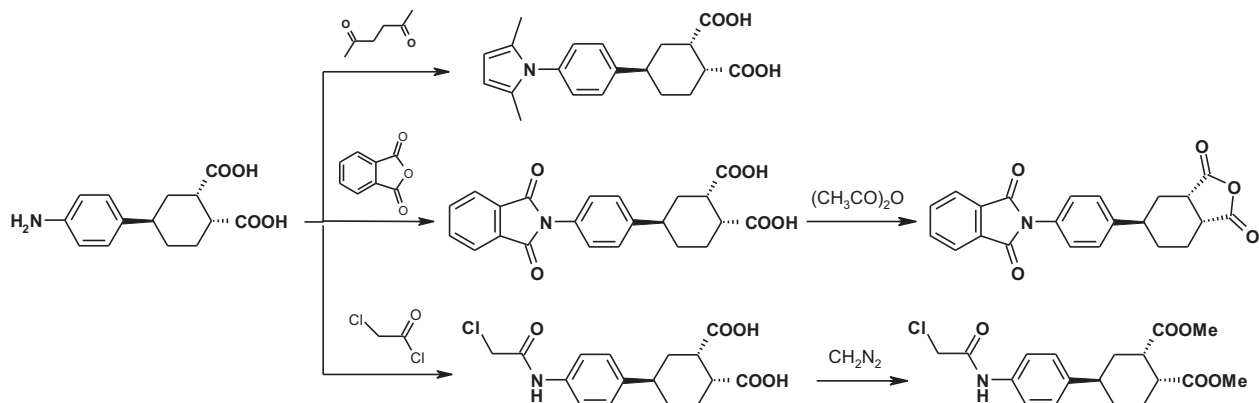
В продолжение работ по исследованию реакционной способности производных фенилциклоалкилдикарбоновых кислот, имеющих ряд ценных свойств, были получены производные 4-нитро- и 4-аминофенилциклоалкилдикарбоновых кислот, представляющих большой интерес для скрининговых исследований.

При взаимодействии ангидридов (1R*,2S*,4R*)-4-(4-нитрофенил)-циклогексан-1,2-дикарбоновой и (1R*,2S*,3R*,4S*,5S*)-5-(4-нитрофенил)бицикло[2.2.1]гептан-2,3-дикарбоновой кислот (1) α-аминокислотами и ароматическими аминами в уксусной кислоте были получены целевые имиды (2,3).



Z = отсутствует, CH₂; R1 = H, ---CH_3 , --- R2 = H, 3-F, 4-OCH₃

Функционализацию (1R*,2S*,4R*)-4-(4-аминофенил)циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты, полученной нами ранее восстановлением (1R*,2S*,4R*)-4-(4-нитрофенил)-циклогексан-1,2-дикарбоновой кислоты, проводили по схеме:



В результате проведенных исследований были разработаны наилучшие условия для синтеза 4-нитро- и 4-аминофенилциклоалкандикарбоновых кислот и их производных.

Продукты данных синтезов отличались высоким выходом (более 80%) и чистотой, что было доказано методом ^1H ЯМР спектроскопии.

Исследование кислородного транспорта в феррите стронция, допированном молибденом

О.А. Савинская, А.П. Немудрый

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

E-mail: nouvelle84@gmail.com

Перовскиты со смешанной кислород/электронной проводимостью являются перспективными материалами для создания кислород проницаемых мембран. Известно, что феррит стронция проявляет высокие транспортные свойства, однако существенными недостатками данного соединения являются фазовый переход перовскит-браунмиллерит с изменением кислородной стехиометрии и химическая нестабильность в восстановительной атмосфере, приводящая к разрушению материала мембраны [1]. С другой стороны, известно, что соединение $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$, имеющее структуру двойного перовскита обладает высокой химической стабильностью в восстановительной атмосфере [2]. Цель данной работы является изучение механизма кислородной проницаемости в нестехиометрических перовскитах состава $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ и основных факторов, влияющих на кислородный транспорт в данных оксидах в условиях высоких температур.

Образцы $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ были синтезированы стандартным керамическим методом. Для изучения высокотемпературного поведения образцов $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ использовались *in situ* высокотемпературные дифракционные измерения на дифрактометре Bruker D8 с высокотемпературной рентгеновской камерой НТК-16. Изучение кислородной проницаемости и конверсии метана на поверхности мембран со смешанной проводимостью было выполнено в модельном мембранном реакторе. С помощью метода термопрограммируемой десорбции была исследована десорбция кислорода из образцов состава $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ ($x=0, 0.05, 0.1, 0.2$).

Изоморфное замещение железа молибденом ($0.05 < x < 0.5$) приводит к формированию кубической структуры перовскита, стабильной в широком интервале парциальных давлений кислорода; подавляется фазовый переход перовскит-браунмиллерит. Замещение катионов железа $4+/3+$ на более высоковалентные катионы $\text{Mo } 6+$ в феррите стронция приводит к сужению интервала $2.5 + 1.5x \leq 3 - z \leq 3$ за счет отклонения кислородной стехиометрии от состава браунмиллерита ($3 - z = 2.5$).

Высокотемпературные дифракционные исследования показали, что при повышении концентрации кислородных вакансий, образующихся при высоких температурах и низких

Po_2 , происходит их упорядочение. Введение в устойчивую структуру браунмиллерита небольших количеств избыточного кислорода путем допирования феррита стронция ионами Mo^{6+} ($x < 0.1$) сопровождается образованием наноструктурированных фаз, в которых локальные области сохраняют упорядоченную структуру браунмиллерита. Сохранение структурированности образцов на наноразмерном уровне до температур 1200°C является фактором, который необходимо учитывать при изучении кислородной проводимости нестехиометрических перовскитов.

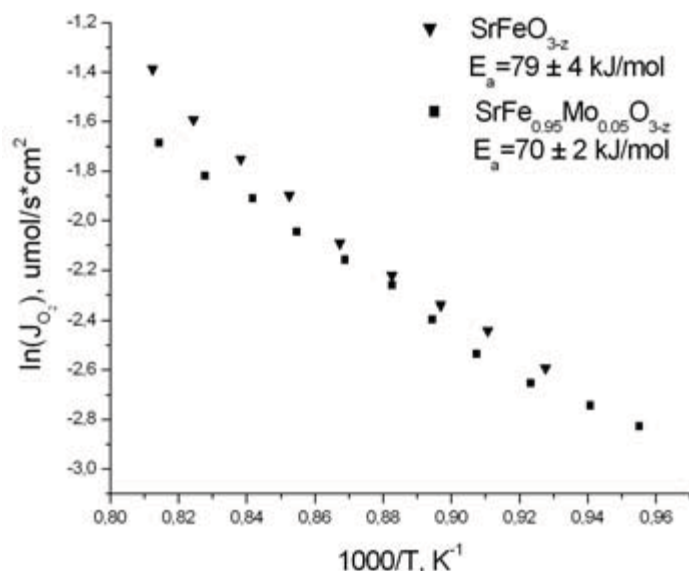


Рис. 1. Аррениусовские зависимости кислородных потоков при различных потоках газа-носителя (He).

Важным функциональным свойством материалов для кислород-проницаемых мембран является кислородная подвижность, определяющая селективную проницаемость газоплотных керамических мембран. Были выполнены исследования кислородной проницаемости для соединений $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$; были определены кислородные потоки и энергии активации кислородного транспорта для керамики со смешанной проводимостью $\text{SrFe}_{1-x}\text{Mo}_x\text{O}_{3-z}$ (рис. 1, 2). В работе на основании кинетического анализа экспериментальных данных сделан вывод о лимитирующих стадиях процесса. Конверсия метана и селективность по CO увеличиваются с увеличением температуры.

Литература

1. Bouwmeester H.J.M., Gellings P.J. Dense ceramic membranes for oxygen separation. The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry. Enschede. CRC Press. (1996) 482.
2. Tomioka Y., Okuda T., Okimoto Y., Kumai R., Kobayashi K.I., Tokura Y. Magnetic and electronic properties of a single crystal of ordered double perovskite $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$. Physical Review B 61 (2000) 422.

Кинетика ХПЯ и механизм фотоиндуцированных реакций с участием пептидов триптофан-триптофан и тирозин-тирозин

Н.Н. Сапрыгина^{1,2}

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

²Международный томографический центр СО РАН, 630090, г. Новосибирск, ул. Институтская, 3а

E-mail: n_s@tomo.nsc.ru

Химическая поляризация ядер (ХПЯ) – это неразрушающий метод для исследования структуры и динамики биополимеров в физиологических условиях.

В качестве модели для изучения реакции переноса электрона с одного аминокислотного остатка на другой методом ХПЯ с временным разрешением были выбраны симметричные пептиды триптофан-триптофан и тирозин-тирозин. Исследование реакционной способности этих пептидов позволяет объяснить вид спектра ХПЯ белков, содержащих данные аминокислотные последовательности, в нативном и денатурированном состоянии, что может быть использовано для изучения поверхностной структуры белков.

Впервые были изучены кинетика и механизм фотоиндуцированных реакций с участием пептидов L-НTrp-L-TrpОН и L-НTyr-L-TyrОН с водорастворимым красителем 2,2'-дипиридилем в широком диапазоне рН (сравнительное исследование реакционной способности остатков аминокислот симметричных пептидов).

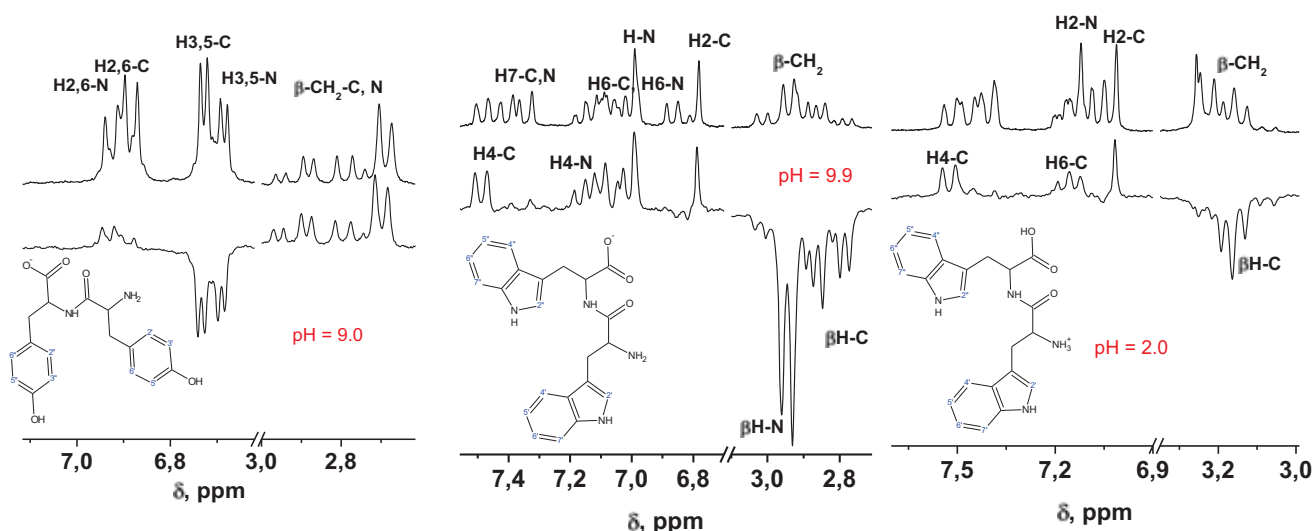


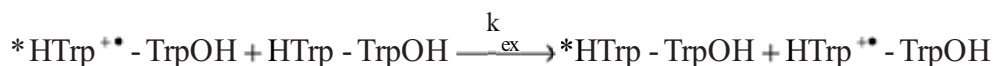
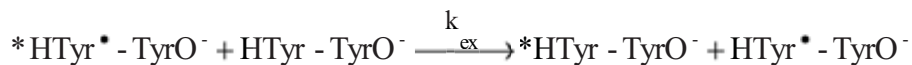
Рис. 1. ¹H-ЯМР и ХПЯ спектры при $t = 0$ мкс

Были определены константы кислотности этих пептидов в диамагнитном состоянии, получены спектры ХПЯ и зависимости ХПЯ от времени.

Было выявлено, что на фотоиндуцированную реакцию переноса электрона между триплетом 2,2'-дипиридила и пептидом НTrp-L-TrpОН влияет заряд на аминогруппе пептида. Спектры ХПЯ L-НTrp-L-TrpОН показывают, что в кислотных и нейтральных растворах поляризованы протоны С-концевого остатка. Тогда как в щелочных растворах поляризованы протоны обоих аминокислотных остатков. Таким образом, при $\text{pH} < 7$ (ниже pK_a) реакция происходит селективно, при $\text{pH} > 8$ (выше pK_a) – реакционная способность аминокислотных остатков в дипептиде L-НTrp-L-TrpОН одинакова.

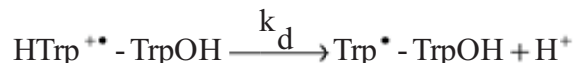
Реакция с L-НTyr-L-TyrОН не является селективной при рН от 2.0 до 11.5, и реакционная способность остатков пептида L-НTyr-L-TyrОН одинакова, и поляризованы протоны обоих остатков.

Реакция вырожденного электронного обмена влияет на кинетику ХПЯ L-НTrp-L-TrpОН в кислотных и нейтральных растворах, L-НTyr-L-TyrОН – в сильнощелочных растворах.



Эта реакция приводит к быстрому спаду сигнала ХПЯ во времени, скорость которого возрастает при увеличении концентрации пептида. Спектры ХПЯ L-HTrp-L-TrpOH показывают, что обмен происходит между соответствующими остатками с С-конца на С-конец, а не перекрестно.

Кроме того, реакция депротонирования катион-радикала пептида L-HTrp-L-TrpOH влияет на кинетику ХПЯ в нейтральных растворах.



Константа скорости этой реакции может быть оценена из известных данных о кислотно-основном равновесии или определена из экспериментальных данных о кинетике ХПЯ.

На основе численного моделирования кинетики ХПЯ для фотоиндуцированных реакций с участием пептидов L-HTrp-L-TrpOH и L-HTyr-L-TyrOH с 2,2'-дипиридилем в водных растворах были определены времена парамагнитной релаксации протонов радикалов пептидов L-HTrp-L-TrpOH и L-HTyr-L-TyrOH, константы скорости реакции вырожденного электронного обмена ($k_{\text{ex}} = 4 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ для L-HTrp-L-TrpOH, $k_{\text{ex}} = 1.8 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ для L-HTyr-L-TyrOH) и константа депротонирования катион-радикала триптофана в пептиде L-HTrp-L-TrpOH ($k_{\text{d}} = 1 \times 10^6 \text{ c}^{-1}$).

Физико-химические свойства гуминовых кислот торфов Среднего Приобья

М.П. Сартаков, А.А. Миронов

ГОУ ВПО Югорский государственный университет, 628012, г. Ханты-Мансийск, ул. Чехова, 16

E-mail: mpsmps@bk.ru

Получены новые данные, характеризующие структурные особенности гуминовых кислот торфов Обь-Иртышской поймы. Представлены результаты современных химических и физико-химических методов исследования, которые позволили получить важные сведения о структурных особенностях этих веществ.

Среди альтернативных источников энергии наиболее важную роль в Ханты-Мансийском округе играет нетрадиционный возобновляемый источник - торф.

Накопление гуминовых кислот в торфяных отложениях происходит благодаря тому, что эти соединения обладают большой термодинамической устойчивостью, по сравнению с другими компонентами, входящими в состав органического вещества торфа. Знание состава и особенностей молекулярной структуры ГК важно и с точки зрения оценки торфа, как сырья, при его использовании в хозяйственных целях для получения гуматов и продуктов на их основе.

Объекты и методы. Нами исследованы препараты ГК, полученных из различных типов и видов торфов, сформировавшихся на территории ХМАО-Югры.

Извлечение ГК осуществлялось по ранее описанной методике [1].

Элементный состав определялся на газоанализаторе фирмы EuroVector mod.EA3000. Carlo Erba. Спектры ^{13}C ЯМР были получены на спектрометре DRX-500 фирмы Bruker на частоте 125,76 МГц. ЭПР спектры снимались на радиоспектрометре "Bruker ESP-300", в качестве стандарта использовали ТЭМПО.

Результаты и их обсуждение. Полученные результаты анализов ГК комплексом физико-химических методов сведены в табл. 1.

Данные элементного анализа удобнее интерпретировать с помощью диаграммы Ван-Кревелена, которая строится по атомным отношениям Н/С и О/С (рис. 1). На диаграмме отчетливо выделяются три области точек, соответствующих ГК из разных торфов. В первую группу попадают ГК торфов со степенью разложения 55-65%, во вторую и третью – 10-35 %.

Необходимо отметить, что в каждой группе встречаются торфы разного вида и типа. Вторая группа, в которую попали ГК из торфов с наименьшей степенью разложения, занимает на диаграмме среднее положение.

Табл. 1. Характеристика препаратов ГК торфов Среднего Приобья.

Тип и вид торфа	R%	Н/С	О/С	Сар., %	ЭПР, 10^{-14} спин/мг
Осоковый, переходной	55	0,89	0,47	40,7	0,60
Осоковый, переходной	15	0,91	0,54	43,5	0,68
Древесно-травяной, переходной	35	0,88	0,49	48,2	0,02
Сфагновый фускум-торф, верховой	20	0,85	0,50	51,1	1,38
Травяной, низинный	25	0,95	0,51	33,2	0,91
Гипновый торф, верховой	10	0,99	0,53	36,2	0,64
Пушицево-сфагновый, верховой	65	0,97	0,50	38,0	1,00
Пушицевый, верховой	55	1,05	0,51	38,6	0,95
Вахтовый, низинный	60	1,05	0,46	33,4	0,05
Осоковый, переходной	35	1,01	0,44	40,6	1,22

Зольность изученных препаратов ГК колеблется в пределах 1 %.

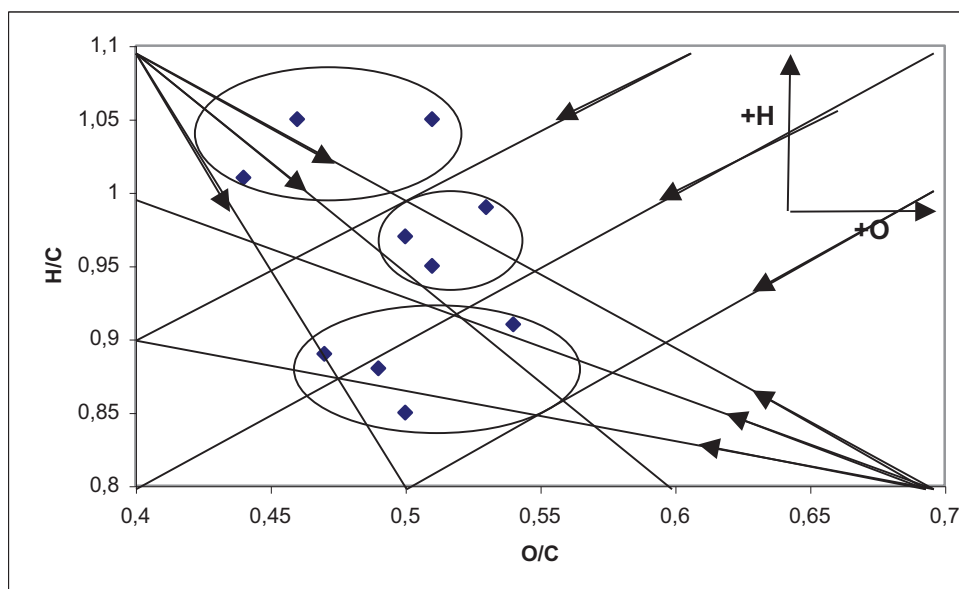


Рис. 1. Расположение гуминовых кислот на диаграмме Ван-Кревелена.

По данным ЯМР спектроскопии, проявляется тенденция накопления в составе макромолекул ГК ароматических структур в процессе торфообразования. В первую группу попали препараты ГК с более высоким значением Сар. (табл. 1).

Значение содержания парамагнитных центров (ПМЦ) в разных препаратах ГК варьирует без видимых закономерностей. По данным ЭПР спектроскопии «зрелость» ГК, точнее устройство их ядерной составляющей (системы полисопряжения), в разных выделенных группах и внутри групп различна (табл. 1). И как показывают данные, максимальное наличие ароматических структур в макромолекулах не является условием высокого проявления в препаратах ГК их фундаментального свойства - парамагнетизма.

Выводы. Процесс гумификации торфов Среднего Приобья сопровождается накоплением в структуре макромолекул ГК ароматических фрагментов. Физико-химические свойства препаратов зависят от ботанического состава торфа и его степени разложения.

Литература

1. Комиссаров И.Д. Гуминовые препараты Научн. тр. ТюменскогоСХИ, Тюмень 1971, т.14 С. 4-9.

Развитие оксидной фазы на поверхности германия на нано- и микроуровне

Р.В. Селезнев, К.М. Аштутов, Д.Н. Данилов

Вятский государственный гуманитарный университет, 610002, Россия, г. Киров, ул. Красноармейская, 26

E-mail: romanseleznev@gmail.com, denisdanilov@rambler.ru

Изучение наночастиц и наноматериалов на основе германия, а также его соединений, началось сравнительно недавно. Соединения германия используются для получения сферических наночастиц (Ge, внедренный в Al или In), нанотрубок (эпитаксиальная гетероструктура $\text{Ge}_{0,4}\text{Si}_{0,6}$), нанокристаллических магниточувствительных пленок ($\text{Fe}_x\text{Ge}_{1-x}$). В качестве компонентов композитных наноматериалов активно используется GeO_2 . Так, на основе композита $\text{GeO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ получены нанонити и нанопровода, а из композита $\text{GeO}_2\text{-SiO}_2$ – нанонити и перспективные электрические и магнитные материалы [1].

Метод получения наночастиц GeO_2 основан на проведении реакции в суспензиях на основе органических растворителей и является весьма сложным и трудоемким. В данной работе рассматривается возможность получения наноструктур GeO_2 более простым методом – окислением поверхности германия на воздухе.

Цель данной работы – изучение развития оксидной фазы на наноуровне методом сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ).

Активное окисление германия начинается при 500°C , но образование наноструктур GeO_2 может происходить и при более низких температурах, т.к. уже при 25°C на поверхности существует хемосорбированный монослой кислорода [2]. Поэтому изучение реакции окисления проводили в широком интервале температур $25\text{-}800^\circ\text{C}$.

Для исследования использовался металлический германий марки ГЭ очищенный зонной плавкой (ТУ 605-59) с проводимостью электронного типа и удельным сопротивлением не менее $40\text{ Ом}\cdot\text{см}$. От слитка германия откалывали куски и шлифовальной бумагой придавали им форму прямоугольного параллелепипеда размером около $10\cdot5\cdot3\text{ мм}$. Затем поверхность полировали до зеркального блеска с помощью пасты ГОИ и на мокром тонкодисперсном порошке Cr_2O_3 . Образцы полированного германия тщательно очищались от следов абразива и пыли с помощью ацетона, затем высушивались на воздухе при комнатной температуре. Пластины германия окисляли при температурах 25, 200, 300, 400, 500, 550, 600, 700, 800°C на воздухе в течение 1 часа. Окисление велось в сушильном шкафу SNOL 58/ 350 и муфельной печи SNOL 6,7/1300.

Затем снимался рельеф образцов окисленного германия. Работу проводили на микроскопах NanoEducator, Solver P47 и SFM 10.0. Использовали полуконтактную атомно-силовую микроскопию. Обработку результатов проводили в программах «NT-MDT», «Nova» и «SPMComplex».

Полученные с помощью сканирующей зондовой микроскопии данные (рис. 1,2) свидетельствуют о том, что реакция окисления германия на поверхности чистого металла начинается при температуре около 500°C . Оксид германия разрастается отдельными пятнами, а не одним слоем. При меньших температурах поверхность германия покрывает тонкий ровный слой хемосорбированного кислорода и реакция окисления идет, но очень медленно, на что указывает возрастание шероховатости поверхности.

Исходя из результатов были сделаны следующие выводы:

1. Поверхностная реакция окисления германия начинается примерно с 500°C .
2. Рекомендательный интервал температур для получения наноструктурных оксидных плёнок составляет $500\text{ – }550^\circ\text{C}$. При этом размер оксидных образований составляет от 30 до 300 нм с высотой 20 – 30 нм.

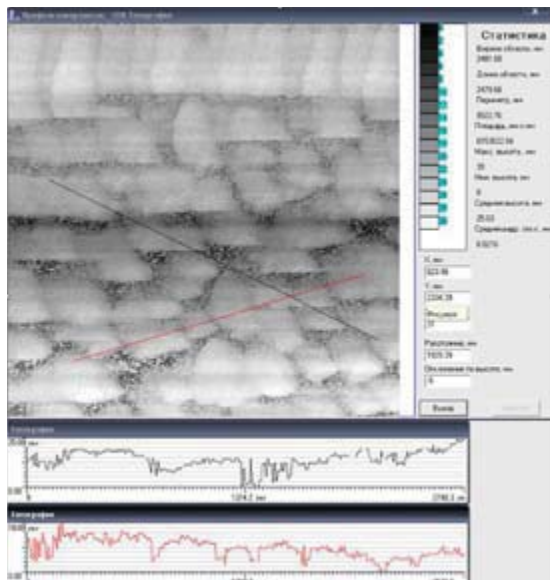


Рис. 1. Поверхность германия, окисленного при 500°C

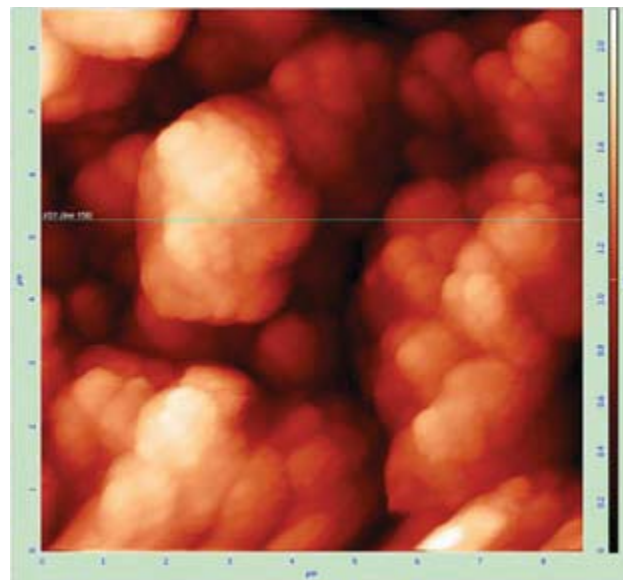


Рис. 2. Поверхность германия, окисленного при 800°C

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального Агентства по образованию, конкурс НК-346П.

Литература

1. Ping C. Method for preparing silicon germanium oxide composite nano-line. CN101186302 (A), 28.05.2008.
2. Law J.T., Meigs P.S. // Electrochem. Soc., 1957. – Vol.104, No. 3, p. 154-159.

Электрофоретическое определение и цветометрическое определение лизина в смеси аминокислот

И.В. Косырева, Е.И. Селифонова, М.В. Пысина

ГОУ ВПО Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского, 410012, г. Саратов, ул. Астраханская, 83

E-mail: Selif-ei@yandex.ru

Избирательное определение отдельных α -аминокислот в их смесях является актуальной задачей, востребованной в биологии при анализе гидролизатов различного происхождения, медицине при анализе биологических жидкостей (кровь, лимфа крови, моча и др.), фармации, при анализе лекарственных форм и растительного сырья. В настоящее время эти задачи решаются в основном хроматографическими и капиллярно-электрофоретическими методами, которые весьма информативны, однако достаточно дороги, сложны, требуют квалифицированного персонала и в силу этого мало доступны рядовым клиническим лабораториям. В связи с этим востребованы простые, высокоизбирательные и чувствительные, достаточно экспрессные и дешевые методы, которые для аминокислот разработаны недостаточно. Восполняя этот пробел, нами были проведены исследования, направленные на разработку селективного определения лизина после его электрофоретического отделения от смеси аминокислот.

Зональный электрофорез аминокислот (глицина, пролина, цистеина, лейцина, изолейцина, аспарагиновой кислоты, лизина, фенилаланина, триптофана) проводился на бумажном носителе, в качестве которого применялась обеззоленная фильтровальная бумага (ТУ 6-09-1678-95, Россия). В качестве буферного электролита использовался цитратно-фосфатный буферный раствор (рН=2,6). Применение кислых сред нами было выбрано в

связи с тем, что в этих условиях все аминокислоты протонированы по аминогруппам, имеют положительный заряд и можно было полагать, что величина его повлияет на электрофоретическую подвижность аминокислот и, в частности, лизина.

Полученные электрофореграммы оценивались по величинам W,N,H визуализированных нингидрином зон, где W – расстояние от нижней до верхней границы зоны; N – число теоретических тарелок, H – высота эквивалентной теоретической тарелки.

Исследование электрофоретического поведения указанных аминокислот показало, что все они движутся к катоду, поскольку в растворе присутствует их катионная форма. Наибольшей подвижностью как видно из табл.1, обладает лизин, в ряду исследованных аминокислот.

Табл. 1. Подвижность и параметры эффективности разделения девяти альфа-аминокислот в процессе электрофореза.

№ п/п	Аминокислота	pH = 2,6			
		U, см	W	N	H
1	Глицин	(-)3,2	1,2	113,78	0,028
2	Серин	(-)1,2	1,4	11,76	0,102
3	Пролин	(-)2,0	0,8	100,00	0,020
4	Цистеин	(-)1,6	1,0	40,96	0,039
5	Изолейцин	(-)1,8	1,2	36,00	0,050
6	Аспарагиновая кислота	(-)0,8	1,1	8,46	0,094
7	Лизин	(-)5,3	2,1	101,91	0,052
8	Фенилаланин	(-)0,7	1,2	5,44	0,128
9	Триптофан	(-)0,6	1,2	4,00	0,150

Проведено электрофоретическое отделение лизина от смеси указанных аминокислот в интервале исходных концентраций лизина $5 \cdot 10^{-3}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ М и исходной концентрации остальных аминокислот $1 \cdot 10^{-2}$ М при соотношениях лизин: аминокислоты от 1:1 до 1:30. Во всех случаях наблюдались две четкие зоны: лизина и смеси остальных аминокислот. Надежное отделение, четкость пятен и зависимость интенсивности пятен от концентрации лизина позволили применить для экспрессного количественного его определения современные варианты цветометрической технологии.

Эффективность и селективность отделения лизина возрастает с уменьшением его концентрации, размывание зоны напротив уменьшается.

Изучена возможность нового способа численной оценки интенсивности окраски пятен визуализированных зон лизина с применением цифрового фотоаппарата и компьютерной программы цифровой обработки изображения. Способ основан на сканировании сфотографированных цифровым фотоаппаратом окрашенных зон лизина на электрофореграммах, сканировании их с помощью настольного сканера, обработке цветных изображений в графическом редакторе Adobe Photoshop и построении градуировочных зависимостей в координатах: яркость одного из выбранных каналов (R,G,B)- концентрация лизина. По указанной технологии были выделены из смеси и определены нанограммовые концентрации лизина с погрешностью, варьирующей в интервале 5,7-12,0 %.

Рециклизация 2-амино-5-бензилиден-1,3-тиазол-4(5H)-онов

А.В. Смирнова, С.М. Рамш

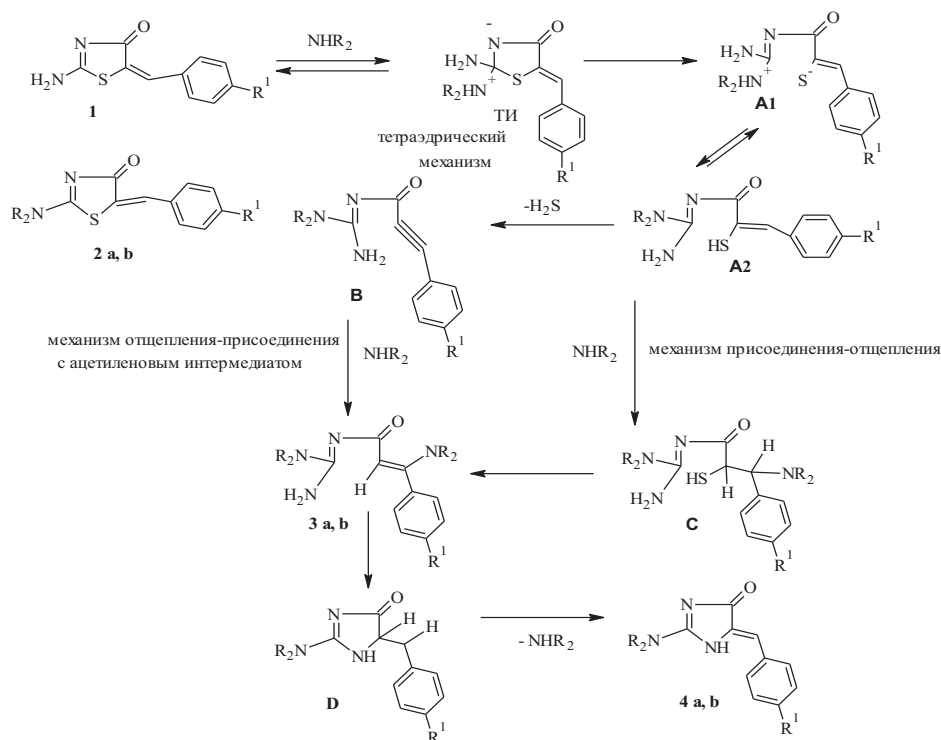
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
19801, г. Санкт-Петербург, Московский пр., 26

E-mail: ggramsh@mail.wplus.net

Ранее мы обнаружили [1], [2], что при аминолизе 2-амино-5-бензилиден-1,3-тиазол-4(5H)-она (1) в пиперидине или морфолине происходит не только ожидаемое

переаминирование в соединения **2a** или **2b**, но образуются также ациклические соединения **3a** или **3b**, которые при нагревании рециклизуются в соответствующие аминокимидазолы **4a** или **4b**.

Нами было установлено, что (5*Z*)-2-амино-5-(4-бромбензилидене)-1,3-тиазол-4(5*H*)-он, (5*Z*)-2-амино-5-(4-нитробензилидене)-1,3-тиазол-4(5*H*)-он и (5*Z*)-2-амино-5-(4-фторбензилидене)-1,3-тиазол-4(5*H*)-он при нагревании с морфолином так же способны вступать в реакцию рециклизации с образованием (5*Z*)-5-(4-бромбензилиден)-2-морфолин-4-ил-1,5-дигидро-4*H*-имидазол-4-она, (5*Z*)-5-(4-нитробензилиден)-2-морфолин-4-ил-1,5-дигидро-4*H*-имидазол-4-она, (5*Z*)-5-(4-фторбензилиден)-2-морфолин-4-ил-1,5-дигидро-4*H*-имидазол-4-она соответственно.



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Br}, \text{F}, \text{NO}_2$

a $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)$; **b** $\text{R}_2 = (\text{CH}_2)_3$ (**b** только для $\text{R}^1 = \text{H}$)

ТИ – тетраэдрический интермедиат, **A** – **D** – промежуточные соединения (интермедиаты)

Предложена схема реакционных превращений, которая объясняет выделение соединений **2** и **3** из одной и той же реакционной смеси. Последовательность превращений **1**→ТИ→**A1**→**A2**→**C**→**3**→**D**→**4**, из которых первые пять имеют место в реакционной смеси аминолиза, представляет собой процесс многоступенчатой рециклизации с заменой гетероатома.

Обсуждаемая рециклизация может быть осуществлена только при соблюдении определенного структурного требования – наличии экзоциклической двойной связи $\text{C}(5)=\text{C}(5')$, сопряженной с карбонильной группой.

Литература

1. Рамш С.М., Медведский Н.Л. *ЖОХ*, **77**, № 5, 877 (2007).
2. Рамш С.М., Смирнова А.В., Соловьева С.Ю., Сун Миньянь ХГС, No. 1, 111–114 (2008).

Селективное окисление алкилароматических углеводов до гидропероксидов в присутствии *n*-гидроксифталимида

Е.В. Смирнова, Е.А. Курнанова, А.А. Иванова, Г.Н. Кошель

Ярославский государственный технический университет, 150023, г. Ярославль, Московский проспект, 88

E-mail: koshelgn@ystu.ru

Кумольный метод получения фенола и ацетона и «Халкон-процесс» синтеза оксида пропилена совместно со стиролом базируется на использовании гидропероксидов изопропилбензола (ГП ИПБ) и этилбензола (ГП ЭБ) соответственно. Указанные гидропероксиды получают в крупных промышленных масштабах жидкофазным окислением ИПБ и ЭБ при температуре 110–130°C в присутствии инициаторов, в количестве 1–2 %, в качестве которых используют гидропероксиды этих же углеводов. Недостатком этих процессов является низкая конверсия углеводов. Так, например, при окислении ЭБ конверсия углеводорода не превышает 8–10 %; ИПБ – 20–22 % при продолжительности реакции 4–5 часов. Как правило, повышение конверсии окисляемых углеводов приводит к резкому снижению селективности образования их гидропероксидов.

Цель данной работы и ее актуальность состоит в существенном повышении конверсии углеводов (примерно 2–3 раза), сокращении времени реакции при одновременном сохранении селективности их окисления до гидропероксидов более 90 %.

Для решения этой задачи мы предлагаем осуществлять процесс жидкофазного окисления ЭБ и ИПБ с использованием несложных по составу азотсодержащих катализаторов (АСК), в качестве которых целесообразно использовать *N*-гидроксифталимид (ННФИ), а также ряд его замещенных аналогов.

В этой связи в присутствии АСК была изучена реакционная способность С–Н связи алкилароматических и циклоалкилароматических углеводов (так называемый «параметр окисляемости» – $k_2 / \sqrt{k_6}$). Установлено, что использование ННФИ и его 3- и 4-метилзамещенных аналогов повышает реакционную способность С–Н связи алкилароматических и циклоалкилароматических углеводов примерно в 1,5–2 раза по сравнению с иницированием реакций окисления этих соединений азоизобутиронитрилом (АИБН) и гиперизом. В этих же пределах изменяется и начальная скорость окисления W_0 .

В ходе исследований установлено, что использование ННФИ в количестве 2–3 мас.% позволяет повысить конверсию ЭБ до 15–16 %, ИПБ – 45–50 % при температуре 120–130°C в течение 2–3 часов при селективности образования гидропероксидов более 90 %.

Указанные АСК с успехом были использованы при окислении циклогексилбензола и его алкильных производных (циклогексилтолуол, циклогексизопропилбензол, циклогексил-*o*-ксилол, циклогексил-*n*-ксилол, циклогексил-*m*-ксилол) до соответствующих гидропероксидов, при кислотном разложении которых могут быть получены разнообразные (алкил)фенолы совместно с циклогексаноном.

Разработка способа модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 для иммобилизации биомолекул

Л.С. Солдатова, О.О. Бабич, А.Ю. Просеков

ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности», 650056, г. Кемерово, б-р Строителей, 47

E-mail: soldatovals@rambler.ru

Активность исследований в области разработки технологий иммобилизации биологических веществ на инертных носителях с целью их стабилизации чрезвычайно

велика. Известно, что связывание ферментов с инертными матрицами приводит к сохранению их активности при отклонении параметров реакции (рН, температура) от оптимальных.

Поэтому перспективным направлением исследований в области биотехнологии является получение гетерогенных биокатализаторов, в частности иммобилизованных ферментных препаратов с максимальным сохранением активности в твердой фазе. В настоящее время достигнуты значительные успехи в направлении разработки технологий иммобилизованных ферментных препаратов для использования в различных областях деятельности. По данным многочисленных исследований существует большое разнообразие органических и неорганических носителей и способов иммобилизации биомолекул на инертной матрице. Однако существующие способы иммобилизации характеризуются рядом недостатков, основными из которых являются использование дорогостоящих реагентов и многостадийность процессов, что требует значительных временных затрат и соответствующего оборудования. Кроме того, существует необходимость оптимизации физико-химических характеристик иммобилизованных ферментных препаратов (удельная активность, стабильность при хранении, условия функционирования).

В последнее время большой интерес проявляется к наночастицам в качестве носителей для адсорбции различных веществ. Повышенный интерес исследователей к нанобъектам объясняется обнаружением у них уникальных физических и химических свойств. Наночастицы обладают высокоразвитой активной поверхностью и высокой сорбционной емкостью, в связи с чем способны взаимодействовать с биообъектами, а наличие магнитных свойств позволяет управлять ими при воздействии внешнего магнитного поля. Иммобилизация на поверхности наночастицы приводит к стабилизации биомолекул и служит защитой от деградации их под воздействием различных факторов. Магнитные свойства наночастиц лежат в основе создания методов выделения и очистки нуклеиновых кислот и белков.

Для биотехнологического применения наночастиц необходима их предварительная стабилизация (нанесение покрытия на поверхность «магнитного» ядра, добавление стабилизаторов, подбор растворителей). Помимо защиты от агрегации, окисления, кислотной и щелочной коррозии покрытие может играть роль спейсера для присоединения биомолекул к магнитному носителю. Благодаря покрытию можно модифицировать поверхность наночастиц различными функциональными группами, что позволяет ковалентно связывать наночастицы с биомолекулами.

Целью настоящих исследований являлась разработка способа модификации поверхности наночастиц с использованием органических реагентов для эффективной иммобилизацией фермента с последующим применением в различных направлениях биотехнологии. Объектом исследования являлись наночастицы Fe_3O_4 , полученные методом Массарта, и протеолитический фермент α -химотрипсин. В качестве способов модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 были выбраны следующие: модификация наночастиц с использованием олеиновой кислоты; использование натриевой соли додецилсульфоновой кислоты в качестве стабилизатора наночастиц и модификация наночастиц карбоксильными группами с использованием этиленгликоля и многоатомных спиртов.

Результаты экспериментов, представленные в табл. 1, свидетельствуют о том, что наиболее эффективная иммобилизация химотрипсина на поверхности магнитного носителя достигается при использовании наночастиц Fe_3O_4 , модифицированных карбоксильными группами.

Таким образом, в ходе исследования установлено, что из трех рассмотренных способов модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 для иммобилизации химотрипсина наиболее эффективна модификация карбоксильными группами с использованием этиленгликоля и многоатомных спиртов, позволяющая достичь в иммобилизованном ферментном препарате 74 % каталитической активности по сравнению с нативным химотрипсином. Полученные данные позволяют рекомендовать данный способ модификации наночастиц Fe_3O_4 для иммобилизации химотрипсина в различных областях биотехнологии.

Табл. 1. Характеристики химотрипсина, иммобилизованного на наночастицах Fe₃O₄.

Способ модификации наночастиц	Содержание белка в иммобилизованном препарате, мкг/мг частиц	Удельная активность препарата, ед/мг	Активность иммобилизованного препарата, % от нативного
Наночастицы Fe ₃ O ₄ , модифицированные олеиновой кислотой	20,0	16,0	32,0
Наночастицы Fe ₃ O ₄ , модифицированные натриевой солью додецилсульфоновой кислоты	36,0	25,0	50,0
Наночастицы Fe ₃ O ₄ , модифицированные карбоксильными группами	57,0	37,0	74,0

Моделирование получения гидроксилапатита в присутствии металлов

А.П. Солоненко, Л.В. Бельская, О.А. Голованова

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, Россия, г. Омск, пр. Мира, 55 – а

E-mail: anna.petrovna@bk.ru

Кальций и фосфор являются одними из самых распространенных элементов на нашей планете. В земной коре содержится 3.4 мас.% кальция и 0.7 мас.% фосфора. Оба эти элемента входят в состав достаточно большого количества фосфатов кальция различного стехиометрического состава. Но, пожалуй, наиболее важное значение среди них имеет гидроксилапатит [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂]. Синтетический гидроксилапатит находит широкое практическое применение: на его основе изготавливают пломбировочные материалы, цементы, материалы для имплантации. Важным свойством гидроксилапатита, обуславливающим возможность его применения в качестве материала для биотехнологий, является химическое подобие минеральному веществу костному «минералу». Нестехиометрическим гидроксилапатитом образованы зубы, скелет человека, а также большинство патогенных минеральных новообразований (зубных, слюнных, почечных камней, кальцификатов сердечных клапанов и др.).

В организме человека формирование основного фосфата кальция протекает в многокомпонентной системе, в состав которой входит ряд микроэлементов. Согласно литературным данным [1], они могут препятствовать кристаллизации солей кальция, связывая анионы раствора в малорастворимые соединения.

Цель работы – термодинамическое и экспериментальное моделирование процесса кристаллизации гидроксилапатита в прототипе ротовой жидкости человека в присутствии ионов металлов (меди, железа, цинка, алюминия), определение влияния микроэлементов.

По результатам термодинамических расчетов установлено, что из прототипа ротовой жидкости человека возможно осаждение следующих фосфатов кальция: CaHPO₄·2H₂O, Ca₈H(PO₄)₆·5H₂O, Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, Ca₁₀(PO₄)₆F₂, наибольшую вероятность образования среди которых имеют фтор- и гидроксилапатит. В широком диапазоне pH, включая область 4.5 – 8.0, возможно осаждение гидроксидов Fe (III) и Al (III). Основания кальция, магния, цинка и железа (II) образуются при pH > 8.0. Физиологические концентрации фосфат- и карбонат-ионов достаточны для осаждения в изучаемой системе наряду с фосфатами кальция и CaCO₃ также Zn₃(PO₄)₂, ZnCO₃. Однако соли цинка имеют значительно меньшие величины индексов пересыщения и поэтому их образование в рамках выбранной модели термодинамически маловероятно.

На следующем этапе исследования было проведено экспериментальное моделирование кристаллизации минеральных фаз из модельной системы. В отдельных опытах в растворы, приближенные по электролитному составу к слюне человека, вводили добавки ионов меди (0.1, 1.0, 10.0 мг/л) и железа (0.15, 1.50, 15.0 мг/л). Также был проведен контрольный опыт, в котором изучаемая система не содержала микроэлементов.

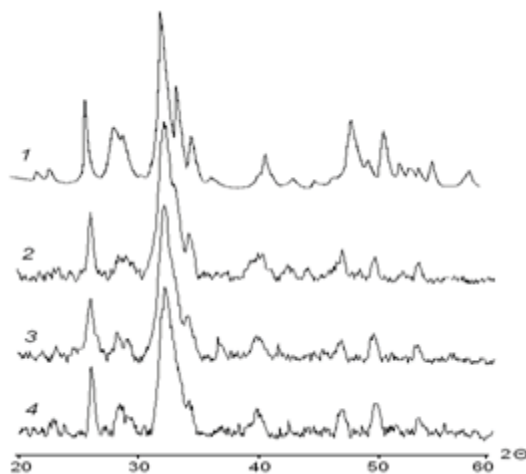


Рис. 1. Дифрактограммы осадков из растворов:
1) без добавок; 2) С (Cu^{2+}) = 0.1 мг/л;
3) С (Cu^{2+}) = 1.0 мг/л; 4) С (Cu^{2+}) = 10.0 мг/л

Анализ методами ИК-спектроскопии и РФА твердых фаз, полученных осаждением из всех систем, показал, что веществом, слагающим все образцы, является гидроксилapatит, степень кристалличности которого различается в зависимости от природы и количества добавки. В присутствии ионов металлов наблюдается ухудшение окристаллизованности осадков по сравнению с контрольным образцом. При увеличении концентрации металла (железа, меди) в растворе также отмечается снижение степени кристалличности фаз (рис. 1).

Очевидно, это может быть вызвано частичным изоморфным замещением ионов кальция ионами меди (или железа) в структуре гидроксилapatита, причем степень замещения тем больше, чем выше концентрация ионов металла в растворе. При этом собственных фаз медь и железо не образуют (либо их количество меньше фиксируемого методами РФА и ИК-спектроскопии), и сохраняется апатитовая структура образца.

Полученные результаты находятся в согласии с данными термодинамического расчета.

Таким образом, слабое ингибирующее влияние микроэлементов на кристаллизацию основного фосфата кальция вызвано, главным образом, изоморфными замещениями ионов кальция на металл, дестабилизирующими структуру гидроксилapatита, и адсорбцией многозарядных ионов на поверхности растущих кристаллов.

Циклизация диацетиленовых производных арендиазониевых солей - новый подход к синтезу этинилциннолинов

В.Н. Сорокоумов¹, О.В. Виноградова¹, В.В. Попик², И.А. Балова^{1,*}

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Химический факультет,
198504, Санкт-Петербург, Университетский пр., 26

²Department of Chemistry The University of Georgia, Athens, GA 30602, USA

*E-mail: IrinaBalova@yandex.ru

В настоящее время соединения, содержащие циннолиновый фрагмент, привлекают повышенное внимание, поскольку обладают различными видами биологической активности [1]. Циклизация *орто*-этинил замещенных арендиазониевых солей (реакция Рихтера) давно

используется для получения замещенного циннолинового ядра. Однако, механизм реакции, а также факторы, влияющие на образование продуктов, остаются до конца не изученными.

Также абсолютно не изученной (ввиду малой доступности исходных диенов) являлась реакция Рихтера в ряду диацетиленовых производных, хотя она может служить одностадийным методом получения 4-галоген-3-этинилциннолинов - перспективных строительных блоков, в том числе, для синтеза поликонденсированных гетероциклов.

Разработанный нами препаративный метод получения 2-(алка-1,3-диинил)ариламинов [2] дал нам возможность для детального исследования реакции Рихтера в этом ряду.

В рамках данной работы были рассмотрены два альтернативных подхода к генерации арендиазониевых солей с использованием алка-1,3-диинильных производных ароматических аминов и арилтриазенов. Для обоих случаев были изучены закономерности протекания реакции, влияние структуры субстратов и условий реакции на выход и состав продуктов [3, 4].

Кроме того, была показана возможность использования 4-галоген-3-этинилциннолинов для синтеза конденсированных гетероциклов и эндиеновых систем. Было установлено, что 4-бром(хлор)-3-этинилциннолины легко вступают в реакции нуклеофильного замещения с *N*- и *S*- нуклеофилами; образующиеся продукты спонтанно претерпевают 5-эндо-диг циклизацию с участием введенного заместителя и соседней тройной связи, в результате чего с хорошими выходами образуются *N*-замещенные пирроло[3,2-*c*]циннолины и тиено[3,2-*c*]циннолины

Также была показана возможность замещения галогена в 4-ом положении циннолинового ядра на этинильную группу, что позволило синтезировать ряд эндиеновых систем, в том числе и 10-членный эндиин, содержащий циннолиновое ядро. Для него было проведено исследование циклизации Бергмана.

Более подробно результаты исследования будут представлены в докладе.

Литература

1. Wang J.C. Annu. Rev. Biochem. 1985, 54, 665. b) Liu, L. Annu. Rev. Biochem. 1989, 58, 351. c) Chen, A. Y.; Liu, L. F. Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. 1994, 34, 191. d) Li, T.-K.; Liu, L. F. Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol. 2001, 41, 53.
2. Balova I.A., Morozkina S.N., Sorokoumov V.N., Vinogradova O.V., Knight D.W., Vasilevsky S.F. Europ. J. Org. Chem. 2005, 882-888.
3. Виноградова О.В., Сорокоумов В.Н., Василевский С.Ф., Балова И.А. Изв.АН сер.хим. 2008, 1693.
4. Vinogradova O.V., Sorokoumov V.N., Balova I.A. Terahedron Lett. 2009, 6358.

Муллитовая керамика на основе высокодисперсных порошков, полученных золь-гель методом

С.С. Стрельникова

Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 49

E-mail: imet@imet.ac.ru

Муллитовая керамика, обладая высокой тугоплавкостью и термостойкостью, сравнительно низким ТКЛР, повышенной химической стойкостью и рядом других ценных физико-технических свойств, находит широкое применение в технике. Муллит также представляет интерес и как составная часть композиционных материалов, повышающая их механическую прочность. Однако получить по обычной технологии плотную мелкокристаллическую муллитовую керамику без добавок, в которой в наибольшей степени реализованы ее положительные качества, довольно трудно из-за сравнительно высокой температуры синтеза муллита (около 1450°C) и последующего обжига изделий (около 1750°C), а также низкой активности получаемых порошков вследствие существенной рекристаллизации.

В последнее время для получения высокодисперсных порошков широко применяется золь-гель технология. Главными преимуществами этого метода являются возможность получения ультрадисперсных порошков сложного состава, снижение температуры синтеза, контролируемые морфология и фазовый состав материала, простота и доступность применяемых реактивов и оборудования.

Использование одного из вариантов золь-гель метода позволило получить высокодисперсные порошки муллита на основе водных растворов неорганических солей алюминия и кремнеземсодержащего компонента («белой сажи» - БС), применяя в качестве гелеобразователя поливиниловый спирт.

Поскольку условия синтеза муллита во многом определяют количество синтезируемого продукта, свойства получаемого порошка, его активность и, в конечном итоге, свойства керамики (плотность, прочность и др.), то на первом этапе работы изучено влияние анионов солей алюминия (на примере кристаллогидратов хлорида, нитрата и сульфата алюминия) на синтез и свойства муллитового порошка. Муллитовые порошки синтезировали из высушенных ксерогелей в интервале температур 800-1200°C с выдержкой 1, 2 и 3 часа.

Установлено, что использование хлорида алюминия значительно снижает температуру начала муллитобразования (активное формирование кристаллов муллита волокнистой формы идет уже при 800°C) по сравнению с сульфатом и особенно нитратом алюминия. Размеры и форма кристаллов муллита при этом зависят от вида исходной соли алюминия. В общем случае размер кристаллов меняется с менее 1 мкм при 800°C до 5 мкм при 1200°C, что способствует резкому уменьшению площади удельной поверхности (со 109 м²/г при

900°C до 3,5 м²/г при 1200°C для сульфатных порошков и с 93 до 8 м²/г соответственно для хлоридных порошков).

Муллитовую керамику получали из порошков, синтезированных при температурах 800 и 1000°C из кристаллогидрата хлорида алюминия AlCl₃·6H₂O, методом последовательных обжигов при температурах 1500, 1550, 1600 и 1660°C с выдержкой при конечной температуре 2 ч.

Независимо от температуры и времени термообработки ксерогелей спекаемость порошков из них носит общий характер – с повышением температуры плотность возрастает, а водопоглощение уменьшается. Прочность и огневая усадка образцов по мере уплотнения также закономерно увеличивается, а отличие в поведении порошков, полученных из ксерогелей с разной предысторией, носит только количественный характер.

Весьма характерное влияние на свойства муллитовых образцов оказывает время термообработки ксерогеля, особенно для порошков, полученных прокаливанием ксерогеля при 1000°C. Если для керамики из порошков, полученных при 800°C, с ростом времени термообработки ксерогеля ее плотность и прочность в основном последовательно увеличиваются, то для керамики из порошков, полученных при 1000°C, с увеличением продолжительности термообработки ксерогеля зависимости прочности, плотности и огневой усадки образцов носят экстремальный характер с 2-часовым минимумом. Причем наиболее существенно это различие сказывается при низких температурах обжига.

В результате проведенных исследований установлено, что на основе золь-гель порошков, имеющих высокую удельную поверхность, может быть получена муллитовая керамика без добавок с водопоглощением близким к нулю, высокой плотностью и прочностью на изгиб не менее 170МПа. Повышение температуры (до 1000°C) и времени прокаливания ксерогеля (до 3 ч) способствует улучшению спекаемости муллитовых порошков.

Синтез сополимеров *n*-винилпирролкарбальдегидов

И.В. Татарина, Л.В. Морозова, М.В. Маркова, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов

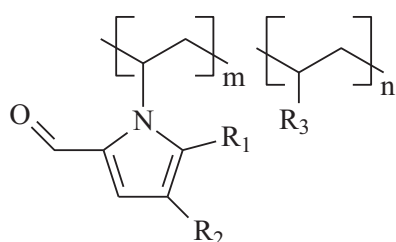
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1

E-mail: morozova@irioc.irk.ru

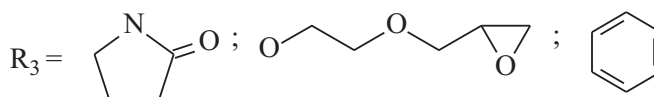
Новые, недавно синтезированные представители пиррольного ряда - 1-винилпиррол-2-карбальдегиды являются перспективными интермедиатами для тонкого органического синтеза и дизайна реакционноспособных макромолекул с пиррольными циклами и альдегидной функциональностью в боковой цепи [1, 2].

Нами исследована сополимеризация серии 1-винилпиррол-2-карбальдегидов: 1-винил-5-фенилпиррол-2-карбальдегида, 1-винил-5-(2-тиенил)пиррол-2-карбальдегида, 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндол-2-карбальдегида с рядом промышленных сомономеров - 1-винилпирролидоном, стиролом, винилглицидиловым эфиром этиленгликоля.

Установлено, что сополимеризация эффективно проходит в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты (2%, 60-80°C, 30-50 ч) в широком интервале исходных соотношений указанных мономеров. В результате с выходом до 98 % получены линейные растворимые сополимеры, в которых содержание карбальдегидных звеньев достигает 77 %.



R₁ = Ph; 2-тиенил; R₂ = H; R₁-R₂ = (CH₂)₄;



Структура сополимеров доказана на основании анализа ИК- и ЯМР ¹H-спектров.

Присутствие в макромолекулах сополимеров альдегидных групп, способных к разнообразным полимераналогичным превращениям, открывают широкие возможности для конструирования полимерных материалов с заданным комплексом свойств.

Литература

1. Mikhaleva A.I., Zaitsev A.B., Ivanov A.V., Schmidt E.Yu., Vasil'tsov A.M., Trofimov B.A. *Tetrahedron Lett.*, 2006, 47, С. 3693.
2. Морозова Л.В., Татарина И.В., Маркова М.В., Васильцов А.М., Иванов А.В., Вакульская Т.И., Михалева А.И., Трофимов Б.А., *Изв. РАН, Сер. Хим.* 2007, № 11, С. 2134.

Фторсодержащие 2-(арил(гетерил)винил)-3Н-3-фенилхиназолин-4-оны, обладающие люминесцентными свойствами

Т.В. Трашахова¹, Э.В. Носова¹, Г.Н. Липунова², В.Н. Чарушин²

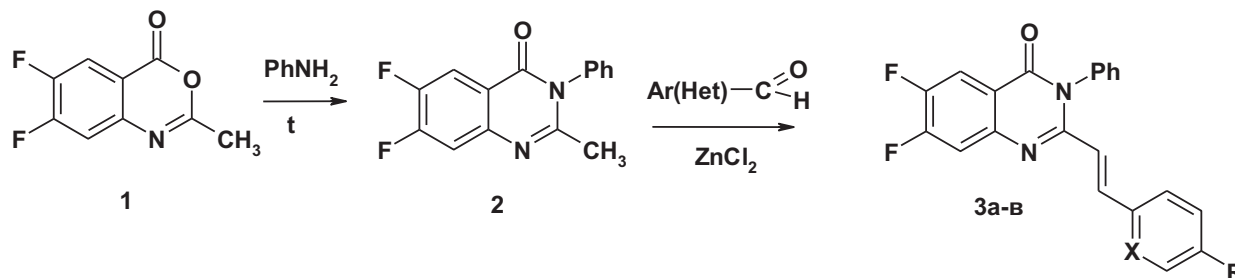
¹Уральский государственный технический университет – УПИ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

²Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, 620219, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской, 22

E-mail: emily74@rambler.ru

Стириловые красители ряда пиридина и хинолина – аза-замещенные диарилэтилены – являются удобными объектами для исследования принципов создания и действия молекулярных устройств. В таких соединениях дополнительно к реакциям фотоизомерзации появляется еще один канал воздействия – реакция протонирования [1, 2]. Описаны некоторые фторсодержащие 2-стирил- и пиридинилвинил-3-арилхиназолиноны, которые применяются как интермедиаты в синтезе ингибиторов АМРА-рецептора и других биологически активных производных [3], однако данные о люминесцентных и фотохимических свойствах таких соединений отсутствуют.

Конденсацией 6,7-дифтор-2-метил-3-фенил-3Н-хиназолин-4-она **2**, полученного нагреванием бензоксаинона **1** и анилина, с замещенными бензальдегидами либо пиридин-2-карбоксальдегидом в присутствии $ZnCl_2$ нами были синтезированы новые фторсодержащие 2-(арил(гетерил)-3Н-3-фенилхиназолин-4-оны **3а-в**.



3: X = C-OH, R = H(a); X = CH, R = NO₂ (б), X = N, R = H (в).

Соединения **3** проявляют люминесценцию в растворе. 2-Гидроксифенильное производное **3а** характеризуется наименьшей длиной волны в спектре люминесценции (λ 398 нм) и наименьшей интенсивностью (80.6 а.у). Для пиридинилвинильного производного **3в** максимум испускания смещается в длинноволновую область (λ 410 нм) и значительно повышается интенсивность (212.7 а.у). Наиболее длинноволновое испускание наблюдается у 4-нитрофенильного производного **3б** – (λ 521 нм при интенсивности 264 а.у) (рис. 1).

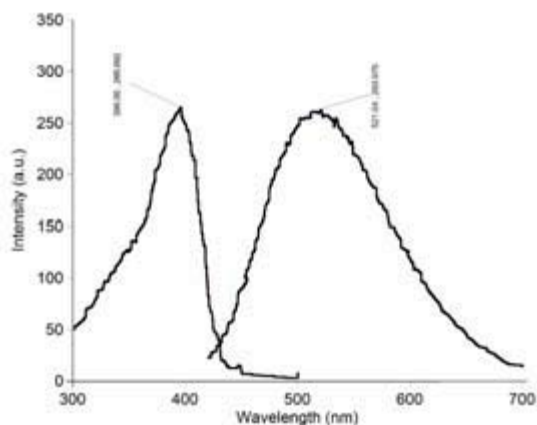


Рис. 1. Спектры поглощения и люминесценции хиназолинона **3б**.

Был исследован эффект протонирования на примере хиназолинона **3а**. При концентрации трифторуксусной кислоты $\sim 10^{-3}$ М наблюдается бато-хромный сдвиг в спектрах поглощения и люминесценции и резкое возрастание интенсивности люминесценции. При дальнейшем увеличении концентрации кислоты до ~ 0.1 М наблюдается небольшое батохромное смещение, но интенсивность люминесценции снижается (табл. 1).

Табл. 1. Влияние протонирования на характеристики спектра поглощения и люминесценции хиназолинона **3а**.

	Поглощение $\lambda_{\text{макс}}$, нм	ФЛ	
		$\lambda_{\text{макс}}$, нм	(I, а.е.)
3а	327	398	80.6
3а+H⁺	342	421	586
3а+H⁺(изб.)	357	432	352

Полученные в данной работе стирил- и пиридилэтинилхиназолиноны **3а-в** перспективны для изучения фотоиндуцированных превращений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракта ГК-02.740.11.0260 и гранта научных школ НШ-3758.2008.3.

Литература

1. Пьянков Ю.А., Барачевский В.А., Ведерников А.И., Громов С.П. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва, 2007, 475.
2. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.Н. Химия высоких энергий. Специальный выпуск «Нанофотоника», 2008, 42(4), 95.
3. Welch W.M., Ewing F.E., Huang J., Menniti F.S., Pagnozzi M.J., Kelly K., Seymour P.A., Guanowsky V., Guhan S., Guinn M.R., Critchett D., Lazzaro J., Ganong A.H., DeVries K.M., Staigers T.L., Chenard B.L. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters. 2001, 11, 177.

Контролируемая полимеризация метакрилатов различного строения в присутствии системы ДАК/ FeCl_3 /ДМФА

Е.С. Тумакова*, С.А. Булгакова

НИИ химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, 23/5

*E-mail: evgeniatumakova@mail.ru

Исследована радикальная полимеризация метилметакрилата (ММА) и этоксиэтилметакрилата (ЭЭМА) в присутствии каталитической системы ДАК/ FeCl_3 /ДМФА по механизму ATRP *in situ*. Доказано наличие признаков контролируемой радикальной полимеризации: линейный рост молекулярной массы (M_n) и уменьшение индекса полидисперсности M_w/M_n с увеличением конверсии (рис. 1).

Конверсионная зависимость $\ln[M]_0/[M]_t$ от времени полимеризации (где $[M]_0$, $[M]_t$ – начальная и текущая концентрации) носит линейный характер в случае ММА и ЭЭМА, и демонстрирует кинетические преимущества полимеризации ЭЭМА (рис. 2).

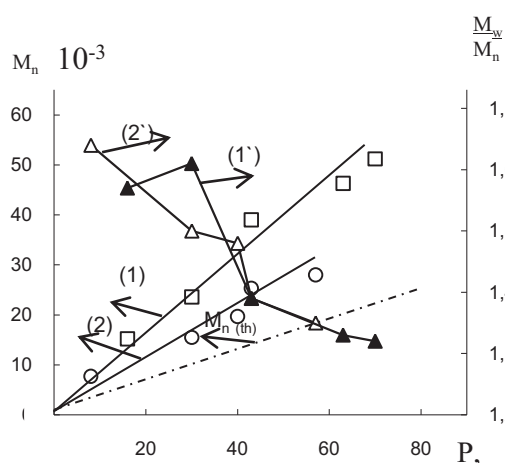


Рис. 1. Зависимость M_n (1,2) и M_w/M_n (1',2') пММА (1,1') и пЭЭМА (2, 2') от конверсии при 70°C . $[\text{ЭЭМА}]_0 = 4.57$ моль/л, $[\text{ММА}]_0 = 7.02$ моль/л, ДАК/ FeCl_3 /ДМФА = 1/2/286

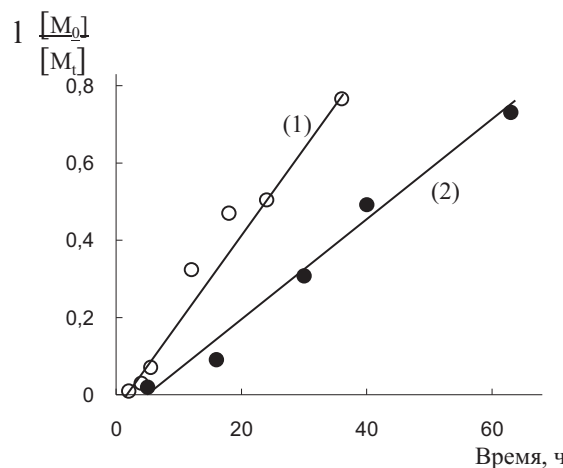


Рис. 2. Кинетическая зависимость $\ln[M]_0/[M]_t$ от времени полимеризации ЭЭМА (1) и ММА (2) при 70°C . Состав композиции см. рис. 1.

Сделано предположение о том, что снижение кинетической активности ММА связано с возрастанием эффективности протекания реакции дезактивации и снижением эффективных концентраций растущих радикалов. Данный эффект определяется нуклеофильностью растущего радикала, который на этапе дезактивации взаимодействует с электрофильной молекулой FeCl_3 . Таким образом, природа мономера, а именно полярность двойной связи обуславливает кинетическую активность мономера в ATRP –процессе.

Наличие ω -концевых атомов хлора исследовано на примере блок-сополимеризации ММА с макроинициатором ПЭЭМА. При конверсии 37 % получен блок-сополимер ПЭЭМА-блок-ПММА с 3-х кратным увеличением длины полимерной цепи по сравнению с макроинициатором. Подтверждение эффекта удлинения цепи и получения блок-сополимера наглядно представлено хроматограммами на рис. 3.

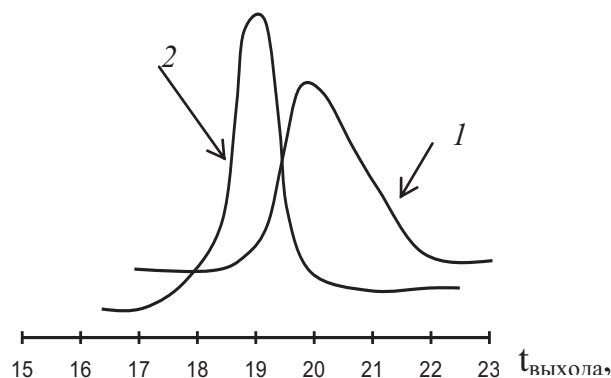


Рис. 3. Хроматограммы ПЭЭМА-макроинициатора $M_n=19800$, $M_w/M_n=1.48$ (1) и блок-сополимера ПЭЭМА-блок-ПММА $M_n=71800$, $M_w/M_n=1.12$ (2) полученного при $T=70^\circ\text{C}$, $[\text{MMA}]_0=5$ моль/л, $[\text{ПЭЭМА}]_0=5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{CuCl}]_0=5 \times 10^{-3}$ моль/л, $[2,2'$ -бипиридил] $_0=1.5 \times 10^{-2}$ моль/л, $t=27$ ч.

Применение фотогенерированных титрантов для определения мышьяка в объектах окружающей среды

Е.В. Турусова, Е.И. Додин, О.Е. Насакин

Чувашский государственный университет им.И.Н.Ульянова, г. Чебоксары, Московский пр., 15

Web: www.chuvsu.ru

Проблемы, связанные с загрязнением окружающей среды, являются актуальными и обусловлены продолжающимся ростом количества промышленных отходов в том числе высокотоксичных. Среди широкого ряда веществ загрязняющих природные воды выделяют мышьяк и его соединения. Содержание мышьяка в речной воде может достигать 0,2 мг/л [1]. Методы инверсионной вольтамперометрии (ИВ) позволяют определять мышьяк от 0,02 до 0,6 мг/л, что вполне достаточно для мониторинга природных водных экосистем. Для определения мышьяка методом ИВ в зависимости от состава вод и поставленной задачи требуется различная пробоподготовка [2].

Отгон мышьяка в виде арсина позволяет проводить селективное его определение, а применение в качестве титранта фотогенерированного йода повышает чувствительность. О количестве мышьяка в пробе судят по уменьшению силы тока вследствие расхода йода и времени генерации йода для восполнения его убыли.

Предложенная методика определения мышьяка в природных и сточных водах, основанная на отгоне арсина в раствор фотогенерированного йода позволяет снизить время единичного определения за счет отсутствия предварительной пробоподготовки. Нижний предел определения мышьяка по изменению силы тока составляет 0,01 мкг и по изменению времени генерации йода в поглотительной ячейке - 0,007 мкг. Предложенный метод позволяет определять мышьяк в количествах, не уступающих стандартной методике [3] с приемлемой ошибкой [4].

Данный метод определения мышьяка может быть использован в передвижных лабораториях для диагностики природных и сточных вод, т.к. он не требует дорогостоящего оборудования, дополнительной пробоподготовки и прост в исполнении.

Литература

1. Сан Пин 26.09.2001. Питьевая вода.
2. Захарова Э.А., Дерябина В.И., Слепченко Г.Б., Чугунова Н.А.// Заводская лаборатория. №1. 2006. Т. 72. С.3 – 7

- ГОСТ Р 51309-99. Вода питьевая. Определение содержания элементов методами атомной спектроскопии.
- ПНДФ 14.1:2:4. 140-98. Количественный химический анализ вод.

Сонокристаллолюминесценция

А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов, Г.Л. Шарипов

Институт нефтехимии и катализа РАН, 450075, г. Уфа, просп. Октября, 141

E-mail: ink@anrb.ru

Одной из причин кристаллолюминесценции (КЛ) в органических жидкостях являются каталитические хемилюминесцентные реакции термического распада пероксидов, протекающие на поверхности осаждаемых кристаллов. Особую роль в КЛ играют свежееобразованные (ювенильные) поверхности, возникающие в ходе кристаллизации и обладающие высокой адсорбционной и каталитической активностью [1].

Нами обнаружено, что интенсивность КЛ, возникающей при осаждении кристаллов нитрата тербия после добавления горячего раствора $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и гидроперекиси *изо*-пропилбензола (ГП ИПБ) в ацетоне к хлороформу, увеличивается под действием ультразвука (рис. 1). Таким образом, наблюдаемое свечение при сонолизе суспензии кристаллов тербия можно назвать сонокристаллолюминесценцией (СКЛ).

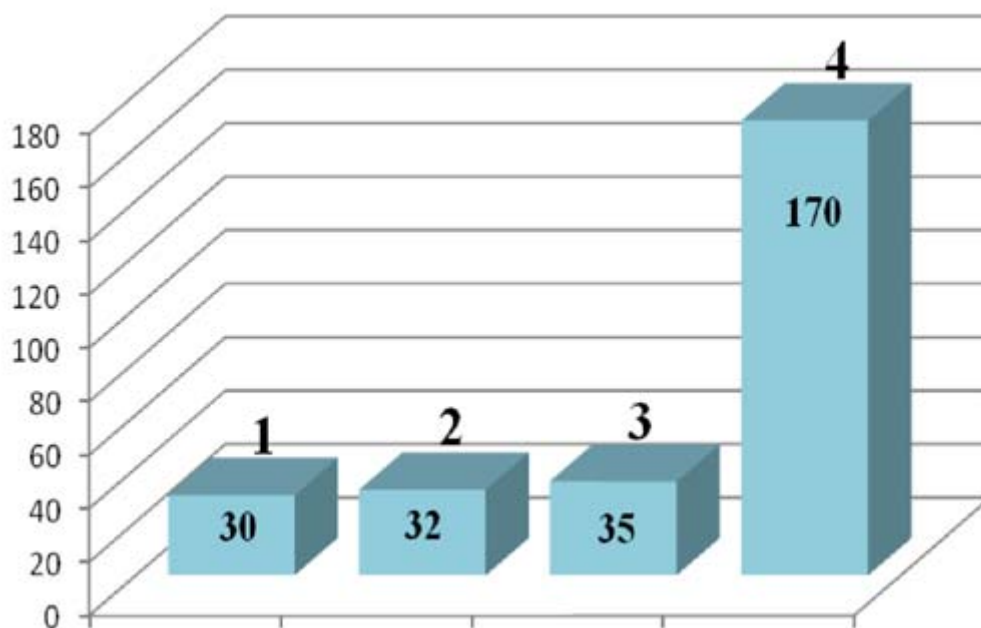


Рис. 1. Интенсивности свечения при: **1** – сонолюминесценции (СЛ) смесей: хлороформ – ацетон – 1:4 (смесь I) и I + ГП ИПБ (смесь II); **2** – СЛ суспензии кристаллов нитрата тербия в I; **3** – КЛ суспензии нитрата тербия в II; **4** – СКЛ суспензии нитрата тербия в II. Концентрация осаждаемых кристаллов $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ и ГП ИПБ в ацетоне – 0,1 моль/л, температура смесей и суспензий $(54 \pm 1)^\circ C$, объем – 10 мл, удельная мощность УЗ – 20 Вт/см².

Как видно из рисунка, СКЛ наблюдается на фоне сонолюминесценции (СЛ) суспензии, обусловленной, главным образом, СЛ смеси растворителей и ее интенсивность в 4 раза выше интенсивности КЛ, наблюдаемой без воздействия ультразвука. Известно, что действие ультразвука способствует образованию ювенильных поверхностей дисперсных кристаллов [2]. Это приводит к усилению адсорбции и каталитического распада пероксида, энергия которого приводит к возбуждению центров люминесценции кристаллов – ионов Tb^{3+} , являющихся эмиттерами КЛ. Отметим, что наблюдаемая СКЛ не является обнаруженной

ранее сонотрибололюминесценцией так как она не характерна для суспензий кристаллов нитрата тербия [3].

Литература

1. Шарипов Г.Л., Казаков В.П., Толстиков Г.А. Химия и хемилюминесценция 1, 2 - диоксетанов. Наука, Москва, 1990, 288 с.
2. Wang H., Zhu J.J., Zhu J.M., Liao X.H., Xu S., Ding T., Chen H.Y. Phis. Chem. Chem. Phys., 4, 3794 (2002)
3. Шарипов Г.Л., Абдрахманов А.М., Тухбатуллин А.А. Письма в ЖТФ, 35, 25 (2009).

1-нитро-2-фенил-1-цианоэтен в реакции с N-(фенацил)изохинолиний бромидом

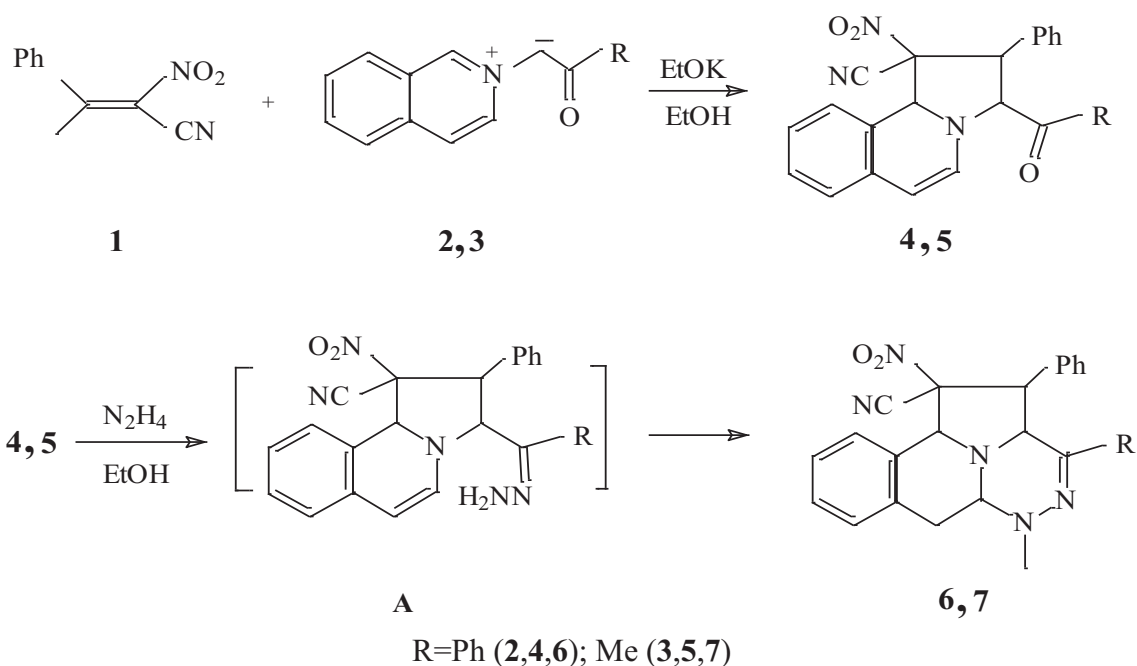
С.В. Носачев, К.А. Дельнецкая, А.Г. Тырков*

Астраханский государственный университет, 4140400, г. Астрахань, пл. Шаумяна, 1

*E-mail: tyrkov@rambler.ru

Химия непредельных нитросоединений является перспективным и интенсивно развивающимся направлением современной органической химии, что связано с прогрессом в методах их получения, их высокой и специфической реакционной способностью. В последние годы значительное место среди этих реакций занимает 1,3-диполярное циклоприсоединение нитроалкенов к различным 1,3-диполям, в частности к азометинидам.

Из литературы известно, что при обработке 1-R-замещенного изохинолиний бромида метилатом натрия образуется азометинилд, который в качестве 1,3-диполя вступает в реакцию циклоприсоединения с 1-нитро-2-фенилэтенем с образованием 1-нитро-2-фенил-3-R-2,3-дигидробензо[g]индолизина с низким выходом [1].



С целью введения в данный тип реакции новых диполярофилов нами изучено взаимодействие 1-нитро-2-фенил-1-цианоэтена **1** с N-(фенацил)- **2** или N-(ацил) **3** изохинолиний бромидами.

Установлено, что реакция завершается образованием 2,3-дигидропирроло[2,1-a]изохинолин-1-нитро-1-(10*b* H) карбонитрилов **4,5**. Присутствие бензольного или ацильного

фрагментов в соединениях **4,5** позволило осуществить их взаимодействие с гидразином. Показано, что данный процесс протекает в мягких условиях и приводит к получению соответствующих триазино[5,4,3-*cd*]индолизинов **6,7**. Возможно предположить, что данная реакция протекает через промежуточное образование гидразонов **A**, которые спонтанно в условиях реакции превращаются в целевые индолизины **6,7**. Индолизины можно рассматривать в качестве перспективных аддуктов для изучения процессов их функционализации, например, по триазиновому кольцу. Структура полученных соединений **4-7** установлена данными ИК и ЯМР¹H спектроскопии, состав данными элементного анализа.

Литература

1. Бараньски А., Келарев В.И. ХГС, 1990. 4, 441.

Изомеризация углеводородов прямогонной бензиновой фракции на Zr-содержащих цеолитах

Е.В. Уржумова, Л.М. Величкина, А.В. Восмериков

Институт химии нефти СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, 4

E-mail: dmps@ipc.tsc.ru

Высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 являются эффективными катализаторами процесса получения высокооктановых бензинов из различного углеводородного сырья. Введение металлов в процессе синтеза в цеолитную матрицу позволяет получить бифункциональные катализаторы. С участием кислотных центров самого цеолита протекают реакции крекинга, изомеризации и ароматизации исходных молекул углеводородов, а катионы модифицирующих металлов способствуют интенсификации реакций отрыва и переноса протонов водорода.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния добавки оксида циркония на изомеризующую активность цеолита в процессе превращения прямогонной бензиновой фракции нефти.

Высококремнеземные цеолиты синтезировали гидротермальным способом из щелочных алюмокремнегелей, концентрация модифицирующей добавки (ZrO₂) в цеолите составляла 2.0, 3.0 и 4.0 мас.%. Для исследований полученные порошкообразные цеолитные образцы прессовали в таблетки, измельчали и отбирали фракцию 1-2 мм.

Кислотные свойства полученных цеолитных катализаторов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака, позволяющим определить силу и концентрацию кислотных центров.

Термокаталитическое превращение прямогонной бензиновой фракции нефти проводили на установке проточного типа при атмосферном давлении, объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹, температура реакции варьировалась от 300 до 380°C. Исходное сырье имело следующий состав (мас.%): арены – 9.4; изоалканы – 25.4; циклоалканы – 33.9; n-алканы – 31.3; октановое число прямогонного бензина составляло 64 пункта. Продукты реакции анализировали газохроматографическим методом. Полученные данные представлены в табл. 1.

В бензинах, полученных на немодифицированном цеолите, содержится наименьшее количество алканов изостроения. На цеолитах, модифицированных цирконием, наблюдается интенсификация реакции изомеризации, приводящая к увеличению концентрации изоалканов в продуктах превращения прямогонной бензиновой фракции. При этом температура процесса не оказывает существенного влияния на выход изоалканов, образующихся на Zr-содержащих цеолитах. Наибольшее их количество содержится в высокооктановых бензинах, полученных на цеолите с добавкой 2.0 % ZrO₂. Бензины,

полученные на этой каталитической системе, удовлетворяют экологическим требованиям по содержанию ароматических углеводородов (не более 35 %) и имеют высокие октановые характеристики.

Табл. 1. Влияние содержания промотирующей добавки в цеолите и температуры процесса на состав бензинов, полученных при превращении прямогонной бензиновой фракции нефти ($V = 2 \text{ ч}^{-1}$).

Концентрация ZrO_2 в цеолите, мас. %	Продукты, %	Температура процесса, °C		
		300	340	380
–	Алканы C_3-C_4	3.4	2.9	1.0
	Алкены C_3-C_4	0.4	0.3	0.1
	Н-алканы C_{5+}	7.4	4.8	3.8
	Изоалканы C_{5+}	29.7	22.0	18.5
	Алкены C_{5+}	4.8	3.0	1.9
	Циклоалканы C_{5+}	5.9	5.6	4.6
	Арены	48.5	61.4	70.1
	Октановое число Выход катализата, %	91 80	97 73	100 54
2.0	Алканы C_3-C_4	0.5	6.2	4.4
	Алкены C_3-C_4	0.3	0.4	0.4
	Н-алканы C_{5+}	7.7	6.8	5.7
	Изоалканы C_{5+}	37.7	38.2	36.6
	Алкены C_{5+}	2.6	2.2	2.1
	Циклоалканы C_{5+}	9.3	7.3	6.6
	Арены	33.9	38.9	44.1
	Октановое число Выход катализата, %	86 89	88 80	91 71
3.0	Алканы C_3-C_4	7.1	10.4	10.7
	Алкены C_3-C_4	0.6	0.6	0.2
	Н-алканы C_{5+}	11.3	9.4	5.0
	Изоалканы C_{5+}	38.0	35.7	30.1
	Алкены C_{5+}	2.0	1.6	0.8
	Циклоалканы C_{5+}	11.0	9.9	6.5
	Арены	30.1	32.3	46.7
	Октановое число Выход катализата, %	82 82	86 79	93 56
4.0	Алканы C_3-C_4	7.9	5.0	5.6
	Алкены C_3-C_4	0.3	0.3	0.5
	Н-алканы C_{5+}	7.5	7.5	6.9
	Изоалканы C_{5+}	36.2	36.2	35.0
	Алкены C_{5+}	2.7	2.8	2.0
	Циклоалканы C_{5+}	7.7	7.0	7.3
	Арены	36.2	41.1	42.7
	Октановое число Выход катализата, %	86 95	88 80	89 70

Таким образом, Zr-содержащие цеолиты являются перспективными катализаторами для получения высокооктановых бензинов с нормированным содержанием ароматических углеводородов из прямогонных бензиновых фракций нефти.

Новая технология получения высших жирных спиртов окислением нормальных углеводов фракции C₁₀-C₁₃ водным раствором пероксида водорода на силикалите титана (TS-1)

С.М. Данов, А.В. Лунин, А.Е. Федосов*

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева Дзержинский политехнический институт (филиал), 606026, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49

*E-mail: fedosov_alex@rambler.ru

Основными промышленными способами получения высших жирных спиртов являются гидроформилирование высших алкенов с получением альдегидов и их последующим восстановлением; алюмоорганический синтез; каталитическое гидрирование высших жирных кислот и их эфиров.

Из анализа литературных данных можно сделать вывод о том, что действующие технологии имеют ряд существенных недостатков: многостадийность; высокие энергетические затраты; большое количество отходов.

Жесткие требования экономического и экологического характера диктуют настоятельную необходимость создания новых технологий получения высших жирных спиртов, которые могли бы заменить существующие процессы, приводящие к образованию большого количества отходов, а также устранить или значительно уменьшить их недостатки.

Наибольший интерес в данной области представляют способы, основанные на использовании экологически чистого окислителя - пероксида водорода. Кроме того, особый интерес в качестве катализатора процесса синтеза высших жирных спиртов представляет силикалит титана (TS-1). С точки зрения исходного углеводородного сырья наиболее перспективным является использование широкой углеводородной фракции C₁₀-C₁₃ и по возможности реализация одностадийного процесса получения жирных спиртов.

Нами были изучены основные закономерности синтеза жирных спиртов с использованием фракции нормальных углеводов C₁₀-C₁₃ и водных растворов пероксида водорода на катализаторе силикалите титана (TS-1). Было показано, что основными продуктами жидкофазного окисления являются соответствующие вторичные спирты и кетоны. Высокие показатели процесса достигаются при проведении синтеза в среде органического растворителя - метанола, температуре - 60°C и небольшом мольном избытке углеводорода (1.1-1.5).

На основании полученных данных нами была разработана технологическая схема получения высших жирных спиртов жидкофазным окислением фракции нормальных углеводов C₁₀-C₁₃ водным раствором пероксида водорода в среде метанола на гетерогенном катализаторе - силикалита титана (рис. 1).

Углеводородная фракция, растворитель и пероксид водорода поступают в смеситель С. Объединенный поток подается в теплообменник, где подогревается до 60°C и поступает в реактор синтеза Р1. Реакционная масса, содержащая высшие жирные спирты и кетоны, непрореагировавшую углеводородную фракцию C₁₀-C₁₃, метанол и воду насосом Н2 подается в ректификационную колонну КР1. В дистилляте колонны КР1 выделяется растворитель-метанол, который возвращается на стадию синтеза. Колонна КР1 работает под атмосферным давлением. Из куба колонны КР1 освобожденная от метанола реакционная масса поступает в фазоразделитель Ф1, где происходит разделение смеси на две фазы. В нижней части фазоразделителя Ф1 отбирается содержащая метанол водная фаза, которая направляется в ректификационную колонну КР2. В дистилляте колонны КР2 выделяется метанол, который также направляется на стадию синтеза. Из куба колонны КР2 отводится вода. Колонна КР2 работает под атмосферным давлением. В верхней части фазоразделителя Ф1 отбирается органическая фаза, представляющая собой смесь высших жирных спиртов и

Степень протекания процесса спекания оценивали по изменению объемной массы образцов, пользуясь методикой В.М. Гропянова [2]. Изотермы спекания обрабатывали в координатах уравнения:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{\infty}} + \frac{1}{C_{\infty} \cdot K_T \cdot \tau},$$

где C – степень уплотнения в момент времени τ ($C = (\rho_{\tau} - \rho_0) / (\rho_{\text{ист}} - \rho_0)$), где $(\rho_{\tau}, \rho_0, \rho_{\text{ист}} -$ плотность в момент времени τ , начальная и истинная плотность соответственно);

C_{∞} - степень уплотнения, максимально возможная в данных условиях;

K_T – эффективная константа скорости спекания; τ - время.

Эффективную энергию активации процесса спекания рассчитывали по уравнению Аррениуса.

Кинетические параметры представлены в табл. 1.

Табл. 1. Кинетические параметры процесса спекания оксида кадмия.

Константа скорости спекания $K_T \cdot 10^4, \text{с}^{-1}$, для порошка		Предельно достижимая степень уплотнения C_{∞} для порошка		Эффективная энергия активации процесса спекания, кДж/моль	
без обработки	после истирания	без обработки	после истирания	без обработки	после истирания
2,18±0,03	3,26±0,04	0,79	0,51	307±12	110±9

Проведение истирающей обработки приводит к ускорению процесса спекания и снижению эффективной энергии активации данного процесса в $\sim 2,8$ раза. Во время механохимической обработки происходят изменения кристаллической структуры и энергетического состояния поверхностных слоев частиц. В структуре оксида кадмия ионы O^{2-} образуют плотнейшую кубическую упаковку, а катионы размещаются в октаэдрических пустотах. Проведение высокотемпературной обработки данного вещества приводит к его восстановлению с образованием «субоксида» Cd_2O :



При этом происходит образование в O – подрешетке пустот, которые вместе с тем не приводят к изменению кристаллической структуры оксида [3]. Можно предположить, что механическое воздействие интенсифицирует выделение кислорода и приводит к понижению предельно достижимой степени уплотнения, тогда как увеличения числа анионных вакансий увеличивает скорость диффузионных процессов, необходимых для спекания.

Литература

1. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В. Регулирование спекаемости оксида магния механохимическим поверхностным модифицированием поликристаллитов. – Перспективные материалы, Спец. выпуск (6), Ч.2. – 2008, С.70-73.
2. Гропянов В.М., Абакумов В.Г. О спекании материала в неизотермических условиях // Огнеупоры. – 1970. - № 10. – С. 48-51.
3. Реми Г. Курс неорганической химии, Т.1.- М.: Мир, 1972.-824с.

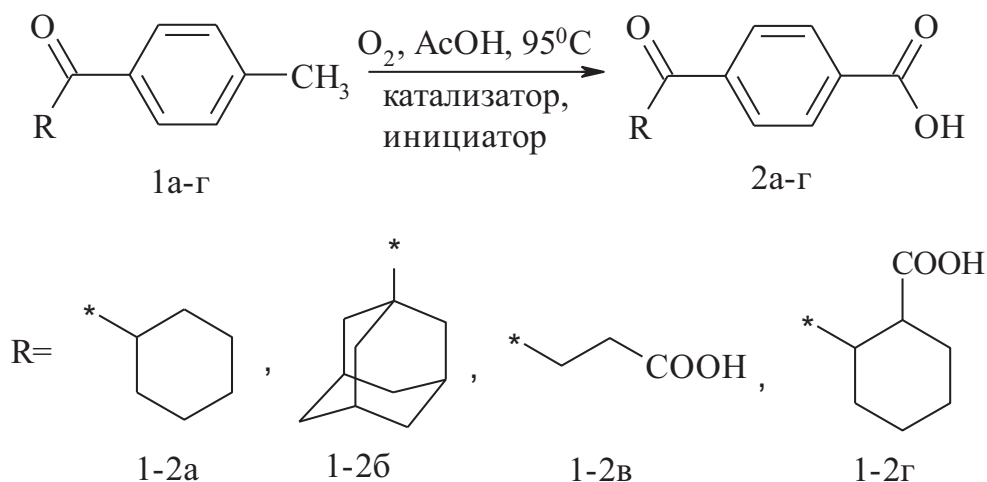
Жидкофазное каталитическое окисление *n*-ацилзамещенных толуолов кислородом

Е.Е. Фролова*, С.В. Красников, Т.А. Обухова, А.А. Иванов

Ярославский государственный технический университет, 150023, г. Ярославль, Московский пр., 88

*E-mail: frolovaee@ystu.ru

Ацилзамещенные ароматические карбоновые кислоты являются перспективными полупродуктами органического синтеза при получении потенциально биологически активных соединений. К реакциям, с помощью которых возможно получение указанных соединений, относится селективное окисление в присутствии ионов металлов переменной валентности. В литературе есть данные по окислению *n*-метилацетофенона до *n*-ацетилбензойной кислоты в присутствии кобальт-бромидного катализатора. Данные об окислении других *n*-ацилзамещенных толуолов в указанной системе практически отсутствуют. В настоящей работе проведено исследование реакции селективного окисления метильной группы в *n*-ацилзамещенных толуолах, а также изучено влияние состава катализатора на селективность и выход продуктов реакции.



На модели 4-толилциклогексилкетона (**1а**) показано, что при использовании кобальт-бромидного катализатора наблюдается наибольшая селективность реакции, а выход основного продукта составляет до 80 %. Разработаны методики синтеза и выделения индивидуальных продуктов жидкофазного окисления *n*-ацилзамещенных толуолов. Строение синтезированных соединений доказано с помощью методов ИК и ¹H ЯМР спектроскопии.

Синтез и свойства 5-трифторметилтиазоло[3,2-*a*] пиримидиниевых систем

Т.В. Фролова, Д.Г. Ким

Южно-Уральский государственный университет, 454080, г. Челябинск, пр. им. Ленина, 76

E-mail: chemitash@mail.ru

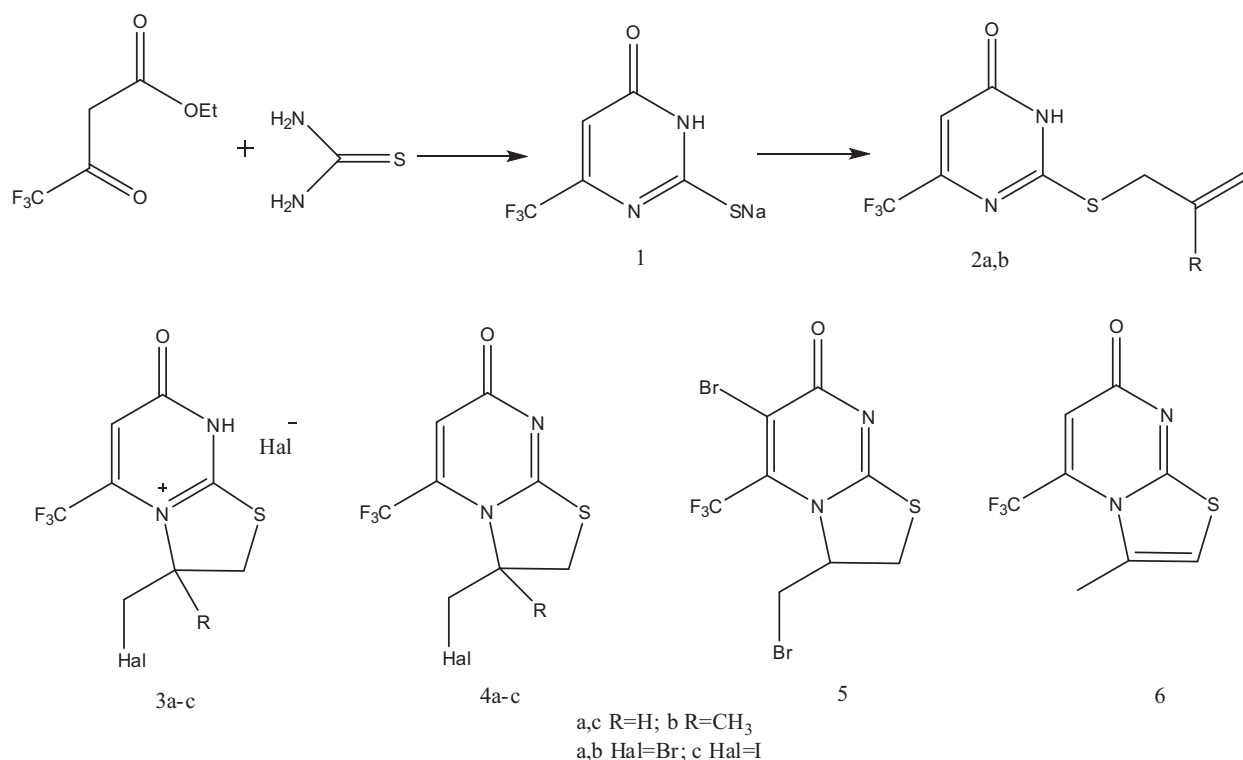
В настоящей работе нами впервые взаимодействием натриевой соли 6-трифторметил-2-тиоурацила (**1**) с бромистым аллилом и хлористым металлilом синтезированы 2-аллилтио-6-трифторметил-4(3*H*)-пиримидинон (**2а**) и 2-металлилтио-6-трифторметил-4(3*H*)-

пиримидинон (2b). Исходное соединение 1 получено взаимодействием этил-4,4,4-трифторацетата с тиомочевинной в присутствии этилата натрия [1].

Ранее [2] было показано, что при взаимодействии 2-аллилтио-6-метил-4(3*H*)-пиримидинонов с иодом реакция протекает с образованием трииодидов 3-иодметил-2,3-дигидротиазоло[3,2-*a*]пиримидиниевых систем.

Нами установлено, что при проведении реакции соединений 2а и 2b с бромом в хлороформе и уксусной кислоте происходит бромциклизация с участием атома азота N-1 с образованием бромидов 3-бромметил-5-трифторметил-7-оксо-2*H*,3*H*,7*H*,8*H*-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидиния (3а) и 3-бромметил-3-метил-5-трифторметил-7-оксо-2*H*,3*H*,7*H*,8*H*-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидиния (3b). Реакции соединений 2а с иодом протекает сложнее по сравнению с реакцией бромирования. Продукт иодциклизации, 3-иодметил-5-трифторметил-7-оксо-2*H*,3*H*,7*H*,-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидиния (3с) был получен лишь при взаимодействии гидробромида соединения 2а с иодом в хлороформе. Структуры синтезированных галогенидов доказаны с помощью ЯМР ¹H и инфракрасной спектроскопии. Структура соединения 3с доказана с помощью рентгеноструктурного анализа.

Для доказательства структур бромидов 3а и 3b нами осуществлено их дегидробромирование ацетатом натрия. Известно, что в тиазоло[3,2-*a*]пиримидинонах колебания карбонильной группы для *орто*-хиноидных структур лежат в области 1665-1700 см⁻¹, а для *пара*-хиноидных – в области 1630-1660 см⁻¹. Полоса поглощения карбонильной группы в ИК-спектре соединений 3а и 3b находится в области 1710 см⁻¹. Отщепление бромоводорода приводит к образованию 3-бромметил-5-трифторметил-7-оксо-2*H*,3*H*,7*H*-[1,3]тиазоло [3,2-*a*]пиримидинона (4а) и 3-бромметил-3-метил-5-трифторметил-7-оксо-2*H*,3*H*,7*H*-[1,3]тиазоло[3,2-*a*]пиримидинона (4b), в ИК-спектрах которых полоса поглощения карбонильной группы находится при 1650 см⁻¹, что подтверждает образование *пара*-хиноидных структур.



С помощью тонкослойной хроматографии и инфракрасной спектроскопии нами установлено, что взаимодействие соединения 4b с бромоводородом приводит к образованию исходного бромида 3b.

Ранее [3] нами было установлено, что бромирование 2-аллилтио-6-метил-4(3*H*)пиримидинона приводит не только к продукту галогенциклизации, но происходит бромирование по пиримидиновому кольцу в положение 5 с образованием смеси продуктов. На хроматограмме соединения 4а имеется только один пик с соответствующей молекулярной массой. Дальнейшее бромирование соединения 4а, как показали результаты

хромато-масс-спектрометрии, инфракрасной спектроскопии и тонкослойной хроматографии, в пиримидиновое кольцо не происходит.

Изучено взаимодействие соединения 4а с иодидом натрия в ацетоне и установлено, что происходит замена атома брома на иод с образованием иодида 4с. Следует отметить, что на хроматограмме полученного продукта имеется смесь трех веществ: исходного бромиды (4а), иода (4с) и продукта отщепления галогенводорода 3-метил-5-трифторметил-7Н-[1,3]тиазоло[3,2-а]пиримидинона (6).

Литература

1. Miller W. H., Alice M. // Contribution from the Chemotherapy Division. 1948. Feb. С. 500-502.
2. Ким Д.Г., Шмыгарев В.И. // ХГС. 1995. С.211-213.
3. Тюрина Т.В., Ким Д.Г. // Тез. Докл. XI Всероссийской конференции «Карбонильные соединения в синтезе гетероциклов». Саратов. 2008. С. 279.

Определение коэффициента температуропроводности исследуемой жидкости

А.С. Хисматуллин*, Э.В. Мухаметзянов

Уфимский государственный авиационный технический университет, филиал в г. Стерлитамак,
453100, Республика Башкортостан, г. Стерлитамак, ул. Химиков, 21

*E-mail: hism5az@rambler.ru

Одним из важных факторов эффективности химических реакций является скорость их протекания, которая, в большинстве случаев, зависит от интенсивности обмена между компонентами, в частности, от коэффициента теплопроводности. Скорость процессов переноса вещества, а, значит, и скорость протекания химических реакций, можно увеличить при помощи «барботажа» - движения через жидкость пузырьков газа. В этом случае, наряду с диффузионным механизмом переноса, возникает механизм трансцилляторного переноса, интенсивность которого определяется коэффициентом трансцилляторного переноса. Экспериментально установлено, что при воздействии акустических полей в сложных средах (в том числе в среде с газовыми пузырьками) возрастают значения коэффициентов переноса, однако теория этого явления не разработана.

Задача исследования: исследование зависимости коэффициента температуропроводности пузырьковой жидкости от радиуса подвижных воздушных пузырьков и частоты акустического воздействия с помощью экспериментальной установки, позволяющей осуществлять контроль и обработку измерений с помощью IBM PC.

На основе проведенных исследований явлений переноса в жидкости со всплывающими газовыми пузырьками могут быть разработаны промышленные установки с регулируемыми коэффициентами диффузии и теплопроводности, а так же оптимальные режимы работы этих установок с изменяемыми скоростями протекания химических реакций. В основу прибора положено специализированное оборудование ADAM 4018+-В и программное обеспечение.

Для поддержания постоянной температуры используется реле, которое включает и выключает питание нагревателя при достижении заданных пределов температур. Регулировка реле, контроль производится при помощи компьютера программой *GetEditText.exe*, которая при помощи порта LPT подключает и отключает питание нагревателя. Для записи результатов измерений была написана программа *Main.exe*. Она сохраняла получаемые данные в файл. Так же программа посылала сигналы реле-регулятору температуры.

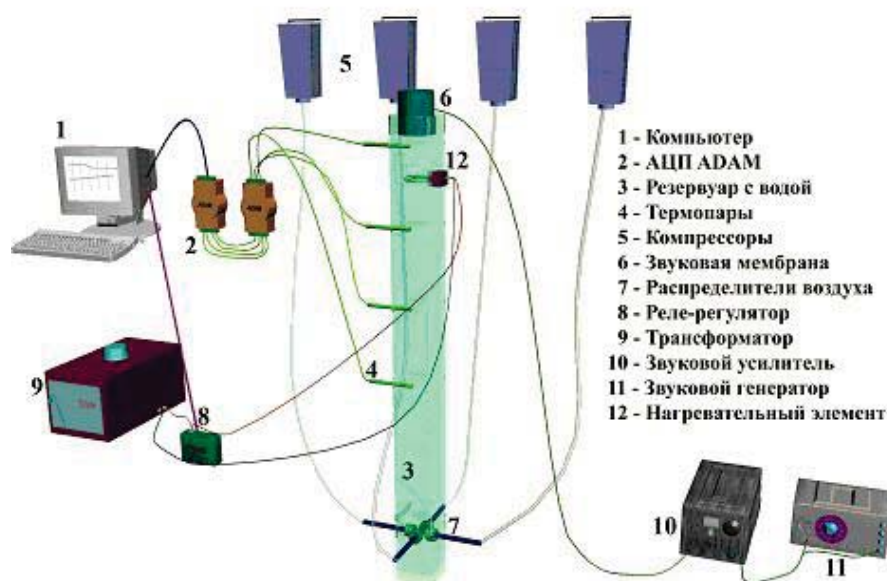


Рис.1. Схема экспериментальной установки

Для нахождения коэффициента температуропроводности была создана программа *Templo.exe*. Установлено, что в резервуаре с исследуемой жидкостью температура изменяется по закону:

$$T(x, y, z, t) = 16 \left[\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{\sin(\chi_n d/2) \sin(\mu_m b/2) \cos(\chi_n x) \cos(\mu_m y)}{\chi_n d + \sin(\chi_n d) \mu_m b + \sin(\mu_m b)} \times \right. \\ \left. \times \frac{\left[\frac{\text{sh}(\sqrt{\chi_n^2 + \mu_m^2} \cdot (-z))}{\text{sh}(\sqrt{\chi_n^2 + \mu_m^2} \cdot l)} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\pi k \sin(\frac{\pi k}{l} z) \exp(-a(\chi_n^2 + \mu_m^2 + \pi^2 k^2) t)}{(\chi_n^2 + \mu_m^2) l^2 + \pi^2 k^2} \right] \cdot (T_H - T_0)}{T_0} \right]$$

где уравнения для определения χ_n и μ_m имеют вид

$$\chi_n \sin(\chi_n d/2) + h \cos(\chi_n d/2) = 0, \quad h \cos(\mu_m b/2) - \mu_m \sin(\mu_m b/2) = 0,$$

здесь T – температура возле термопары, t – время, T_0 – температура нагревателя, z – расстояние до нагревателя, a – коэффициент температуропроводности.

Данное уравнение решается программой *Templo.exe*, которая находит a и h . Затем программа строит графики полученных теоретических и экспериментальных зависимостей.

В результате проведенных экспериментов обнаружено, что «псевдокипящая» жидкость обладает большей температуропроводностью. Выяснено, что при акустическом воздействии на жидкость с пузырьками коэффициент температуропроводности больше по сравнению со значениями, полученными в экспериментах без звуковых волн. Максимальный коэффициент температуропроводности наблюдался при частоте внешнего акустического воздействия равной частоте колебаний пульсирующего пузырька. Таким образом, воздействием на жидкость пузырьков и акустики можно увеличить нагрев жидкости во многих физических процессах, что, несомненно, несет большую ценность данному исследованию.

Разработка технологии получения бензилметилкетона в промышленном объеме

М.В. Царев*, Д.А. Кочеев

ЗАО «Донау Лаб», 123022, г. Москва, Звенигородское шоссе, 5

*E-mail: mtsarev@rol.ru

Бензилметилкетон (БМК) является химическим соединением, достаточно широко применяемым в тонком органическом синтезе, а также используемым в качестве пластификатора полимерных композиций и лакокрасочных материалов. Потребность соответствующих потребителей в данном продукте непрерывно возрастает. Цель данной работы заключалась в проведении теоретического и экспериментального анализа различных вариантов получения БМК по разным технологическим схемам с последующей оценкой практической возможности промышленной реализации каждой из этих схем с учетом экономических и экологических аспектов масштабного производства, а также необходимости соблюдения требований техники безопасности и охраны труда. В качестве возможных вариантов рассматривались гидролиз α -ацетоуксусного эфира, взаимодействие бензола и хлорацетона в присутствии хлористого алюминия, термическое разложение кальциевых и бариевых солей органических кислот, гомогенные и гетерогенные каталитические реакции фенилуксусной кислоты с соответствующим кетеном, уксусным ангидридом или уксусной кислотой, синтез БМК из цианистого бензила и ряд других. Критериями сравнения различных схем являлись доступность исходных реагентов, практический выход БМК, сложность его очистки до заданной степени чистоты, количество и состав промышленных отходов, сложность аппаратурного оформления процесса и, как следствие, экономическая эффективность промышленного производства.

По итогам всестороннего анализа различных вариантов получения целевого продукта была определена потенциально наиболее эффективная схема синтеза БМК в условиях промышленного производства, которая впоследствии была отработана на лабораторных макетах, и, после введения ряда новшеств, показала возможность ее масштабирования до заданной производительности. В соответствии с результатами лабораторных экспериментов выбранная схема обеспечивает получение БМК с выходом не менее 32 % и чистотой ~95 % по основному веществу. Выполненные технологические и экономические расчеты показали высокую эффективность широкомасштабного производства, которое может быть организовано в соответствии с данной схемой. Разработан бизнес-план практической реализации данного проекта, составлен технологический регламент получения БМК с производительностью, покрывающей потребности потенциальных потребителей, при условии соблюдения всех требований, предъявляемых к промышленному производству.

Хлорирование метилового эфира 2-бифенилкарбоновой кислоты при ультрафиолетовом облучении

М.С. Черкалин*, С.С. Рожков, К.Л. Овчинников

Ярославский государственный технический университет, 150023, Ярославль, Московский просп., 88

*E-mail: cherkalinms@ystu.ru

При изучении нитрования карбоновых кислот и их производных для некоторых из них было обнаружено повышенное содержание *орто*-изомера в продуктах реакции. Данный факт был объяснен следующим образом. Атакующая частица – катион нитрония координируется с функциональной группой заместителя и уже этот комплекс нитрует ароматическое кольцо. Геометрически доступным является *орто*-положение кольца, поэтому содержание *орто*-

изомера в продуктах нитрования повышается. Это явление изучалось научной группой профессора Стразолини, и было ими названо эффектом сопровождения.

Нами было обнаружено, что гораздо сильнее этот эффект проявляется при нитровании 2-бифенилкарбоновой кислоты или ее производных (в некоторых случаях *орто/пара*-соотношение достигало 15-ти). Среди других реакций электрофильного замещения эффект сопровождения проявился при хлорировании с использованием сульфурилхлорида. В этом случае *орто/пара*-соотношение для метилового эфира 2-бифенилкарбоновой кислоты составило 2,3 против 0,63 для метилового эфира 4-бифенилкарбоновой кислоты.

Однако, сульфурилхлорид, как и молекулярные галогены, способен к гомолитической диссоциации связи S-Cl. Для оценки возможности хлорирования бифенилкарбоновых кислот сульфурилхлоридом по радикальному механизму нами была предпринята попытка проведения реакции при ультрафиолетовом облучении. Аналогичными агентами, галогенирующими по радикальному механизму, являются N-хлорсукцинимид и N-бромсукцинимид. Поэтому наряду с сульфурилхлоридом мы также использовали N-хлорсукцинимид.

Реакции проводились в растворе хлороформа и ацетонитрила в кварцевой колбе, для облучения использовалась ртутная кварцевая лампа высокого давления ДРТ-700-2 (мощность 700 Вт). Смена растворителя в данном случае не оказывает практически никакого влияния на региоселективность реакции.

При использовании сульфурилхлорида для хлорирования метилового эфира 2-бифенилкарбоновой кислоты мы получили *орто:мета:пара*-соотношение 2 : 1,5 : 96,5, а N-хлорсукцинимид – 0,1 : < 0,1 : > 99,8. Столь высокого содержания *пара*-изомера для хлорирования замещенных бифенилов ранее не отмечалось.

Разработка катализатора для синтеза углеродных нанотрубок из бутадиена-1,3

А.С. Чичкань^{*}, В.В. Чесноков

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5
Новосибирский государственный технический университет, 630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

*E-mail: AlexCsh@yandex.ru

Попутный нефтяной газ (ПНГ) представляет собой смесь газов, выделяющихся из нефтяных скважин и пластовой нефти при её сепарации. Это побочный продукт нефтедобычи, который обычно сжигается на факелах. Продукты сжигания попутного нефтяного газа загрязняют окружающую среду, наносят значительный урон экологии и несут потенциальную угрозу здоровью человека. Поэтому в настоящее время проблема утилизации попутных нефтяных газов является актуальной.

Существует два направления утилизации попутного нефтяного газа: энергетическое, т.е. использование в качестве топлива в энергетике для получения дешевой электрической и тепловой энергии, и нефтехимическое, т.к. ПНГ – это ценный источник сырья для производства ряда химических продуктов. Разновидностью второго направления может являться синтез углеродных нанотрубок из ПНГ. В последние годы к этому процессу проявляется всё больший интерес, т.к. углеродные нанотрубки, как материал, имеют уникальные механические и электрические свойства, и их применение разнообразно и перспективно.

Известно, что наибольшей каталитической активностью в процессах образований углеродных наноструктур среди индивидуальных металлов обладают железо, кобальт и никель. Хорошие результаты были получены при использовании каталитических систем, содержащих металлы подгруппы железа, модифицированные молибденом.

Цель настоящей работы – разработка высокопроцентного железосодержащего катализатора, модифицированного молибденом, для синтеза углеродных нанотрубок. Для

выполнения данной работы были синтезированы $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторы с различным процентным содержанием молибдена и исследованы в реакции разложения бутадиена-1,3.

Исследования 55 % $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора в реакции образования углеродных нанотрубок из бутадиена-1,3 показали увеличение массы образца более чем в 20 раз. Электронная микроскопия показала, что на катализаторе растут углеродные нанотрубки довольно неоднородные по диаметру (5...30 нм).

Модифицирование алюможелезного катализатора молибденом приводит к существенному изменению его каталитических свойств в реакции разложения углеводородов с образованием углеродных нанотрубок. Выход углеродных нанотрубок, образующихся на $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе, проходит через максимум при увеличении содержания молибдена в алюможелезном катализаторе. Увеличение выхода углеродных нанотрубок при добавлении небольших количеств (до 6,5 мас.%) оксида молибдена происходит за счет образования высокодисперсных Fe-Mo сплавных частиц. При дальнейшем увеличении содержания молибдена выход углеродных нанотрубок падает, так как Fe-Mo сплав сильно обогащается молибденом, который не активен в рассматриваемом процессе. Оптимальный интервал температур для получения углеродных нанотрубок из бутадиена-1,3, разбавленного водородом, на 6,5 % $\text{MoO}_3\text{-55 % Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе является $T = 700\text{-}725^\circ\text{C}$.

Таким образом, разработан высокопроцентный Fe-Mo- Al_2O_3 катализатор, который позволяет получать из бутадиена-1,3, разбавленного водородом в мольном соотношении $\text{C}_4\text{H}_6\text{:H}_2=1\text{:}20$, в области оптимальных температур 130 г углеродных нанотрубок с 1 г катализатора.

Учет некоторых коллоидно-химических закономерностей при разработке косметических кремов

Н.Н. Чудинова*, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 125047, Москва, Миусская пл., 9,
Кафедра технологии химико-фармацевтических и косметических средств (ТХФ и КС)*

*E-mail: n.chudinova@gmail.com

Технология косметической продукции постоянно развивается, несмотря на то, что на рынке представлен достаточно широкий ассортимент косметических средств. Высокие потребительские характеристики обусловлены как использованием новых компонентов, так и улучшением технологии производства. Наибольшее распространение среди косметических форм получили эмульсии благодаря своей способности прекрасно распределяться по коже и волосам, быстро впитываться и осуществлять доставку активных компонентов. С точки зрения коллоидной химии эмульсия представляет собой типичную лиофобную систему, стабильность которой определяется множеством факторов, которые, в основном, являются секретом фирмы-производителя. Несмотря на то, что некоторая информация все же представлена в рекламных проспектах, научно-обоснованные данные, касающиеся оптимизации состава композиций, немногочисленны и отрывочны.

В данной работе показана взаимосвязь между основными коллоидно-химическими характеристиками исходных компонентов косметических кремов и свойствами конечной композиции. В качестве стабилизаторов косметической эмульсии были выбраны масло- и водорастворимые поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Оценка поверхностной активности и адсорбционной способности на межфазной границе вода-масло для индивидуальных водорастворимых ПАВ показывает, что более эффективное снижение межфазного натяжения наблюдается в системах стабилизированных неионогенным ПАВ.

Повышение агрегативной устойчивости современных косметических эмульсий достигается комбинированием ПАВ. Анализ смеси ионного и неионного ПАВ в

соотношении 5:1 подтверждает существенное снижение межфазного натяжения и позволяет говорить о явлении синергизма, который может быть обусловлен образованием энергетически выгодных структур, что повышает эффективность стабилизирующего действия.

Размер капель эмульсии, стабилизированной только одним ионным ПАВ, свидетельствует о не высокой агрегативной устойчивости системы и о необходимости дополнительного стабилизатора. Введение в систему неионного ПАВ приводит к снижению степени полидисперсности с 14 до 8, и позволяет получить агрегативно устойчивые эмульсии с узким распределением капель по размерам.

Повышение потребительских свойств полученных низковязких эмульсионных систем добиваются введением структурирующих ПАВ, что позволяет сохранять агрегативную устойчивость систем как минимум полгода.

Мониторинг содержания тяжелых металлов в почве и продукции растениеводства при использовании интенсивных агротехнологий на территории Краснодарского края

И.В. Шабанова*, Н.Г. Гайдукова, М.С. Долотова

Кубанский государственный аграрный университет, 350044, г. Краснодар, ул. Калинина, 13

*E-mail: Shabanova_I_V@mail.ru

Получение высоких урожаев сельскохозяйственных культур на почвах Краснодарского края возможно лишь при условии систематического применения минеральных и органических удобрений, что может привести к накоплению токсичных элементов в почве и выращиваемой продукции. Поэтому с 1991 года на территории опытного поля Кубанского государственного аграрного университета был заложен стационарный полевой опыт для агроэкологической оценки выращиваемой продукции растениеводства при интенсивном земледелии. Одним из важных показателей экологического качества продуктов питания является содержание в них тяжелых металлов, относящихся к первому классу опасности – Cd и Pb. Анализ содержания тяжелых металлов проводили в почвенных и растительных вытяжках атомно-абсорбционным методом. Почвенные вытяжки для определения содержания подвижных форм металлов готовили в ацетатно-аммонийном буфере (рН 4,8), а кислоторастворимых в азотной кислоте (1:1); растительные вытяжки зерна кукурузы, пшеницы и корнеплодов свеклы готовили в 5% HNO₃, предварительно растения озольяли в СВЧ-минерализаторе «Минотавр 2» [1].

Исследования проводили с 2006 по 2009 гг. в звене севооборота кукуруза - озимая пшеница сорта «Нота» - сахарная свекла - озимая пшеница сорта «Фортуна». Под кукурузу вносили 600 т/га навоза, ежегодно под все культуры – минеральные удобрения N₆₀P₄₅K₂₄₀. С удобрениями поступление тяжелых металлов в почву не превышало 0.3 % от валового содержания. Результаты исследований представлены в табл. 1.

Содержание подвижных и кислоторастворимых форм свинца в почве не превышает ПДК и практически не зависит от доз вносимых удобрений, однако в зерне кукурузы и пшеницы наблюдается содержание Pb выше ПДК, как на контроле, так и при внесении удобрений.

Накопления кадмия в почве выше ПДК не наблюдается, как для подвижных, так и для кислоторастворимых форм. При внесении удобрений в зерне кукурузы и пшеницы сорта Нота наблюдается содержание Cd выше ПДК. Содержание кислоторастворимых форм за исследуемый период практически не изменяется, а вот подвижность кадмия меняется практически в 2-2,5 раза. Накопление кадмия в зерен при внесении повышенных доз удобрений можно объяснить тем фактором, что большое количество органики позволяет активизировать рост вегетативной массы растения, и вместе с питательными веществами оно способно поглощать и подвижный кадмий.

Табл. 1. Содержание тяжелых металлов в почве и продукции растениеводства, мг/кг.

Культура	Почва				Продукция растениеводства	
	Кислотораств. формы		Подвижные формы			
	Контроль	Удобрения	Контроль	Удобрения	Контроль	Удобрения
Pb						
Кукуруза	15,7	15,6	0,67	1,15	0,34	0,11
Пшеница Нота	13,5	13,8	0,40	0,38	0,07	0,23
Сахарная свекла	21,6	19,7	0,67	1,02	0,13	0,67
Пшеница Фортуна	13,5	13,9	0,79	0,69	0,09	0,31
ПДК [2]	20		6,0		0,3	
Cd						
Кукуруза	0,206	0,199	0,06	0,08	0,07	0,14
Пшеница Нота	0,184	0,193	0,04	0,05	0,06	0,12
Сахарная свекла	0,201	0,198	0,08	0,07	0,24	0,13
Пшеница Фортуна	0,204	0,208	0,04	0,03	0,07	0,07
ПДК [2]	3,0		0,2		0,1-зерно 0,3- овощи	

Таким образом, при выращивании зерновых культур на территории Краснодарского края наблюдается накопление тяжелых металлов Pb и Cd в зерне выше ПДК, несмотря на допустимое по нормативам их содержание в почве. Это дает возможность предполагать атмосферный источник тяжелых металлов.

Литература

1. Сборник методик по определению тяжелых металлов в почвах, тепличных грунтах и продукции растениеводства / Под ред. М.М. Овчаренко, А.В. Кузнецов. М., 1998. С. 41-43
2. Медико-биологические требования № 5061-89 «Предельно допустимые концентрации тяжелых металлов в продовольственном сырье и пищевых продуктах для России».

Исследование кинетики превращения углеводов в процессе риформинга бензинов на Pt-Re катализаторах различных марок

Е.С. Шарова*, С.Е. Климова, Е.Н. Машкина

ГОУ ВПО Томский политехнический университет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30

*E-mail: sharova@sibmail.com

Процесс каталитического риформинга бензинов в настоящее время занимает центральное место при производстве высокооктановых автомобильных бензинов, кроме этого постоянно совершенствуется его технология, осуществляется поиск способов интенсификации уже действующих производственных установок. Использование того или иного катализатора также сказывается на эффективности производства.

Определяющим фактором эффективности процесса риформинга является стабильность и активность работы Pt-Re катализаторов. До настоящего времени этот фактор оценивается с применением лабораторных методов, которые являются длительными и трудоемкими. В тоже время они не учитывают углеводородный состав перерабатываемого сырья и влияние масштабного перехода от лабораторной установки к промышленной эксплуатации.

Метод математического моделирования в практике кинетического и технологического анализа процессов обеспечивает возможность оценки кинетических параметров различных контактов на основе разработанной нестационарной кинетической модели и прогнозирования показателей текущей и стационарной активности, избирательности и длительности межрегенерационного пробега в условиях промышленной эксплуатации с учетом компонентного состава сырья и реакционной способности углеводородов перерабатываемого сырья. Причем точность тестирования и получение достоверных результатов определяется решением сначала прямой кинетической задачей, т. е. нахождение концентраций веществ на основе кинетических данных и механизма протекающих реакций, а затем обратной кинетической задачей – последовательным определением кинетических параметров уравнений реакций по известным концентрациям продуктов реакций и механизму.

Разработка способа исследования катализаторов риформинга, позволяющего проводить изучение закономерностей превращения углеводородов на поверхности, особенностей их эксплуатации в различных условиях, проводится в три этапа.

1. Выделяются параметры катализатора, которые определяющим образом влияют на его работу.

2. Устанавливаются функциональные зависимости выходных параметров от входных.

3. Проводится исследование катализаторов – расчет показателей, определение свойств (особенностей), изучение эволюции (развития, изменения).

Таким образом, создается база данных по катализаторам процесса риформинга, которая на основе разработанного способа по тестированию каталитических контактов позволяет производить сравнение технических и экономических показателей эксплуатации катализаторов при абсолютно идентичных исходных данных. Это позволяет увеличить достоверность прогноза замены катализатора и выбрать оптимальный с экономической точки зрения Pt-Re каталитический контакт с учетом специфики состава перерабатываемого сырья и технологических особенностей проведения процесса.

Основными технико-экономическими критериями работы Pt-Re катализаторов риформинга являются октановое число (ОЧ) и выход продукта. Но ОЧ не может быть применено как критерий оценки качества, т.к. этот показатель устанавливается фиксированным и зависит от спроса на ту или иную марку автомобильного бензина на рынке. Следовательно, для оптимизации процесса и оценки его экономической эффективности необходимо максимально использовать потенциал катализатора для увеличения выхода продукта – основного калькулируемого параметра (Рис. 1).

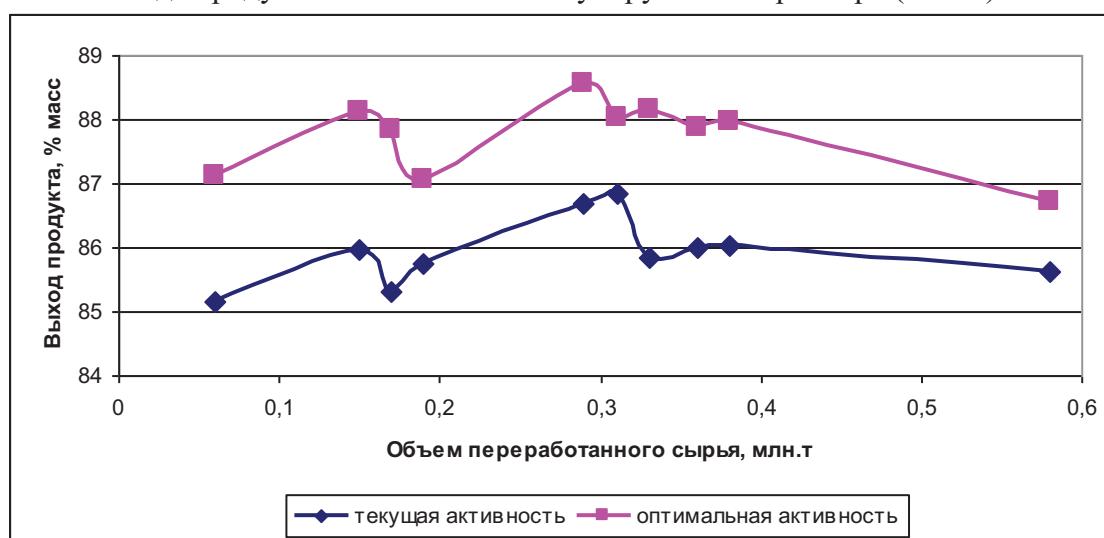


Рис. 1. Выход продукта при работе установки на текущей и оптимальной активности.

Мы видим, что выход продукта при работе установки на оптимальной активности выше. Кроме этого не следует также забывать о том, что каждый катализатор эффективен в определенных переделах, а использование компьютерной моделирующей системы позволит

работать на оптимальной активности, выбрать оптимальный каталитический контакт и повысить эффективность процесса, что принесет дополнительную выручку предприятию без значительных дополнительных затрат.

Количественная спектроскопия ЯМР в оптимизации органического синтеза

О.С. Ельцов¹, М.З. Шафиков¹, О.Ф. Шишлов²

¹ГОУ ВПО «Уральский Государственный Технический Университет — УПИ имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

²ОАО «Уралхимпласт», 622012, г.Нижний Тагил, Северное шоссе, 21

E-mail: komandante-che88@mail.ru

В связи с ожесточающимися с каждым годом экологическими нормами, а также в связи с жесткой конкуренцией на мировом рынке, предприятия озабочены в постоянном усовершенствовании технологического процесса преобразования сырья в готовую продукцию с минимальной экологической нагрузкой и финансовыми затратами. К таким видам производств относится, прежде всего, химическая промышленность. В химической отрасли, особенно в органическом синтезе, для получения максимального выхода целевого продукта химические реакции должны проводиться при строгом соблюдении физико-химических параметров прохождения основной реакции. Несоблюдение этих параметров, а также неточное их соблюдение увеличивает вероятность протекания побочных явлений или процессов в системе, что приводит к падению качества продукта, увеличению экологической нагрузки. К таким параметрам относятся концентрации исходных реагентов, давление, температура, скорость подачи реагентов и другие факторы.

Одним из способов оптимизации является постоянный мониторинг продуктов превращения и, прежде всего, качественный и количественный анализ их состава, позволяющий выявить насколько глубоко идут те или иные процессы, и принять меры путем варьирования параметров.

Одним из методов решения проблемы оптимизации является применение спектроскопии ЯМР в анализе продуктов. Спектроскопия ЯМР является мощным, современным инструментом установления структуры и количественного анализа органических веществ. Его преимущества очевидны: из спектров одного образца можно получить информацию о строении, количественных характеристиках вещества, а применение различных современных методик и импульсных последовательностей делают использование метода ЯМР оправданным экономически при сравнении значимости решаемых проблем и усилий и затрат на их разрешение.

Целью данного исследования был качественный и количественный анализ образцов карбамидо-формальдегидного концентрата (КФК 85) методом спектроскопии ЯМР для оптимизации производства карбамидоформальдегидных смол. Оптимизация проходила в связи с переходом предприятия с сырья предприятия ОАО «Тольяттиазот» (КФК-Т) на сырье предприятия «Уралхимпласт» (КФК-У).

На схеме 1 представлены некоторые возможные продукты конденсации мочевины и формальдегида. В том числе возможна и межмолекулярная дегидратация с образованием диэфирных связей, присоединение формальдегида по первичной или вторичной амидной группе.

Для установления качественно-количественного состава для обоих образцов (КФК) были записаны количественные спектры ЯМР ^1H и ^{13}C , сделаны соотношения сигналов, и путем измерения интегральных интенсивностей выполнены количественные расчеты. Непосредственно было установлено, что в КФК-Т более высокая степень осмоления, так как сигналы, соответствующие димерам и тримерам типа 1 и 2, в спектрах ЯМР ^{13}C КФК-Т были более интенсивными, чем в спектрах КФК-У. Также установлены следующие важные факты:

в образце КФК-Т меньше, чем в КФК-У гидроксиметилльных групп; тогда как в образце КФК-У больше амидных протонов, а сигналов диэфирных групп в спектре ЯМР ^1H КФК-У зарегистрировано не было. С помощью спектров ЯМР ^1H удалось подтвердить большее количество амидных протонов в образце КФК-У, а также наличие свободного метанола в обоих веществах.

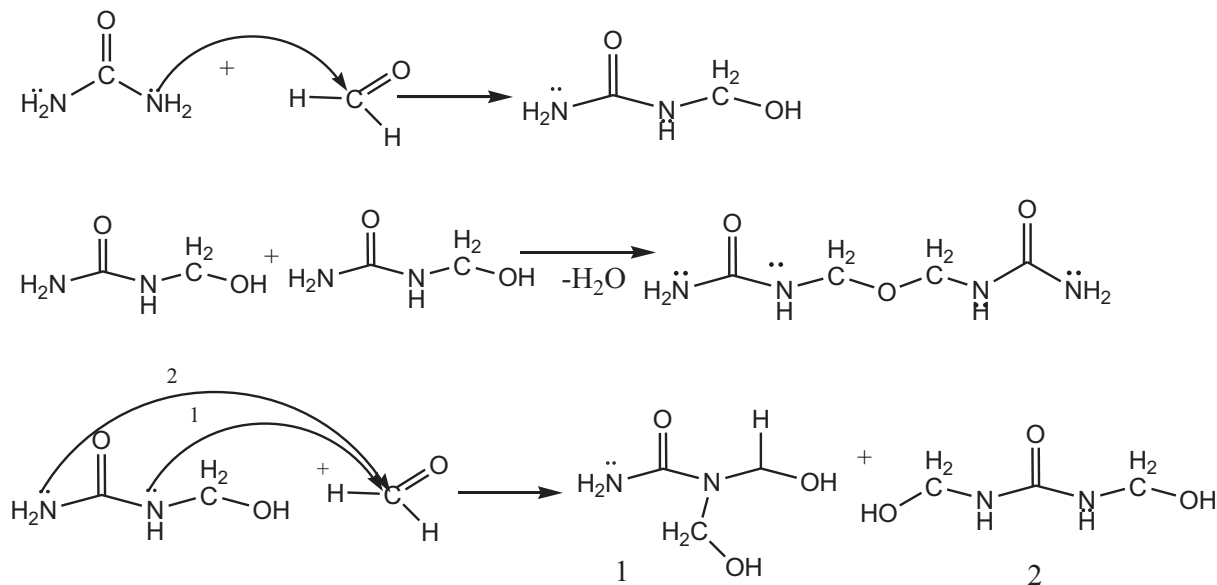


Схема 1. Получение КФК.

Исходя из представленных данных, переданных технологом, была произведена оптимизация процесса синтеза карбамидо-формальдегидных смол. Карбамидо-формальдегидный концентрат является основным сырьем для синтеза карбамидо-формальдегидных олигомеров и его состав значительно влияет на параметры технологии производства смол. Понимание строения КФК позволяет получать смолы с необходимыми характеристиками, важными для производителей таких материалов как ДСП, МДФ и другие.

Формирование обучающих выборок при спектрофотометрическом анализе многокомпонентных смесей с использованием хемометрических алгоритмов

А.С. Шелпакова, А.В. Фисенко

ГОУ ВПО Омский государственный университет им. Ф.М.Достоевского, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55а

E-mail: shelik85@mail.ru

Применение метода множественной линейной регрессии (МЛР) или метода проекции на латентные структуры (PLS) позволяет вести спектрофотометрический анализ смесей при наличии в спектрах небольших отклонений от аддитивности. В случае применения метода МЛР коэффициенты поглощения индивидуальных веществ следует вычислять, используя спектры смесей известного качественного и количественного состава - обучающую выборку, что делает данный вариант МЛР схожим с методом PLS [1]. Однако вопрос, как следует сформировать обучающую выборку, остается открытым. В некоторых работах, посвященных применению PLS, рекомендуется случайный отбор смесей в обучающую выборку, в других опираются на сходство спектров смесей обучающей выборки и спектров реальных проб. Для метода МЛР нет практически никаких рекомендаций по формированию такого рода выборки.

Целью настоящей работы было исследование принципов формирования обучающих выборок в хемометрических алгоритмах (МЛР и PLS) для спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей.

В качестве объектов анализа использовались модельные бинарные смеси папаверина (П) и дибазола (Д), а также 4-6-ти компонентные смеси витаминов группы В, в спектрах которых имелись участки с достоверными отклонениями от аддитивности. Содержание компонентов в модельных смесях меняли в заданном диапазоне, причем в некоторых смесях их концентрации отличались на порядок. Для каждой системы, содержащей N аналитов, было подготовлено не менее 20N смесей. Спектры смесей снимали на спектрофотометре СФ-2000 в диапазоне от 200 до 300 нм с шагом в 0,2 нм. Расчеты методом МЛР вели в пакете Excel, а методом PLS - в программе Unscrambler Client 9.8, предоставленной компанией CAMO.

При формировании обучающих выборок для анализа бинарных смесей методом МЛР использовали три принципа. Первый принцип основан на формировании обучающей выборки случайным образом, второй с учетом размаха соотношений и третий с учетом смеси номинального состава (П:Д = 1:1). В каждом случае выборка была составлена из 5 смесей. Проверка вычисленных коэффициентов на 35 тестовых смесях показала, что меньшие погрешности наблюдаются при формировании выборки по третьему принципу. В этом случае удается определять с погрешностью менее 5 % отн. оба аналита, даже если их соотношение было 1:20.

Этот же принцип применили для смесей, содержащих 4 и 6 компонентов. Задавали следующие условия: 1) номинальный состав смеси (число компонентов и их содержание); 2) размах изменения содержаний компонентов, например, на $\pm 50\%$ от номинального; 3) равенство числа смесей, в которых есть положительные и отрицательные отклонения каждого компонента от номинального состава; 4) общее число смесей в выборке - $2N+1$, где N – число компонентов. Составленные выборки были применены для вычисления коэффициентов в методе МЛР и для построения многомерной градуировки в методе PLS. Анализ тестовых смесей показал, что метод МЛР предпочтительнее применять для анализа смесей 2-4 компонентов, а метод PLS - для смесей более сложного состава. При данном принципе формирования обучающих выборок погрешности определения всех аналитов составляют не более 5 отн.%, а коэффициенты вариации не более 3 % ($n=3$, $P=0.95$). Анализ лекарственного препарата «Папазол-УБФ», выполненный методами МЛР и PLS, с использованием предложенной обучающей выборки, дал результаты, хорошо согласующиеся с рецептурными данными.

Литература

1. Власова, И. В. Новые подходы к применению метода множественной линейной регрессии в спектрофотометрическом анализе многокомпонентных смесей [Текст] / И. В. Власова, А. С. Шелпакова, С. М. Добровольский, А. В. Фисенко // Аналитика и контроль. – 2009. – Т. 13. - № 3. – С. 153-157.

Циклоалкилирование ароматических углеводов циклогексен-1,2-дикарбоновыми кислотами

А.А. Шетнев*, Е.В. Кулешова, А.В. Колобов, В.В. Плахтинский

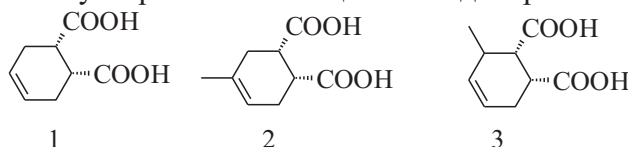
Ярославский государственный технический университет, 150023, г. Ярославль, Московский пр., 88

*E-mail: shetnevaa@ystu.ru

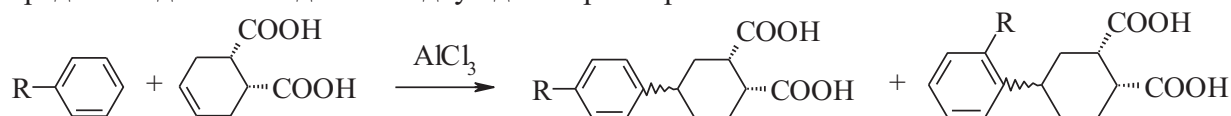
Интерес к синтезу двудерных арилциклоалкандикарбоновых кислот (ДАК) в настоящее время обусловлен востребованностью данных продуктов во многих областях органической химии. Данные соединения выступают в качестве прекурсоров мономеров для полиимидов специального назначения, находят применение в синтезе лекарственных препаратов.

Конформационная подвижность и ряд особенностей пространственного строения циклоалифатического фрагмента делают данные кислоты удобными моделями для изучения эффекта сопровождения (*chaperon effect*) в реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре.

В настоящей работе исследован один из методов синтеза ДАК, основанный на реакции алкилирования ароматических субстратов ненасыщенными дикарбоновыми кислотами.

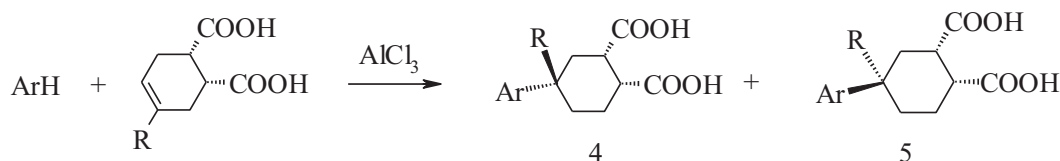


Известно, что реакция алкилирования ароматических соединений по Фриделю-Крафцу в своем классическом варианте идет с низкой регио- и стереоселективностью. В подтверждение, нами было показано, что при использовании в качестве алкилирующего агента 4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты (1) взаимодействие с монозамещенными производными бензола приводит к образованию *o/n*-изомеров, каждый из которых в свою очередь находится в виде смеси двух диастереомеров.



R = CH₃, Cl, Br, OCH₃

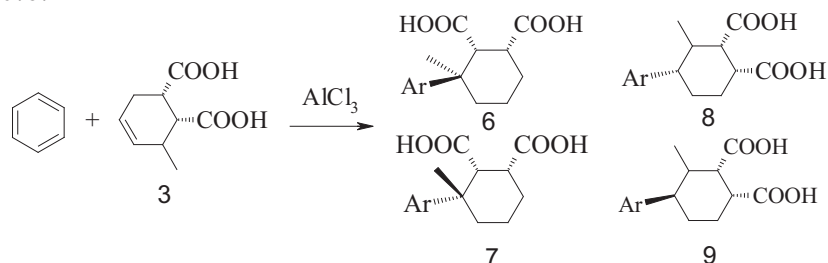
Однако, при выборе в качестве субстратов бензола, *n*-ксилола и *m*-бутилбензола, арилирование **1** и **2** идет региоселективно, причем арильная группа (в случае кислоты **2**) вступает в геминальное положение к метильной.



R = H, CH₃, Ar = C₆H₅, 4-*t*-BuC₆H₄, 2,5-(CH₃)₂C₆H₃

Введение метильного заместителя оказывает влияние и на стереоселективность реакции алкилирования. В случае взаимодействия кислоты **1** с бензолом приводит к образованию смеси *цис*- и *транс*-изомеров **4** и **5** в соотношении 18/82 при 87 %-ном выходе, в то время как реакция кислоты **2** с бензолом в аналогичных условиях приводит к 82 %-ному выходу смеси изомеров **4** и **5** в соотношении 50/50. При этом строение арильного заместителя, температура и время реакции не оказывает существенного влияния на соотношение образующихся диастереомеров.

Иная картина возникает при алкилировании бензола кислотой **3**. В этом случае в реакционной смеси были обнаружены 4 изомера с одинаковой молекулярной массой в соотношении 2:62:30:6.



Образование мажорных изомеров **6** и **7** в соотношении 2:1 происходит в результате перегруппировки карбокатиона, генерируемого из **3** в условиях реакции. Как и в случае кислоты **2**, арилирование **3** проходит с меньшей стереоселективностью по сравнению с 3-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислотой **1**, что связано с большей термодинамической стабильностью образующихся *цис*-изомеров **4** и **7** с аксиальным расположением фенильной группы [1].

Литература

1. М.А. Рустамов, А.Г. Исмаилов, Р.Ш. Ахмедова и др. // Журнал органической химии. - 1992. - Т. 28, Вып. 2. - С. 300-305.

О критериях стабильности цеолитных катализаторов алкилирования изобутана олефинами

Р.Р. Шириязданов, С.А. Ахметов, Е.А. Николаев, М.Н. Рахимов

Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, Уфа, ул. Космонавтов, 1

E-mail: petroleum9@bk.ru

Каталитическое С-алкилирование изобутана олефинами С₂-С₄ один из важнейших крупнотоннажных процессов нефтехимии. Назначение процесса – производство высокооктанового изокомпонента бензинов С₇-С₉, которое приобретает в последнее время еще большее значение в связи с введением более жестких экологических требований к составу бензинов.

Современные промышленные технологии производства алкилата связаны с применением опасных и токсичных жидких катализаторов (серная или плавиковая кислоты). При этом экономический и экологический факторы диктуют необходимость перевода процесса алкилирования на твердокислотные катализаторы (цеолиты или анион-модифицированные оксиды металлов) [1,2].

Главными же недостатками твердокислотных катализаторов алкилирования изобутана олефинами является: малое число активных центров в расчете на 1 г катализатора, непродолжительный срок службы катализатора, вызванный быстрым закоксовыванием и диффузионное осложнение в порах катализатора, вызванное высокой скоростью реакции алкилирования изобутана [3].

Некоторые вышеупомянутые недостатки твердокислотных катализаторов, на основе модифицированных цеолитов типа Y в поликатион-декатенированных формах авторы попытались решить:

- сочетая проведение процесса алкилирования в обычных условиях и в сверхкритическом состоянии при снижении степени конверсии, тем самым проводя регенерацию *in situ*;
- применяя астихиометрические компоненты реакции, тем самым значительно увеличивая ресурс действия катализатора [4];
- используя для модификации катализатора наноразмерные частицы, что также увеличивает выход алкилата и продлевает срок службы цеолитного катализатора [5].

Литература

1. Шириязданов Р.Р. Нефтепереработка и нефтехимия, 2009. - № 5. - С. 14-16.
2. Лавренов А.В., Басова И.А., Казаков М.О., Финевич В.П., Бельская О.Б., Булчевская Е.А., Дуплякин В.К. Рос. Хим. Ж., 2007. - №4. – С.75-84.
3. Крылов О.В. Катализ в промышленности. - 2005. -№ 4. - С. 9-13.
4. Шириязданов Р.Р., Ахметов С.А. Материалы Международной научно-практической конференции «Нефтегазапереработка – 2009». - Уфа, 2009. – С. 232-234.
5. Шириязданов Р.Р., Ахметов С.А. Материалы 2-ой Всероссийской Школы-конференции «Функциональные наноматериалы в катализе и энергетике». – г. Новосибирск, 2009. - С.140-141.

Сравнительное исследование гликополимеров капсулы и культуральной жидкости бактерий *Herbaspirillum seropedicae* Z78

Н.С. Шишонкова, О.Н. Смолькина, В.В. Игнатов

Институт биохимии и физиологии растений и микроорганизмов РАН, 410049, Саратов, пр. Энтузиастов, 13

E-mail: room308@ibppm.sgu.ru

Бактерии рода *Herbaspirillum*, принадлежащие к β -субклассу *Proteobacteria*, являются эндофитными ассоциативными азотфиксаторами. Эти микроорганизмы были найдены в тканях важных зерновых культур, таких как кукуруза, рис, сорго, пшеница (Baldani et al., 1986). Показано, что бактерии рода *Herbaspirillum* стимулируют рост растений, предположительно за счет продукции фитогормонов (Souza et al., 2000; Pedrosa et al., 2001). Эти микроорганизмы являются перспективным модельным объектом для изучения растительно-микробной ассоциации. Полисахариды бактериальной поверхности играют существенную роль в формировании таких взаимодействий. Данные об исследовании химического состава и свойств поверхностных гликополимеров *Herbaspirillum seropedicae* Z78 с применением различных физико-химических методов.

Бактериальную культуру выращивали на жидкой синтетической среде с малатом и глюкозой до окончания экспоненциальной фазы роста. Отделяли культуральную жидкость, концентрировали и осаждали полисахарид (ПС_{кж}) этиловым спиртом. Капсульный материал смывали с поверхности микробных клеток 0,9 % раствором NaCl в течение двух суток с ежедневной заменой отмывающего раствора. Затем капсульный материал концентрировали и осаждали капсульный полисахарид (КПС) добавлением ацетона в трехкратном объеме. Осадки растворяли и отделяли низкомолекулярные фракции, соли и пигменты хроматографией на колонке с Sepharose CL-4B. Высокомолекулярные фракции ПС_{кж} и КПС лиофилизировали. Их выход составил 1,48 % и 0,68 % соответственно от массы сухих микробных клеток.

Методом электрофореза в полиакриламидном геле с додецилсульфатом натрия и последующей визуализацией гликополимеров красителем на основе азотнокислого серебра была выявлена гетерогенность ПС_{кж} и КПС. Анализируемые гликаны имели сходный электрофоретический профиль, характерный для полисахаридсодержащих полимеров и представляли собой серии полос в нижней части трека. Однако толщина и положение полос для этих препаратов отличались, что объясняется различным соотношением в исследуемых образцах молекул с разным размером и электрофоретической подвижностью. Для ПС_{кж} также были обнаружены четыре полосы в верхней части трека.

Исследование препаратов специфическими реакциями на соответствующие компоненты показало наличие в составе КПС и ПС_{кж} углеводов 10,7 и 24,1 %, белка 2,0 и 3,2 % и фосфора 5,0 и 2,0 %, соответственно. Для КПС было выявлено наличие 2-кето-3-дезоксиктоновой кислоты (КДО) (2,9 %). Известно, что КДО является обязательным компонентом липополисахаридов. Однако ее присутствие было отмечено также в составе капсульных полисахаридов, например, для некоторых штаммов *E. coli* (Whitfield and Roberts, 1999, Jann and Jann, 1990), *Actinobacillus pleuropneumoniae* (Altman et al, 1987, Beynon et al, 1991, Altman et al, 1992), *Neisseria meningitidis* (Bhattacharjee et al, 1978) и *Azospirillum* (Konnova et al, 1994). В ПС_{кж} КДО обнаружено не было.

Методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) после метанолиза препараты исследовали на наличие жирных кислот (ЖК). В составе КПС были найдены кислоты с четным числом атомов углерода и длиной цепи от C₁₂ до C₁₈. Однако преобладающими были 3-гидроксидидекановая, тетрадекановая и гексадекановая кислоты в соотношении 1:1,3:1,2. Известно, что гидроксикислоты представляют собой обязательную и, как правило, преобладающую составляющую липида А (Красикова с соавт., 1989). Определение профиля

гидроксиалкановых кислот часто используют для обнаружения эндотоксинов в различных биологических объектах (Maitra *et al.*, 1986) и почве (Parker *et al.*, 1982), а также в качестве дополнительного хемотаксономического критерия для выяснения филогенетических связей между микроорганизмами (Stead, 1992; Heike *et al.*, 1995). В составе ПС_{кж} ЖК обнаружены не были.

Моносахаридный состав КПС и ПС_{кж} определяли методом ТСХ и ГЖХ в виде ацетатов полиолов. Для обоих препаратов он оказался идентичным и был представлен глюкозой, галактозой, маннозой и глюкозамином. Однако галактоза была доминирующим сахаром, и ее содержание составило ~ 50 % от суммы пиков всех сахаров найденных в образцах.

Таким образом, исследования показали, что бактериальная культура *Herbaspirillum seropedicae* Z78, выращенная до окончания экспоненциальной фазы роста на среде с малатом и глюкозой, продуцирует в капсульный слой и культуральную жидкость углеводсодержащие биополимеры, имеющие некоторые различия по химическому составу и физико-химическим свойствам.

Каталитическая очистка газового конденсата (фракции 60-90°C) от метанола на Cu-содержащем катализаторе

В.И. Шаркина¹, З.Е. Ермина¹, А.И. Правдин¹, В.Г. Щанкина¹,
И.М. Валлиулин², С.А. Михайлов², В.В. Дудин²

¹ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР», 301640, Тульская область, г.Новомосковск, ул. Связи, 10
²ЗАО «РусГазИнжиниринг», 142100, Московская область, г. Подольск, ул. Федорова, 34, пом. 1,2

E-mail: vesat@yandex.ru

Метанол вводится в качестве ингибитора гидратообразования при добыче нефти. При этом большая часть метанола присутствует в водно-метанольной фракции, а незначительное количество остается в газовом конденсате, что не обеспечивает ему требуемых качественных показателей. Литературные данные по удалению (разложению) метанола из газового конденсата крайне ограничены. Вместе с тем известно, что разложение метанола - реакция обратная его синтезу, где чаще всего используются Cu-содержащие контакты, поэтому целью проведенной работы явилось изучение оптимальных условий очистки газового конденсата фракции 60-90°C от метанола на Cu-Zn-Al катализаторе.

Исследования проводили на проточной установке с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении с изменением параметров процесса по температуре, скорости подачи конденсата и времени испытания. Об активности судили по остаточному содержанию метанола с использованием хроматографа «ЛХМ-2000 М» и детектора ионизации в пламени на стеклянной капиллярной колонке длиной 50 метров с внутренним диаметром 0,32 мм на фазе FE-54. Температура колонки 40°C, газ-носитель гелий. Управление хроматографом осуществлялось компьютером с использованием программы «Z-lab».

Показано, что практически полное отсутствие метанола на выходе из реактора

наблюдается при испытании образца при 200°C, нагрузке по конденсату 3,00+0,13 г/см³ час, концентрации исходного метанола (C_m) 1670 ppm в течение 10 часов. При увеличении времени испытания до 20 часов содержание метанола в газовом конденсате на выходе из реактора также не показали существенных изменений в активности катализатора. Не отмечалось заметной концентрации на нем углеродных отложений.

Для выявления предполагаемого срока службы катализатора было проведено испытание, при котором концентрация метанола в конденсате увеличена в 10 раз, объемная скорость – в 2 раза. В этом случае наблюдается незначительный «проскок» метанола, что свидетельствует о том, что в реальных условиях процесса межрегенерационный пробег катализатора будет значительным.

Рентгенофазовым анализом образцов до и после испытаний установлено, что у исходного образца в качестве активного компонента присутствует оксид меди. У выгруженного катализатора наряду с медью металлической выявлено присутствие и одновалентной меди, что свидетельствует о восстановлении CuO до Cu_2O и Cu продуктами разложения метанола, т.е. предварительного восстановления Cu -содержащего образца в данном случае не требуется.

Из проведенной работы следуют выводы:

1. Cu -содержащий катализатор обладает высокой каталитической активностью в процессе очистки газового конденсата от метанола при достаточно низкой температуре (порядка 200°C).

2. При температуре процесса - 200°C , в течение 20 часов работы и при содержании метанола увеличенного в 10 раз по сравнению с исходной не выявлено качественных и количественных изменений в составе конденсата и не обнаружено зауглероживания катализатора.

3. При найденных условиях процесса очистки газового конденсата от метанола восстановления катализатора не требуется.

Сложные оксиды как материалы мембран ИСЭ для определения тяжелых металлов

А.В. Гончаревич¹, М.А. Полуянова², О.С. Токарева², А.Р. Хусаенова²,
Е.В. Якимов², А.Л. Подкорытов^{2,*}, С.А. Штин²

¹ФГУ «Центр лабораторного анализа и технических измерений по Уральскому федеральному округу»,
620049, г. Екатеринбург, ул. Мира, 23, оф. 604

²ГОУ ВПО «Уральский государственный университет им. А.М. Горького», 620083, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51

*E-mail: Anatoliy.Podkorytov@usu.ru

Развитие современной промышленности влечет за собой увеличение количества загрязнений окружающей среды. Тяжелые металлы, в частности, медь, никель, цинк, свинец, кадмий содержатся в сточных водах и выбросах промпредприятий. Свинец и кадмий входят в «грязную» тройку металлов. Контроль содержания тяжелых металлов в природных и технологических объектах – одна из важных задач современной аналитической химии. Необходимы точные, чувствительные и экспрессные методы анализы, одним из которых является ионметрия.

В работе исследована возможность применения новых материалов для изготовления мембран ионоселективных электродов (ИСЭ). Исследован широкий спектр индивидуальных и смешанных ниобатов двухвалентных металлов.

Для определения никеля сконструированы пленочные электроды на основе NiNb_2O_6 , $\text{Ni}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Nb}_{10}\text{O}_{27}$, $\text{Sr}_{6-x}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$, $\text{Pb}_3\text{NiNb}_2\text{O}_9$. При определении меди в качестве материала мембран ИСЭ использованы смешанные ниобаты составов $\text{Sr}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_{4-x}\text{Cu}_x\text{Nb}_2\text{O}_9$. Для определения свинца сконструированы электроды с мембранами на основе $\text{Pb}_{3-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_8$, $\text{Pb}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_4\text{O}_{13}$, $\text{Pb}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Pb}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, а для анализа Zn -содержащих растворов использовали электроды на основе $\text{Pb}_3\text{ZnNb}_2\text{O}_9$, $\text{Sr}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$, ZnNb_2O_6 и $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$. Для определения кадмия в качестве мембран ИСЭ выбраны смешанные ниобаты стронция-кадмия $\text{Sr}_{2-x}\text{Cd}_x\text{Nb}_2\text{O}_7$ и индивидуальные соединения CdNb_2O_6 и $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$.

Все материалы синтезированы по стандартной керамической технологии. Ниобаты никеля и кадмия, кроме того, получены растворным (оксалатным) методом.

На основе всех однофазных образцов сконструированы и исследованы пленочные ИСЭ с твердым контактом с использованием различных полимерных матриц: полистирола (ПС), поливинилхлорида (ПВХ), полиметилметакрилата (ПММА) и диацетата целлюлозы (ДАЦ). Установлено, что концентрация электродноактивного вещества в мембране составляет не ниже 70 %. Для медь- и никельселективных электродов показана удовлетворительная

воспроизводимость характеристик при использовании в качестве полимерной матрицы ПС и ПВХ; для кадмий- и свинецселективных электродов – ПММА.

Результаты исследований показали, что ниобаты могут быть использованы в качестве материалов мембран ИСЭ. Область линейности основной электродной функции (ОЭФ) сконструированных электродов в некоторых случаях достигает пяти порядков (10^{-1} - 10^{-6} моль/л). Однако, крутизна ОЭФ не всегда совпадает с теоретической. Рабочая область рН электродов изменяется в пределах от 2 до 6, и в большинстве случаев оптимальным для определения тяжелых металлов является рН=3 – 4.5. Время отклика электродов колеблется от десятков секунд до 10-20 минут.

Для Рb-СЭ на основе ниобатов состава $Pb_{2.9}Ba_{0.1}Nb_2O_8$ и $Pb_{2.8}Ba_{0.2}Nb_2O_8$ установлено влияние обработки электродноактивного вещества в 0.1 н HNO_3 на некоторые характеристики исследуемых электродов. С увеличением продолжительности обработки кислотой время отклика ИСЭ уменьшается до нескольких секунд, а также наблюдается расширение области линейности ОЭФ на 1-2 порядка.

Возможный механизм отклика ИСЭ связан с избирательной адсорбцией катионов из раствора на поверхности мембраны, содержащей данный катион, что приводит к разделению зарядов и возникновению скачка потенциала.

Ионоселективные электроды успешно апробированы в потенциометрическом титровании в качестве индикаторных. Среди изученных титрантов наилучшие воспроизводимые результаты получены методом комплексонометрического титрования.

Электрод на основе $Cd_2Nb_2O_7$ был испытан в качестве индикаторного при титриметрическом определении ионов кадмия (II) в реальных объектах. Определение кадмия проводилось комплексонометрическим методом с потенциометрической индикацией к.т.т. и, для сравнения, методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе «Spektro genesis». Проанализированы реальные объекты: отходы аккумуляторов и аккумуляторы железо–никелевые и кадмий–никелевые отработанные, а также лом и отходы, содержащие цветные металлы. Установлено, что относительная погрешность определения не превышает 5 %.

Изучена возможность применения потенциометрического титрования с использованием индикаторного электрода на основе $Pb_3NiNb_2O_9$ при титровании раствором хромата калия K_2CrO_4 растворов, полученных из реальных объектов (свинца промышленного производства и свинца марки «ч»). Значение массовой доли свинца в техническом образце и в свинце марки «ч» составило 94.9 % и 98.9 %, соответственно.

Некоторые ИСЭ обладают высокой селективностью к сопутствующим в природных объектах ионам.

Конструирование и синтез искусственных рибонуклеаз на основе пептидов и пептид-олигонуклеотидных конъюгатов

Л.А. Яринич^{1,*}, Л.С. Королева², В.Н. Сильников²

¹Новосибирский государственный университет, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

²Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,
630090, Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 8

E-mail: yarinich-1@yandex.ru

Олигонуклеотидные конъюгаты с пептидами и пептидоподобными молекулами находят широкое применение в молекулярной биологии. В частности такие конъюгаты, избирательно взаимодействующие с определенными видами РНК, могут служить в качестве противовирусных агентов, инактивирующих РНК-содержащие вирусы, а также участвовать в регуляции экспрессии генов.

В данной работе синтезирована серия искусственных рибонуклеаз на основе тетрапептидов, содержащих глутаминовую, 4-аминобутановую, 6-аминогексановую кислоты, лизин, аргинин и глицин в различных комбинациях (рис. 1).

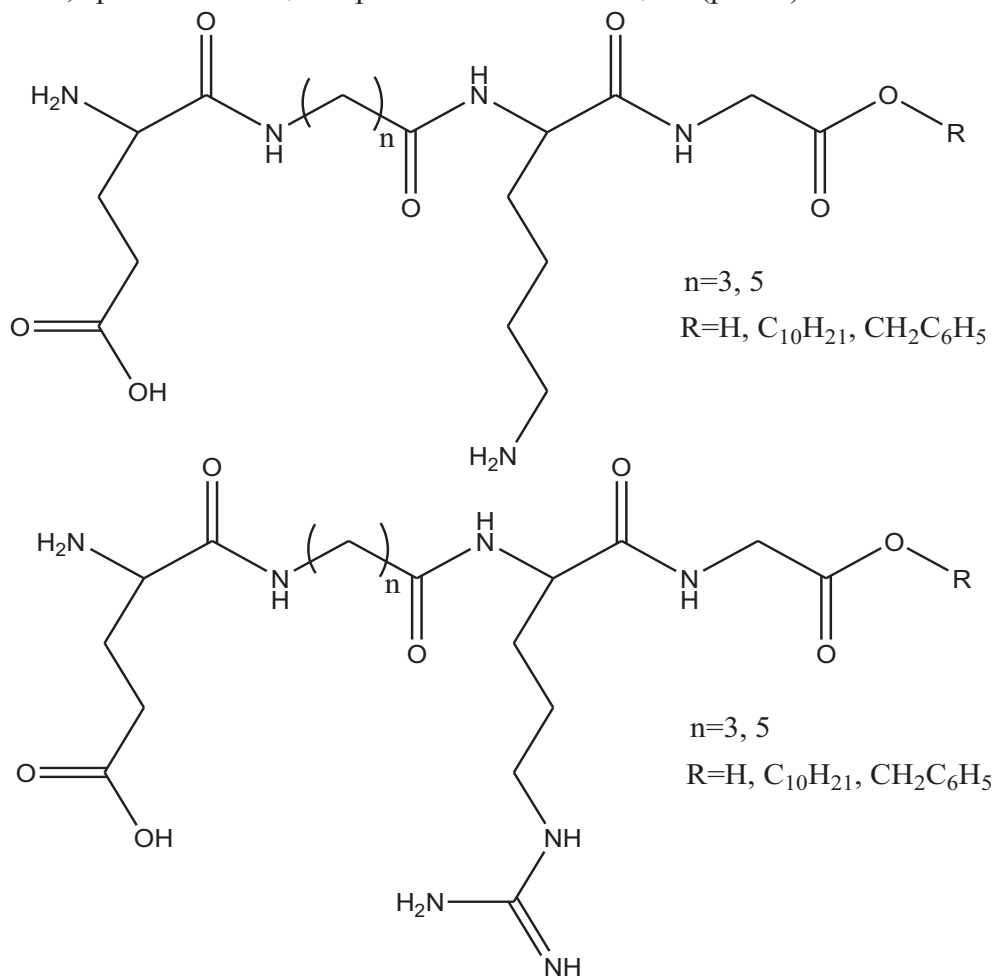


Рис. 1. Структуры искусственных рибонуклеаз.

Синтез тетрапептидов проводили в растворе методом активированных N-гидроксисукцинимидных эфиров с использованием Вос-стратегии. Защитные группы для боковых радикалов аминокислот выбирали таким образом, чтобы деблокирование конечного продукта можно было осуществить в одну стадию. Удаление N-нитро-, N-бензилоксикарбонильной и O-бензильной защитных групп с боковых радикалов аминокислот проводили путем каталитического гидрогенолиза. Для защиты карбоксильной группы C-концевой аминокислоты использовали децил- и бензилбромиды. Выбор таких защитных групп облегчает выделение и очистку продуктов. Выход конечных тетрапептидов составил 30 %.

Полученные тетрапептиды можно непосредственно присоединять к олигонуклеотиду по концевой фосфатной группе через образование фосфамидной связи или вводить в структуры тетрапептидов различные модификации. Были синтезированы азидо- и малеимидо-производные пептидов (Рис. 2) для последующего введения их в олигонуклеотид, содержащий терминальную тройную связь либо антраценовый фрагмент, соответственно.

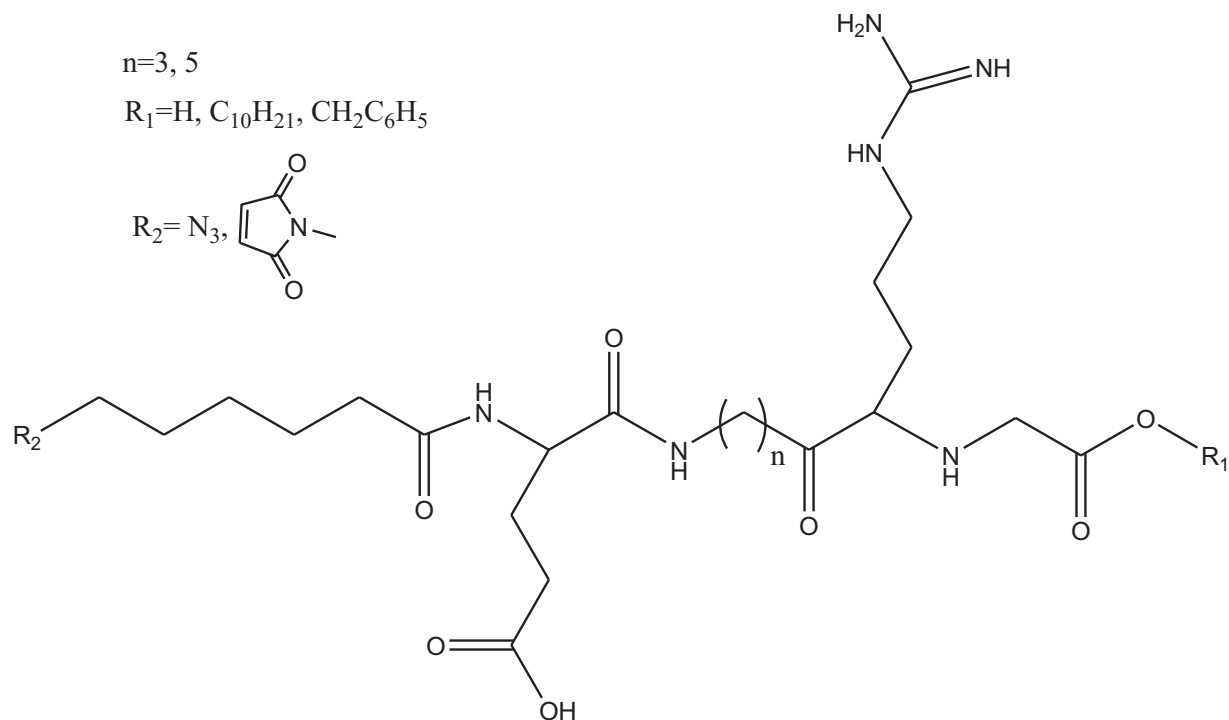


Рис. 2. Модифицированные рибонуклеазы.

Строение полученных соединений было подтверждено методами спектроскопии ЯМР и масс-спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке интеграционного проекта СО РАН №88 и гранта РФФИ 09-04-01483-а.



ТРЕНИНГ-СЕМИНАР «ИНТЕГРАЦИЯ»

ТРЕНИНГ-СЕМИНАР

«ИНТЕГРАЦИЯ»

Тренинг-семинар - это особый вид мероприятия, сочетающий в себе элементы группового анализа, обобщающих дискуссий, мозгового штурма, постановку целей, выбора решений и экспертной оценки.

Основная цель семинара - активировать и объединить знания и навыки, приобретенные участниками семинара в различных областях науки; обсудить возможности и перспективы научного сотрудничества; основываясь на результатах обсуждения предложить и защитить интеграционный проект.

Задачи:

- Получение участниками семинара навыков успешного взаимодействия в команде;
- Активация и интеграция приобретенных ранее знаний и навыков;
- Приобретение участниками семинара навыков системного подхода к планированию научных исследований;
- Мотивирование молодых ученых к генерации собственных идей и их реализации;
- Развитие интеграционных взаимодействий молодых ученых с целью установления и расширения их научных связей, создания и реализации совместных проектов;
- Создание научно-организационного задела интеграционного проекта: от идеи совместного проекта до реализации с перспективой долгосрочного партнерства в будущем.

Процедура:

Из числа участников семинара формируются команды (группы) численностью 5-6 человек. Каждой группе будет предложено за определенное время сформулировать идею совместного интеграционного проекта и представить его экспертной комиссии в виде презентации (постера).

Проект должна содержать:

- *Название (тема) проекта;*
- *Цель проекта;*
- *Обоснование выбранной темы проекта;*
- *Методы и подходы к реализации проекта;*
- *Ожидаемые результаты проекта.*



АНОНС МЕРОПРИЯТИЙ



International School-Conference for Young Scientists
ECOLOGY: New Look Towards the Future
Novosibirsk - Altai Mountains, Russia,
September 13-19, 2010

FIRST ANNOUNCEMENT

Novosibirsk State Technical University (Russia), Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Russia), University of Ulsan (South Korea) cordially invite students, PhD students and young scientists (up to 35 years old) to participate in the **International School-Conference “ECOLOGY: New Look Towards the Future”** to be held on September 13-19, 2010 in Novosibirsk (NSTU) - Altai Mountains (a picturesque resort place not far from Novosibirsk).

PROGRAM COMMITTEE

Professor **Vladimir V. Larichkin** (Chairman)
Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
Professor **Alexander S. Noskov**
Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
Professor **Aleksey G. Vostretsov**
Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
Professor **Evgenii B. Coi**
Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
Professor **Byeong-Kyu Lee**
Department of Civil and Environmental Engineering, University of Ulsan, Ulsan, South Korea
Professor **Ock Taeck Lim**
School of Mechanical and Automotive Engineering, University of Ulsan, Ulsan, South Korea
Professor **Abduvakhob Ikramov**
Tashkent Chemical-Technological Institute, Tashkent, Uzbekistan
Academician **Erezhel A. Mambetkaziev**
Kazakhstan – American Independent University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan
Professor **Sergey E. Kovalev**
East Kazakhstan State University, Ust-Kamenogorsk, Kazakhstan
Professor **Kusman D. Dosumov**
D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
Corresponding Member **Valentin A. Borodulya**
A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus

ORGANIZING COMMITTEE

Dr. **Aleksey A. Vedyagin** (Chairman)
Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
Dr. **Ilya V. Mishakov**
Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
Olga S. Choi
University of Ulsan, Ulsan, South Korea
Elena V. Mokrousova (auditor-ecologist)
Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
Kiril P. Gusev
Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
Dmitriy. A. Nemuschenko
Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
Marina S. Myakisheva (Secretariat)
Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia

SCIENTIFIC PROGRAM

The program includes:

- Lectures of the leading scientists
- Oral and poster presentations of students, PhD students and young scientists

Conference Topics:

- Environmental Engineering
- Biological and Biocatalytic Processes for Water Treatment
- Catalysis for Environmental Protection
- Waste-to-Materials Technologies
- Recent Trends in Hazardous Waste Neutralization
- Persistent Organic Pollutants
- Resource and Ecosystems Management

This conference is best suited for individuals working in the fields of:

- Biology
- Chemistry
- Engineering

PUBLICATION

The abstracts of the lectures, oral and poster presentations will be published in the Book of Abstracts before the conference. The best presentations of young scientists will be published in reviewed journal after the conference.

LANGUAGE

Working language of the School-conference is English and Russian.

KEY DATES

July 16, 2010	Submission of the abstracts and application forms
August 13, 2010	Notification of acceptance
August 27, 2010	Distribution of the Second Circular and the Program

REGISTRATION FEE

Regular participant	200 USD
Student, PhD student	100 USD

Conference publications, Welcome party and coffee breaks are included. Payments should be free of bank charges. The document confirming the payment should be shown at the registration. The registration fee can be paid in cash at the registration desk. On-site payment will be operated in Russian rubles, credit cards are not accepted.

Contacts

Please, send the abstracts and contact for more details:

Marina S. Myakisheva

School-Conference Secretary
Boreskov Institute of Catalysis,
Pr. Akad. Lavrentieva, 5,
630090 Novosibirsk, Russia
E-mail: msmya@catalysis.ru

СибХИТ-2010



«Сибирь – Химия, Инновации, Технологии»

20–24 сентября 2010 года,

Новосибирск

ИНФОРМАЦИОННОЕ СООБЩЕНИЕ №1

УВАЖАЕМЫЕ КОЛЛЕГИ!

Приглашаем Вас принять участие в работе III Молодежного Научно-технического Форума «СибХИТ-2010», который состоится 20 - 24 сентября 2010 г. в Академгородке г. Новосибирска, в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (пр. академика Лаврентьева, 5).

Организаторы Форума:

- ❖ Отделение химии и наук о материалах СО РАН;
- ❖ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН;
- ❖ Совет научной молодежи ИК СО РАН.



Программный комитет

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

Организационный комитет

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

Секретариат

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

Цели и научная программа Форума

Основными целями Форума являются: стимулирование массового участия научной молодежи в инновационной деятельности путем организационной и финансовой поддержки научно-технических инновационных проектов; обмен информацией и обсуждение возможности сотрудничества в рамках молодежных интеграционных проектов; демонстрация научных достижений молодежи.

Тематика Форума – инновационные разработки, фундаментальные и прикладные исследования научной молодежи в области химии, химической технологии, биохимии и наук о материалах.

Научная программа Форума включает пленарные лекции, устные выступления и тренинг-семинар в секции «Интеграция», стендовую сессию «Выставка достижений научной химической молодежи», а также круглые столы.



Место проведения

Форум будет проходить в Институте катализа им Г.К. Борескова СО РАН (г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5; тел. +7 (383) 326-97-32, факс: +7 (383) 330-80-56, <http://www.catalysis.ru>). Институт расположен в Академгородке (Советский район г. Новосибирска). Проезд до остановки общественного транспорта «ВЦ» (Вычислительный Центр).



Сборник материалов Форума

Тезисы участников Форума будут опубликованы в виде сборника материалов к началу работы Форума.

Контактная информация

Институт катализа им Г.К. Борескова СО РАН
630090, Россия, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 5
тел. +7 (383) 326-97-32
факс: +7 (383) 330-80-56
E-mail: snm@catalysis.ru



АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

А		Бедило А.Ф.	6, 164
Абдрахманов А.М.	373	Безымянова Ю.А.	279
Аборнев С.И.	145	Бейлина Н.Ю.	130
Абрамов М.А.	268	Бекк И.Э.	171
Абрамова Т.В.	198	Белая Л.А.	35
Авраменко Г.В.	300, 386	Белов М.С.	281
Агафонов А.В.	77	Белопухов Е.А.	162
Адеева Л.Н.	305	Белоцерковская В.Ю.	88
Адекенов С.М.	323	Бельй А.С.	20, 151, 152, 162, 174, 188, 192
Адонин Н.Ю.	24	Бельская Л.В.	216, 364
Александрова В.М.	114	Бельская О.Б.	25, 58, 177
Алексеев А.В.	61	Беляев В.Б.	218
Аликин Е.А.	166	Беляев В.Д.	89
Аликина Г.М.	81, 148	Беляева Л.В.	218
Алихонова З.С.	269	Бесов А.С.	17
Алферова Н.И.	61	Бикметова Л.И.	192
Амосова И.С.	270	Бирюкова Е.Н.	36, 282
Андрейков Е.И.	125, 270	Бобин А.С.	148
Аникеева И.В.	123	Богданов С.В.	173
Антипов Е.В.	339	Богза Ю.П.	218
Антоничева Н.В.	187	Боева О.А.	191
Антонов А.Ю.	191	Болдырева Е.В.	209
Антонова О.В.	72	Болдырева Ю.В.	208
Анчарова У.В.	271	Болотов В.А.	157, 227
Аншиц А.Г.	95	Бондаренко Г.Н.	333
Арбузов А.Б.	28, 29, 74, 93, 161, 187	Борбат В.Ф.	115
Аркатова Л.А.	33	Борисов П.В.	352
Арустамян Г.А.	300	Борисова Т.Н.	210
Асеев Д.Г.	214	Боронин А.И.	6
Аскадский А.А.	273	Бочкарев С.Ю.	166
Афанасьев Е.С.	273	Брегадзе В.И.	200
Афанасьев С.В.	229, 237	Бриленок Н.С.	218
Афанасьева Ю.И.	257	Брылякова А.А.	137, 173, 227
Афонасенко Т.Н.	70, 169	Будилкин Б.И.	283
Афонин М.Ю.	211	Буднева А.А.	94, 152
Ахметов С.А.	394	Будуква С.В.	112, 181, 185
Ашутов К.М.	358	Булавченко О.А.	70
Аюпов Б.М.	74	Булгакова С.А.	207, 371
Б		Буллучевская Л.А.	220
Бабич О.О.	362	Буллучевский Е.А.	37, 102, 187
Бадмаев С.Д.	89	Бунина Р.В.	81
Байдина И.А.	50	Бухтияров А.В.	158
Байжуманова Т.С.	274	Бухтияров В.И.	156, 171, 292
Байков С.В.	196	Бухтиярова Г.А.	23, 52, 112
Бакланова О.Н.	41, 119, 131, 168	Буяльская К.С.	93
Балашова Е.В.	246	Быков И.С.	275
Балова И.А.	365	Бычков Б.Н.	248
Бальжинимаев Б.С.	43	Бычков С.Ф.	51
Баранова Г.В.	275	В	
Баранова Н.В.	276	Валеева А.А.	142
Барбашин Я.Е.	39	Валлиулин И.М.	396
Барлыкбеков Е.Д.	277	Ванаг С.В.	43
Бармасова Л.В.	215	Варламов А.В.	204
Барматова М.В.	67	Василин В.К.	285, 291
Батаев А.А.	114	Василишин М.С.	101
Батов А.Е.	278	Васильева С.В.	283
Батоева А.А.	214	Васильченко Д.Б.	50
Батурин В.В.	241	Вашурина И.Ю.	342
Бауман Ю.И.	121, 126	Ведагин А.А.	45, 48, 55, 64, 106, 110, 117, 129, 140, 167, 215
Баюков О.А.	52	Великородов А.В.	314
Бегунов Р.С.	250, 265, 350		

Величина Л.М.	375	Д	
Венедиктов А.Б.	50	Дандаев А.У.	278
Верещагин С.Н.	95	Данилов Д.Н.	358
Вершинин В.И.	5, 134, 218	Данилова А.С.	196
Веселовская А.В.	131, 203	Данилова И.Г.	48
Вильмс А.И.	315	Данов С.М.	377
Виноградов В.В.	77	Дарма М.С.	291
Виноградова О.В.	365	Дегтярев О.В.	314
Водянкина О.В.	66, 159, 172	Делидович И.В.	156
Волков А.С.	166	Дельнецкая К.А.	332, 374
Волкова Г.Г.	89, 94	Демидов Д.В.	292
Волкова Л.Д.	277	Денисов И.С.	293
Володин А.М.	45, 164, 178, 214, 215	Дергунов М.А.	295
Волосников А.Д.	221	Деревщиков В.С.	48
Воробьев В.А.	61	Десятых И.В.	167, 215
Воронов Р.В.	197	Джонс М.М.	207
Воронцов А.В.	17, 142	Дик П.П.	227
Ворончихина Я.Ю.	95	Дмитриев Д.Е.	205
Воскресенский Л.Г.	210	Дмитриев К.И.	108
Восмериков А.В.	39, 375	Дмитриев С.В.	121
Вторушина Э.А.	286	Дмитриева Е.В.	229
Г		Додин Е.И.	372
Гаас Н.А.	223	Долганов И.М.	107
Гаврилов А.Н.	339	Долгушина Л.В.	232
Гайдукова Н.Г.	387	Долотова М.С.	387
Галдина В.Д.	236	Доронин В.П.	35, 98, 104, 220
Галибеев С.С.	233	Дорофеева Н.В.	159, 172
Ганноченко А.А.	287	Досмаганбетов А.К.	240
Герасимов Е.Ю.	70	Дошлов О.И.	319
Гизетдинова А.Ф.	65	Дребушак В.А.	62
Годовикова Т.С.	131, 203, 261	Дрожжин О.А.	339
Голенева Л.М.	273	Дроздов В.А.	28, 29, 58, 93, 120, 161, 187
Голинский Д.В.	152	Друзьянова В.П.	230
Голованов А.А.	147	Дубинин Ю.В.	154
Голованова О.А.	216, 364	Дудин В.В.	396
Головко А.К.	205	Дундич В.О.	92
Головочесова О.И.	288	Е	
Голохваст К.С.	48, 349	Евграфова Д.А.	304
Гончаревич А.В.	397	Елумеева К.В.	130
Гончаров В.Б.	43	Елькина Е.И.	67
Гончаров Д.С.	224	Ельцов О.С.	390
Горбунов В.А.	150, 153	Емельянов В.А.	61
Горда Е.О.	260	Епифанова А.А.	66
Гордиенко Ю.А.	238	Еремина Ю.В.	328
Городецкий В.В.	137, 154	Ермакова Е.Н.	194
Горюнова И.П.	69	Ермина З.Е.	396
Горюхин М.В.	290	Ершов А.А.	321
Горяинова Т.И.	36, 282	Ефимова О.С.	295
Горянская Н.И.	188	Ж	
Грачева И.А.	147	Жаворонкова К.Н.	191
Грибов Е.Н.	91	Жариков Е.В.	275
Гринберг Е.Е.	275	Жук В.И.	297
Гринвальд И.И.	303	Жукова Е.А.	129
Гринько А.А.	205	Жумабек М.	274
Губанова Е.Л.	148, 194	З	
Гульков А.Н.	349	Загоруйко А.Н.	43
Гуляев Р.В.	194	Зайковский В.И.	112, 227
Гуляева Т.И.	58, 93, 98, 119, 120, 168, 187, 220	Закарина Н.А.	277, 309, 325
Гуреева Н.В.	225	Засухин А.С.	329
Гынгазова М.С.	226	Затолокина Е.В.	151, 188, 192

Захарова М.В.	200	Кнорре Д.Г.	261
Захарычев Е.А.	298	Княжева О.А.	119, 168
Зверева М.Н.	232	Князев А.С.	38, 159
Зевак Е.Г.	194	Ковалев В.Б.	314
Зеленкина О.И.	140	Ковалев М.К.	72, 84
Зильберштейн Т.М.	233	Ковалева С.А.	210
Зорин М.В.	270	Коваленко Т.А.	305
И		Кожанова Л.А.	87
Иванищев А.В.	339	Кожевникова Н.С.	142
Иванищева И.А.	339	Кожемяченко А.С.	51, 59
Иванов А.А.	380	Козлов В.В.	39, 335
Иванов М.Г.	62	Козлов Д.В.	17
Иванова А.А.	362	Козлова Е.А.	17, 142
Иванова Д.Б.	101	Козлова С.Г.	48
Иванцова Г.В.	221	Колесниченко Н.В.	36, 282, 301
Иванчина Э.Д.	251, 260	Колинько П.А.	17
Ивашкина Е.Н.	100, 107, 263	Колобов А.В.	201, 392
Игнатов В.В.	395	Комина Е.Н.	307
Игнатова Н.В.	299	Конев В.Н.	234
Ильин И.Ю.	30	Коневец Д.А.	283
Ильина Е.В.	64	Коновалов В.В.	242, 328
Ильинчик Е.Г.	72	Коновчук Т.В.	327
Ильюшенко Е.В.	300	Конуспаев С.Р.	308
Ионин Д.А.	301	Конуспаева З.С.	308
Исламова Р.М.	288	Конченко С.Н.	30
Исмагилов З.Р.	62	Коншин В.В.	322
Ишутенко Д.И.	242	Коптюг И.В.	261
Ищенко А.В.	52, 81, 130, 194	Коренев С.В.	50
К		Корнаухова Н.А.	309
Кабин Е.В.	61	Коробецкий И.А.	79
Кадиев Х.М.	278, 302	Коробицына Л.Л.	39
Кадиева М.Х.	278, 302	Коробкина Т.П.	142
Кадырова З.Р.	269	Королёв К.Г.	53
Казakov М.О.	28, 136, 144, 161	Королев Ю.М.	337
Казанцев К.В.	151	Королева Л.С.	398
Казанцева И.А.	207	Короленко М.В.	226
Казиев Г.З.	14	Коротеев М.П.	14
Каичев В.В.	154	Косарева Т.Н.	265
Калагаев И.Ю.	303	Косенко Н.Ф.	378
Калинина Т.А.	136	Косинова М.Л.	71, 74
Калинников Ю.А.	342	Коскин А.П.	106
Камкина Н.В.	304	Костюкевич Ю.И.	235
Кандалинцева Н.В.	223	Косырева И.В.	359
Капокова Л.Г.	81	Кофанов Е.Р.	196, 197
Каприелова К.М.	132	Кохановская О.А.	124
Капустин С.М.	307	Кочеев Д.А.	384
Каримова Н.С.	281	Кочнев А.И.	233
Карпачева Г.П.	333, 335, 337	Кочубей Д.И.	112, 181, 185
Карпов А.С.	166	Кошель А.С.	311
Катулин А.С.	378	Кошель Г.Н.	362
Квон Р.И.	158	Коэмец Н.В.	241
Кибис Л.С.	141	Кравцов А.В.	243, 251
Киенская К.И.	300, 386	Крайкивский П.Б.	315
Кильдишов Р.В.	248	Крапивин Г.Д.	291
Ким Д.Г.	380	Красавин М.Ю.	312, 313
Кирик С.Д.	56	Красников С.В.	304, 380
Кирьянов Д.И.	162, 188, 192	Красникова О.В.	125
Киселева Т.П.	184	Красовская Г.Г.	196
Климов О.В.	23, 112, 181, 185	Кривобоков И.М.	91
Климова С.Е.	388	Кривонос О.И.	90, 236
Кнапп Г.	286	Кригер Т.А.	81, 194
		Кручинин В.Н.	84

Кряжев Ю.Г.	9, 120, 123	Макаров В.М.	307
Куанчалиева А.К.	314	Максаков В.А.	211
Кувшинов Г.Г.	97, 252	Максимов А.В.	261
Кудашов А.Г.	114	Максимова Е.А.	257
Кудря Е.Н.	93	Малимбаева М.М.	325
Кудяков В.Я.	297	Малыхин С.Е.	164
Кузаков А.С.	315	Мальшев М.Е.	56
Кузевич О.В.	317	Малютин Л.Н.	240
Кузнецов Б.Н.	19	Мамонтов Г.В.	159, 172
Кузнецов В.В.	62	Маркова М.В.	368
Кузнецов В.Л.	13, 130	Маркова Н.А.	301
Кузнецов Д.А.	338	Мартьянов О.Н.	52
Кузнецова Л.И.	135	Маршнина Е.А.	241
Кузнецова Н.И.	135	Матвеев А.В.	42, 154
Куксгауз Ю.С.	240	Матвеев Д.А.	315
Кулешова Е.В.	392	Матвиенко Л.Г.	156
Кулумбегов Р.В.	36, 282	Матцат Ю.В.	234
Курбанова М.М.	331, 332	Машин Н.И.	321
Курбатова М.В.	83	Машкина Е.Н.	388
Курмаева М.Н.	246	Машковцев М.А.	171
Курманов А.М.	201	Медведев Д.А.	178
Курнанова Е.А.	362	Мезенцева Н.В.	148, 194
Кухарева Т.С.	14	Мельгунов М.С.	14, 48, 56, 67, 72, 84, 181
Кухленко А.А.	101	Мельгунова Е.А.	56
Кучин А.В.	348	Минаев П.П.	242
Кязимова С.З.	331, 332	Миродатос К.	148
Л		Мироненко Р.М.	177
Лавренов А.В.	4, 28, 93, 102, 136, 144, 161, 168, 187	Миронец Е.В.	327
Лазарев Д.Г.	319	Миронов А.А.	356
Лакиза Н.В.	318	Митянина О.Е.	243
Лаконцева Е.Е.	312	Михайлина Ю.Ю.	318
Лаптев И.С.	114	Михайлов С.А.	396
Ларина Т.В.	43, 112, 173, 181	Михайлова М.С.	187
Ласуков В.В.	252	Михалева А.И.	254, 368
Лебедева И.П.	319	Мишаков И.В.	8, 45, 48, 64, 106, 117, 129, 215, 349
Лебедева Н.П.	319	Мищенко О.Г.	311
Лемке А.А.	142, 182	Могильников К.П.	84
Леонова К.А.	181	Можаев А.В.	328
Леонтьева А.А.	321	Монаков Ю.Б.	288
Леонтьева Н.Н.	58, 168, 174	Мороз Б.Л.	156
Липин П.В.	35, 104	Мороз Э.М.	174
Липских М.В.	233	Морозова Л.В.	368
Липунова Г.Н.	369	Москалева Ю.С.	329
Лисовская Л.В.	237	Мун Г.А.	295
Литвак Е.М.	260	Муромцев И.В.	93
Лихолобов В.А.	23, 28, 29, 58, 131, 161, 168, 177, 203	Мухаметзянов Э.В.	382
Логачева Е.Ю.	322	Мызь С.А.	209
Лойко О.П.	323	Мышлявцев А.В.	150, 153
Ломовский О.И.	53	Мышлявцева М.Д.	150, 153
Ломоносов В.И.	238	Мякишева М.С.	55
Лунин А.В.	377	Н	
Лысиков А.И.	48	Надолинный В.А.	72, 247
Лысова А.А.	179	Нартова А.В.	158
Лядов А.С.	324	Насакин О.Е.	372
Ляхов Н.З.	271	Насалевич М.А.	142
М		Нгуен Тиен Тхак	226
Магаев О.В.	66, 159	Немудрый А.П.	51, 59, 271, 353
Магеррамов А.М.	331, 332	Немыкина Е.И.	173
Макаров В.В.	342	Неудачина Л.К.	276, 318, 329
		Низовский А.И.	29, 175, 255

Николаев Е.А.	394	Подъячева О.Ю.	62
Николаев Е.Н.	10	Поендаев Н.В.	21
Никульников М.М.	313	Покровская С.А.	148
Никульшин П.А.	242, 328	Полуляхова Н.Н.	345
Нифантьев Э.Е.	14	Полуянова М.А.	397
Новоженев В.А.	299	Полякова И.Ю.	340
Новрузова А.Б.	331, 332	Попик В.В.	365
Носачев С.В.	332, 374	Попов И.А.	10
Носиков А.А.	233	Посохова О.М.	65, 184
Носков А.С.	106, 110, 112, 181, 185	Потапенко О.В.	98
Носова Э.В.	369	Потемкин Д.И.	132
О		Потурай В.А.	346
Обухова Т.А.	380	Правдин А.И.	396
Овчаров М.В.	204	Пронин К.Ю.	246
Овчинников И.И.	132	Просвирин И.П.	112, 171, 185, 292
Овчинников К.Л.	384	Просеков А.Ю.	362
Овчинников Н.Л.	342	Просенко А.Е.	223
Овчинникова Т.Ф.	248	Пушкаревский Н.А.	30
Огнев А.Ю.	114	Пылинина А.И.	343
Озкан С.Ж.	333, 335, 337	Пыряев П.А.	156
Окунев А.Г.	11, 48, 91	Пысина М.В.	359
Опекунова Я.Н.	340	Пьянова Л.Г.	41, 131, 203
Орлов А.П.	338	Р	
Осипов Д.С.	230	Радько Ю.Д.	55
Осипова В.А.	329	Раздьяконова Г.И.	124, 128
Офицына В.А.	118	Рамш С.М.	360
П		Ратасеп М.А.	105
Павлова О.С.	172	Рахимов М.Н.	394
Павлова С.Н.	81	Рахманова М.И.	72, 247
Пай З.П.	202, 234	Ревина А.А.	191
Панин Р.В.	339	Редькина Т.А.	318
Панов Г.И.	145	Резниченко С.О.	105
Пантюхина И.А.	207	Ремпель А.А.	142, 182
Пармон В.Н.	17, 156, 157, 227	Рогов А.Б.	54
Парфёнов В.А.	56	Рогов В.А.	81, 173, 194
Парфенов М.В.	145	Родыгин К.С.	348
Пархоменко Р.Г.	245, 340	Рожков С.С.	384
Пархомчук Е.В.	17	Романова Т.Е.	83
Пасека А.Е.	340	Романовский Р.В.	100
Патраков Ю.Ф.	295	Рощенко О.С.	229, 237
Паукштис Е.А.	43, 94, 151, 152	Рубцова С.А.	348
Пахомов Н.А.	173	Румянцев Ю.М.	71
Пашигрева А.В.	112	Рыжаков Д.С.	349
Пашков В.В.	152	Рызванович Г.А.	265, 350
Перевезенцева Д.О.	327	Рычков В.Н.	166
Перейма В.Ю.	185	Рябов С.А.	281, 298
Перин С.М.	297	С	
Пестов А.В.	318	Савельева Г.Г.	98
Петренко О.С.	341	Савинская О.А.	353
Петрова О.В.	254	Савков Б.Ю.	211
Пимерзин А.А.	328	Савченко С.С.	295
Пимерзин Ал.А.	328	Садовникова Я.В.	201, 352
Пирютко Л.В.	145	Садыков В.А.	81, 148, 194
Плаксин Г.В.	90, 118, 236	Сазонова Н.Н.	148, 194
Платонов В.Е.	261	Саланов А.Н.	31
Плахтинский В.В.	392	Салтыков С.Н.	293
Плещев М.И.	147	Самборская М.А.	243
Плюснин П.Е.	50, 61	Сапрыгина Н.Н.	355
Плясов А.М.	342	Сапрыкин А.И.	80, 286
Поварова Е.И.	343	Сараев В.В.	315
Подкорытов А.Л.	397	Сартаков М.П.	356

Свириденко С.А.	79	Танашев Ю.Ю.	157, 227
Селезнев Р.В.	358	Таран О.П.	156
Селифонова Е.И.	359	Тарасенко Ю.В.	198
Семенов Я.С.	230	Татаринова И.В.	368
Семенова О.И.	48, 84	Телешев А.Т.	14
Семин Г.Л.	132	Теплых А.М.	114
Сергеев М.О.	191	Терентьев Р.А.	340
Сережин П.Ю.	248	Титова О.Л.	314
Сиваев И.Б.	200	Титова Т.А.	214
Сигаева С.С.	55, 139	Токарева О.С.	397
Сизых М.Р.	214	Толкунов С.В.	210
Сильников В.Н.	198, 283, 398	Томилин Д.Н.	254
Симакова И.Л.	156	Тоукач Ф.В.	32
Симонов А.Н.	156	Трачук А.В.	97
Симонов П.А.	156	Трашахова Т.В.	369
Синев М.Ю.	238	Требушат Д.В.	135
Сипягина Н.А.	250	Трегубенко В.Ю.	174
Ситников Л.В.	75	Тренихин М.В.	28, 29, 74, 161, 168
Скиба Г.С.	279	Третьяков Н.Ю.	241
Скорникова С.А.	65	Трофимов Б.А.	254, 368
Скорплюк А.А.	93, 168	Тулеев Б.И.	323
Смирнова А.В.	360	Тумакова Е.С.	371
Смирнова Е.В.	362	Туманов Н.А.	209
Смирнова Н.С.	46, 141, 175	Турусова Е.В.	372
Смоликов М.Д.	21, 151, 162, 188, 192	Тухбатуллин А.А.	373
Смолькина О.Н.	395	Тырков А.Г.	332, 374
Смышляева Ю.А.	251		
Снытников П.В.	132	У	
Собенина Л.Н.	254	Уваркина Д.Д.	226
Собянин В.А.	89, 132	Удалов Е.И.	157, 227
Соколов А.Ю.	295	Удрас И.Е.	152, 174
Солдатова Л.С.	362	Уржумова Е.В.	375
Соловьев Е.А.	252	Уткин В.А.	135
Соловьев С.В.	248		
Солодовниченко В.С.	120	Ф	
Солоненко А.П.	364	Фаттахова З.Т.	238
Сорокин А.М.	292	Федорова Е.Д.	136
Сорокина Т.П.	35, 98, 220	Федосов А.Е.	377
Сорокоумов В.Н.	365	Федотов М.А.	185
Соснина В.В.	196	Фенелонов В.Б.	14, 67
Старков И.А.	51	Фетисова В.А.	263
Староконь Е.В.	145	Фефелов В.Ф.	150, 153
Старцев В.А.	276	Филатов Е.Ю.	50
Стасюк А.Я.	74	Филатова Н.В.	378
Степанов Е.В.	207	Филиппева А.А.	128
Степанов Е.Г.	268	Филистеев О.В.	85
Степанова Л.Н.	134	Фисенко А.В.	391
Степанова Т.С.	223	Фисюк А.С.	19, 218, 224
Степашкин А.А.	130	Фокина Ю.С.	175, 190, 218, 255
Стогний М.Ю.	200	Францина Е.В.	257
Сторожок Н.М.	208, 225	Фролова Е.Е.	380
Стояновский В.О.	45	Фролова Т.В.	380
Стрельникова И.Е.	275		
Стрельникова С.С.	367	Х	
Стрельцов И.А.	117, 129	Хабибулин Д.Ф.	32
Строганова Т.А.	285, 291	Хаджиев С.Н.	36, 282, 301, 302
Струихина Н.О.	169	Халитова А.И.	323
Сукнёв А.П.	43	Хасанова Н.Р.	339
Суляева В.С.	71, 74	Химаныч Е.С.	147
Сурувикин Ю.В.	12	Хисматуллин А.С.	382
		Хлебникова Т.Б.	202, 234
		Холодович А.Н.	156
		Хромова С.А.	258

Т

Худорожков А.К.	171	Шубин Ю.В.	15
Хусаенова А.Р.	397	Шуваева М.А.	52
Ц		Шукаев И.Л.	287
Царев М.В.	384	Щ	
Целютина М.И.	65, 184	Щанкина В.Г.	396
Цыбуля С.В.	70, 142	Ю	
Цыганкова А.Р.	80	Юрьева О.П.	72, 247
Цырульников П.Г.	16, 46, 55, 70, 134, 139, 141, 169, 175, 190, 218, 255	Ющенко Д.Ю.	202, 234
Ч		Я	
Чанышева Т.А.	80	Яблонский О.П.	268
Чарушин В.Н.	369	Якимов Е.В.	397
Чеканцев Н.В.	260	Яковенко Т.В.	302
Черепанова С.В.	70, 142, 271	Яковлев В.А.	17, 92, 258
Черкалин М.С.	384	Яковлева Е.Ю.	88
Черкасова Е.В.	69	Яковлева Ю.С.	265
Чернова А.А.	87	Якушкин С.С.	52
Черноусов Ю.Д.	157, 227	Яринич Л.А.	398
Чесалов Ю.А.	112	Ярощик И.С.	115
Чесноков В.В.	227, 385	Ясюкевич М.М.	260
Чичкань А.С.	227, 385	Ятлук Ю.Г.	329
Чубаров А.С.	261	Яцковская О.В.	119
Чудинова Н.Н.	386		
Чумакова Н.А.	148		
Чумакова Н.Н.	317		
Чумаченко Ю.А.	93		
Чупахин О.Н.	288		
Ш			
Шабанова И.В.	387		
Шаверина А.В.	80		
Шаймардан М.	308		
Шаймухаметова Г.Р.	191		
Шакиров М.М.	261		
Шальгин А.С.	94		
Шаполова Е.Г.	53		
Шарафутдинов М.Р.	175, 255		
Шарипов Г.Л.	373		
Шаркина В.И.	396		
Шаров А.В.	85		
Шарова Е.С.	388		
Шауфлер А.А.	263		
Шафиков М.З.	390		
Шахтшнейдер Т.П.	209		
Шаяпов В.Р.	74		
Шелепова Е.В.	110		
Шелпакова А.С.	391		
Шестакова П.С.	285		
Шетнев А.А.	392		
Шиндлер А.А.	115		
Шириязданов Р.Р.	394		
Шитова Н.Б.	46, 141		
Шишкина О.О.	46, 175		
Шишлов О.Ф.	390		
Шишонкова Н.С.	395		
Шляпин Д.А.	46, 134, 141		
Шмаков А.Н.	56, 62		
Шнидорова И.О.	107, 263		
Шопин В.М.	108		
Штейнборн Д.В.	21		
Штин С.А.	397		



СОДЕРЖАНИЕ

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ

А.В. Лавренов

Синтез, строение и свойства боратсодержащих оксидных катализаторов для процессов нефтехимии и синтеза компонентов моторных топлив.....4

В.И. Вершинин

Достижения, проблемы и перспективы развития аналитической химии5

А.И. Боронин

Применение фотоэмиссионных методов для исследования металл-оксидных катализаторов окисления.....6

А.Ф. Бедило

Нанокристаллические аэрогели оксидов металлов как деструктивные сорбенты и катализаторы.....6

И.В. Мишаков

Каталитическое обезвреживание выхлопных газов дизельных автомобилей.....8

Ю.Г. Кряжев

Макромолекулы с системой полисопряжения и их роль в формировании углеродных структур9

Е.Н. Николаев, И.А. Попов

Возможности современной масс-спектрометрии в решении проблем анализа сверхсложных смесей (нефть, гумус, протеомы).....10

А.Г. Окунев

Циклические методы сжигания и конверсии углеводородов: материалы и технологии.....11

Ю.В. Суровикин

Новые углерод-углеродные композиционные материалы: получение и применение12

В.Л. Кузнецов

Разработка катализаторов синтеза многостенных нанотрубок и исследование их свойств13

Э.Е. Нифантьев, Г.З. Казиев, М.П. Коротеев, А.Т. Телешев, Т.С. Кухарева

Полная переработка отходов заготовки древесины – перспективный путь создания новых материалов и биорегуляторов14

В.Б. Фенелонов, М.С. Мельгунов

Физико-химические принципы самоорганизации пористых наноструктур в растворах....14

Ю.В. Шубин

Получение наноразмерных сплавов благородных металлов термоллизом многокомпонентных соединений-предшественников.....15

П.Г. Цырульников

Новые возможности переработки природных и попутных нефтяных газов16

В.А. Яковлев, В.Н. Пармон

Разработка процессов получения биотоплива через каталитическую переработку биожидкостей..... 17

Д.В. Козлов, А.В. Воронцов, Е.В. Пархомчук, Е.А. Козлова, П.А. Колинко, А.С. Бесов, В.Н. Пармон

Передовые окислительные технологии для защиты окружающей среды 17

Б.Н. Кузнецов

Актуальные направления химической переработки возобновляемой растительной биомассы 19

А.С. Фисюк

Сопряженные полимеры: от полупроводников до сверхпроводников. Синтез, свойства, применение 19

А.С. Белый

Современные представления об устройстве и природе каталитического действия бифункциональных катализаторов превращения углеводов 20

Н.В. Поендаев, Д.В. Штейнборн

Органические мезофазы: синтез, строение, свойства 21

М.Д. Смоликов

Производство современных бензинов на отечественных НПЗ: проблемы и пути решения 21

В.А. Лихолобов

Молекулярные аспекты формирования углеродных наноструктур 23

О.В. Климов, Г.А. Бухтиярова

Бифункциональные катализаторы в гидрогенизационных процессах нефтепереработки 23

Н.Ю. Адонин

Фторированные органические соединения бора: методы получения, реакционная способность и пути использования..... 24

О.Б. Бельская

Превращения металлокомплексного предшественника активного компонента в процессе приготовления катализаторов Pt/Al₂O₃..... 25

КЛЮЧЕВЫЕ ДОКЛАДЫ

В.А. Дроздов, А.Б. Арбузов, М.В. Тренихин, В.А. Лихолобов, М.О. Казаков, А.В. Лавренов

Активированный алюминий: аспекты применения в реакциях каталитического превращения углеводов и хлоралканов..... 28

М.В. Тренихин, В.А. Дроздов, А.Б. Арбузов, А.И. Низовский, В.А. Лихолобов

Исследование стадий активирования алюминия сплавом Ga-In 29

Н.А. Пушкаревский, И.Ю. Ильин, С.Н. Конченко

Направленный синтез гетероэлементных карбонильных кластеров железа: от молекулярных форм до крупных кластерных агрегатов..... 30

А.Н. Саланов

*Применение растровой электронной микроскопии для исследования морфологии и химического состава микро- и наноматериалов.....*31

Ф.В. Тоукач

*Современные методы спектроскопии ЯМР в исследовании природных гликополимеров.....*32

Д.Ф. Хабибулин

*Твердотельная ЯМР спектроскопия для исследования строения локального окружения атомов неорганических материалов.....*32

Л.А. Аркатова

*Интерметаллиды как высокоактивные катализаторы конверсии природного газа.....*33

Л.А. Белая, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, П.В. Липин

*Природные глины как компоненты современных катализаторов крекинга.....*35

Р.В. Кулумбегов, Е.Н. Бирюкова, Т.И. Горяинова, Н.В. Колесниченко, С.Н. Хаджиев

*Особенности синтеза олефинов из диметилового эфира на цеолитных катализаторах ..*36

Е.А. Булучевский

*Адсорбционная осушка углеводородных жидкостей в процессах нефтепереработки и нефтехимии.....*37

А.С. Князев

*Процессы парциального окисления спиртов: от лабораторного эксперимента к промышленному производству.....*38

В.В. Козлов, Л.Л. Коробицына, Я.Е. Барбашин, А.В. Восмерилов

*W-содержащие цеолитные катализаторы неокислительной конверсии метана: активность, дезактивация, регенерация.....*39

О.Н. Бакланова

*Микропористые углеродные материалы: способы получения и области применения.....*41

Л.Г. Пьянова

*Углеродные сорбенты в медицине и протеомике.....*41

А.В. Матвеев

*Природа дезактивации металлов платиновой группы в реакции окисления пропилена.....*42

Б.С. Бальжиниматов, Е.А. Паукштис, Т.В. Ларина, С.В. Ванаг, А.П. Сукнёв, В.Б. Гончаров, А.Н. Загоруйко

*Новый тип катализаторов дожигания органических соединений на основе стекловолокнистых материалов.....*43

А.А. Ведягин, А.М. Володин, В.О. Стояновский, И.В. Мишаков

*О механизмах дезактивации трехмаршрутных катализаторов нейтрализации автомобильных выхлопов.....*45

Д.А. Шляпин, Н.Б. Шитова, О.О. Шишкина, Н.С. Смирнова, П.Г. Цырульников

*Селективное жидкофазное гидрирование ацетилена до этилена на нанесенных палладиевых катализаторах.....*46

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

В.С. Деревщиков, А.И. Лысиков, А.Г. Окунев <i>Новые высокотемпературные регенерируемые сорбенты CO₂ на основе CaO</i>	48
К.С. Голохваст, И.Г. Данилова, М.С. Мельгунов, М.С. Мельгунов, С.Г. Козлова, О.И. Семенова, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин <i>Природные цеолиты: состав, свойства, биологическая активность</i>	48
Д.Б. Васильченко, А.Б. Венедиктов, С.В. Коренев, И.А. Байдина, П.Е. Плюснин, Е.Ю. Филатов <i>Синтез и исследование комплексов родия (III) с гетероциклическими лигандами производными пиридина</i>	50
И.А. Старков, А.С. Кожемяченко, С.Ф. Бычков, А.П. Немудрый <i>Изучение высокотемпературной кислородной проницаемости в Sr_{1-x}La_xCo_{0,8-y}Nb_yFe_{0,2}O_{3-z} перовскитах</i>	51
М.А. Шуваева, О.Н. Мартыанов, С.С. Якушкин, А.В. Ищенко, О.А. Баюков, Г.А. Бухтиярова <i>Синтез и исследование ε-Fe₂O₃/SiO₂ нанокмполитов</i>	52
Е.Г. Шаполова, К.Г. Королёв, О.И. Ломовский <i>Механохимическое взаимодействие хелатирующих полифенольных соединений с диоксидом кремния для получения его растворимых форм</i>	53
А.Б. Рогов <i>Микроплазменный синтез на поверхности алюминия полиоксидных фаз, содержащих Си, Cr, Fe, Ва в матрице из оксида алюминия</i>	54
М.С. Мякишева, А.А. Ведягин, С.С. Сигаева, Ю.Д. Радько, П.Г. Цырульников <i>Наноструктурирование каталитически активного слоя мембран</i>	55
М.Е. Малышев, Е.А. Мельгунова, В.А. Парфёнов, С.Д. Кирик, А.Н. Шмаков, М.С. Мельгунов <i>Простой метод варьирования диаметров мезопор в силикатах SBA-15</i>	56
Н.Н. Леонтьева, О.Б. Бельская, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов, В.А. Лихолобов <i>Исследование влияния природы межслоевого аниона на процесс термического разложения Mg-Al гидротальцита методом HTXRD</i>	58
А.С. Кожемяченко, А.П. Немудрый <i>Исследование кислородного транспорта в SrCo_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-z}, допированном ниобием</i>	59
Е.В. Кабин, В.А. Емельянов, П.Е. Плюснин, В.А. Воробьев, А.В. Алексеев, Н.И. Алферова <i>Синтез и термические свойства нитратоамминокомплексов нитрозорутения</i>	61
М.Г. Иванов, А.Н. Шмаков, О.Ю. Подъячева, В.В. Кузнецов, З.Р. Исмаилов, В.А. Дребущак <i>Кислородная проводимость, каталитическая активность и структурные особенности кислородпроницаемых мембран на основе кобальтитов стронция</i>	62
Е.В. Ильина, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин <i>Синтез и исследование нанокристаллических оксидов VO_x/MgO – деструктивных сорбентов дихлордифторметана</i>	64

А.Ф. Гизетдинова, М.И. Целютина, С.А. Скорникова, О.М. Посохова <i>Синтез высокомолекулярного цеолита ZSM-5 с использованием различного кремнийсодержащего сырья</i>	65
А.А. Епифанова, О.В. Магаев, О.В. Водянкина <i>Детализация процесса формирования силикатно-фосфатных золь-гель систем</i>	66
Е.И. Елькина, М.В. Барматова, В.Б. Фенелонов, М.С. Мельгунов <i>Мезопористые силикатные носители с морфологией «ядро-оболочка» и регулируемые текстурными характеристиками</i>	67
Е.В. Черкасова, И.П. Горюнова <i>Двойные комплексные соли элементов III группы и лантаноидов с тиоцианатохроматным(III)-анионом.....</i>	69
О.А. Булавченко, С.В. Черепанова, Е.Ю. Герасимов, Т.Н. Афонасенко, П.Г. Цырульников, С.В. Цыбуля <i>Структурные особенности поведения оксидной алюмомарганцевой системы (Mn:Al=1:1) при температурном воздействии.....</i>	70
В.С. Суляева, М.Л. Косинова, Ю.М. Румянцев <i>Синтез и характеристика плёнок BC_xN_y, полученных из летучих боразотных соединений методами CVD и PECVD</i>	71
О.В. Антонова, В.А. Надолинный, Е.Г. Ильинчик, М.К. Ковалев, М.С. Мельгунов, О.П. Юрьева, М.И. Рахманова <i>Объемные эффекты при возбуждении триплетных экситонных состояний тетрафенилборат аммония.....</i>	72
В.Р. Шаяпов, В.С. Суляева, М.Л. Косинова, Б.М. Аюпов <i>Синтез и оптические характеристики градиентных пленок карбонитрида бора.....</i>	74
А.Я. Стасюк, М.В. Тренихин, А.Б. Арбузов <i>Исследование процесса активирования сплавов на основе алюминия жидким металлическим сплавом In – Ga методом оптической микроскопии.....</i>	74
Л.В. Ситников <i>Потенциалы нулевого заряда стеклоуглеродного электрода в расплавах галогенидов щелочных металлов</i>	75
В.В. Виноградов, А.В. Агафонов <i>Золь-гель синтез неорганических материалов на основе оксида алюминия с контролируемой наноархитектурой</i>	77
С.А. Свириденко, И.А. Коробецкий <i>Исследование процесса десорбции метана из органической массы угля.....</i>	79
А.В. Шаверина, А.Р. Цыганкова, Т.А. Чанышева, А.И. Сапрыкин <i>Разработка ИСП-АЭС методики анализа высокочистого кремния с предварительным отделением основы.....</i>	80
Л.Г. Капокова, С.Н. Павлова, Р.В. Бунина, Г.М. Аликина, Т.А. Кригер, А.В. Ищенко, В.А. Рогов, В.А. Садыков <i>Исследование влияния природы А-катиона на каталитическую активность и стабильность перовскитов состава $LnFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ и нанокомпозитов на их основе в процессе углекислотной конверсии метана.....</i>	81

Т.Е. Романова, М.В. Курбатова

Натурное моделирование фиторемедиации водоемов, загрязненных кадмием 83

М.К. Ковалев, К.П. Могильников, О.И. Семенова, В.Н. Кручинин, М.С. Мельгунов

Исследование сорбции ионов хрома на модифицированных силикатных упорядоченных материалах 84

О.В. Филистеев, А.В. Шаров

Изучение строения и свойств поверхностного слоя силикагелей, модифицированных моноэтаноламинол 85

А.А. Чернова, Л.А. Кожанова

Сравнение образцов зеленого чая по хроматограммам 87

В.Ю. Белоцерковская, Е.Ю. Яковлева

Газовая хроматография как метод исследования структуры пористых полимеров 88

С.Д. Бадмаев, Г.Г. Волкова, В.Д. Беляев, В.А. Собянин

Паровая конверсия диметилового эфира в водородсодержащий газ на бифункциональном $\text{SiO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализаторе 89

О.И. Кривонос, Г.В. Плаксин

Изучение реакционной способности сапропелей, экстрагированных суб- и сверхкритическим CO_2 90

И.М. Кривобоков, Е.Н. Грибов, А.Г. Окунев

Оптимизация способов приготовления и нанесения каталитического слоя на перфторированные и углеводородные протонпроводящие мембраны для метанольных топливных элементов 91

В.О. Дундич, В.А. Яковлев

Исследование каталитических процессов гидродеоксигенации производных жирных кислот растительного происхождения 92

Ю.А. Чумаченко, А.А. Скорплюк, А.В. Лавренов, Т.И. Гуляева, А.Б. Арбузов, К.С.

Буяльская, И.В. Муромцев, В.А. Дроздов, Е.Н. Кудря

Влияние содержания металлического компонента на свойства катализаторов $\text{Mt}/\text{V}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{Mt} = \text{Pt}, \text{Ni}$) в процессе гидродеоксигенации растительного масла 93

А.С. Шалыгин, А.А. Буднева, Е.А. Паукштис, Г.Г. Волкова

Исследование кислотных свойств бифункциональных катализаторов безгалогенного карбонилирования диметилового эфира в метилацетат 94

Я.Ю. Ворончихина, С.Н. Верещагин, А.Г. Аншиц

Метод исследования проницаемости полых микросферических мембран 95

А.В. Трачук, Г.Г. Кувшинов

Разработка вихревых аппаратов для процессов с участием газа, жидкости и твердой фазы 97

О.В. Потапенко, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, Т.И. Гуляева, Г.Г. Савельева

Исследование влияния кислотно-основных свойств добавок к катализатору крекинга на содержание серы в жидких продуктах 98

Р.В. Романовский, Е.Н. Ивашкина

Разработка единого критерия оценки эффективности Pt-катализаторов дегидрирования высших n-парафинов 100

А.А. Кухленко, Д.Б. Иванова, М.С. Василишин

Разработка математической модели процесса растворения в аппарате роторно-пульсационного типа 101

Е.А. Булчевский, А.В. Лавренов

Кинетические закономерности и молекулярномассовое распределение продуктов олигомеризации этилена на катализаторе $NiO/V_2O_5-Al_2O_3$ 102

П.В. Липин, В.П. Доронин

Влияние условий проведения процесса на образование целевых продуктов в процессах традиционного и глубокого каталитического крекинга 104

С.О. Резниченко, М.А. Ратасеп

Экспериментальное исследование очистки нитрозных газов в роторном абсорбере 105

А.П. Коскин, А.А. Ведягин, И.В. Мишаков, А.С. Носков

Изучение гетерогенно-каталитической реакции газофазного нитрования ароматических соединений 106

И.М. Долганов, И.О. Шнидорова, Е.Н. Ивашкина

Создание объединенной моделирующей системы для расчета стадий получения линейных алкилбензолов с рециркуляцией сырья 107

К.И. Дмитриев, В.М. Шопин

Исследование осаждения дисперсного углерода из аэрозольного потока в слое углеродных гранул 108

Е.В. Шелепова, А.А. Ведягин, А.С. Носков

Математическое моделирование процесса дегидрирования пропана в каталитическом мембранном реакторе: влияние параметров на характеристики процесса 110

С.В. Будуква, О.В. Климов, А.В. Пашигрева, Г.А. Бухтиярова, Т.В. Ларина, Д.И. Кочубей, И.П. Просвирин, Ю.А. Чесалов, В.И. Зайковский, А.С. Носков

Регенерация современных катализаторов гидроочистки 112

А.М. Теплых, А.Ю. Огнев, В.М. Александрова, А.Г. Кудашов, А.А. Батаев, И.С. Лаптев

Технологические особенности создания композиционных материалов на основе эпоксидных матриц с наноразмерной упрочняющей фазой 114

И.С. Ярощик, А.А. Шиндлер, В.Ф. Борбат

Использование углеродных материалов для сорбционного извлечения родия (III) из хлоридных растворов 115

И.А. Стрельцов, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин

Получение углеродных нановолокон «перистой» морфологии из углеводов 117

В.А. Офицына, Г.В. Плаксин

Получение микропористых углеродных изделий на основе фурфурола 118

О.В. Яцковская, О.А. Княжева, О.Н. Бакланова, Т.И. Гуляева

Темплат-синтез углерода в пространстве мезопористого оксида кремния 119

В.С. Солодовниченко, Ю.Г. Кряжев, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов <i>Модификация сорбентов на основе полихлорвиниленов нанодисперсным SiO₂</i>	120
С.В. Дмитриев, Ю.И. Бауман <i>Исследование углеродной эрозии металлов и сплавов в процессе каталитического пиролиза хлоруглеводородов</i>	121
И.В. Аникеева, Ю.Г. Кряжев <i>Новые возможности модификации наноглобулярного углерода</i>	123
О.А. Кохановская, Г.И. Раздьяконова <i>Влияние морфологии дисперсного углерода на упруго-прочностные свойства наполненных гидрогелей на основе поливинилового спирта</i>	124
О.В. Красникова, Е.И. Андрейков <i>Нефтекаменноугольные пеки как предшественники углеродных материалов</i>	125
Ю.И. Бауман <i>Влияние состава массивных катализаторов на скорость разложения 1,2-дихлорэтана</i>	126
А.А. Филиппева, Г.И. Раздьяконова <i>Изучение реологических свойств водных суспензий дисперсного углерода</i>	128
Е.А. Жукова, И.А. Стрельцов, И.В. Мишаков, А.А. Ведягин <i>Ультразвуковой метод для получения катализаторов разложения углеводородов</i>	129
К.В. Елумеева, В.Л. Кузнецов, А.В. Ищенко, Н.Ю. Бейлина, А.А. Степашкин <i>Высокочистые многостенные углеродные нанотрубки</i>	130
А.В. Веселовская, О.Н. Бакланова, Т.С. Годовикова, Л.Г. Пьянова, В.А. Лихолобов <i>Углеродный сорбент для протеомных исследований</i>	131
К.М. Каприелова, И.И. Овчинников <i>Подходы к повышению эффективности Pt/C катализаторов жидкофазного окисления спиртов</i>	132
Д.И. Потемкин, Г.Л. Семин, П.В. Снытников, В.А. Собянин <i>Глубокая очистка водородсодержащих смесей от монооксида углерода путем его селективного окисления на медно-цериевых катализаторах в микроканальных реакторах</i>	132
Л.Н. Степанова, Д.А. Шляпин, П.Г. Цырульников, В.И. Вершинин <i>Синтез катализаторов (CuO+CeO₂)/стеклоткань для очистки обогащенных водородом смесей от CO</i>	134
Д.В. Требушат, В.А. Уткин, Л.И. Кузнецова, Н.И. Кузнецова <i>Окислительное бромирование алкенов в присутствии катализатора Pd(OAc)₂-LiNO₃ в среде HOAc-bmimBr-HBr</i>	135
Е.Д. Федорова, М.О. Казаков, А.В. Лавренов, Т.А. Калинина <i>Изучение влияния химического состава и условий термообработки на свойства системы SO₄²⁻-ZrO₂-Al₂O₃ как катализатора алкилирования изобутана бутенами</i>	136
А.А. Брылякова, В.В. Городецкий <i>Природа координации водорода и кислорода в смешанном адсорбционном слое на грани Pt(111): DFT-расчеты</i>	137

С.С. Сигаева, П.Г. Цырульников

Влияние природы материала катализатора на образование продуктов субокислительного высокотемпературного пиролиза метана 139

О.И. Зеленкина, А.А. Ведягин

Исследование реакции диспропорционирования СО на металлах подгруппы железа 140

Н.С. Смирнова, Д.А. Шляпин, Л.С. Кибис, Н.Б. Шитова, П.Г. Цырульников

Влияние природы предшественника на активность и селективность Pd-Ga/Сибунит катализаторов жидкофазного гидрирования ацетилена в этилен 141

Е.А. Козлова, Т.П. Коробкина, М.А. Насалевич, С.В. Черепанова, А.В. Воронцов, С.В. Цыбуля, А.А. Валеева, Н.С. Кожевникова, А.А. Лемке, А.А. Ремпель

Фотокаталитическое окисления этанола под видимым светом на полупроводниковых катализаторах 142

М.О. Казаков, А.В. Лавренов

Дегидроалкилирование аренов алканами на катализаторе NiO-Re₂O₇/SO₄²⁻-ZrO₂ 144

М.В. Парфенов, Е.В. Староконь, Л.В. Пирютко, С.И. Аборнев, Г.И. Панов

Разработка методики экстракции с цеолита FeZSM-5 продуктов окисления CH₄ α-кислородом при 25°C 145

А.А. Голованов, М.И. Плещев, И.А. Грачева, Е.С. Химаныч

Получение эфиров на основе трет-бутанола и спиртов C₂-C₄ в присутствии сульфокатионитов 147

Е.Л. Губанова, Н.Н. Сазонова, В.А. Садыков, А.С. Бобин, Г.М. Аликина, С.А. Покровская, Н.А. Чумакова, Н.В. Мезенцева, К. Миродатос

Углекислотная конверсия метана в синтез-газ на PtLnCeZrO каталитических системах 148

В.А. Горбунов, А.В. Мышлявцев, М.Д. Мышлявцева, В.Ф. Фефелов

Изучение адсорбции циклических углеводородов на реконструированной Si(001): имитационное моделирование 150

К.В. Казанцев, М.Д. Смоликов, Е.В. Затолокина, Е.А. Паукштис, А.С. Белый

Исследование влияния состояния платины и форм адсорбции водорода на изомеризацию n-гексана на сульфатно-циркониевых катализаторах 151

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

Сопряженная ароматизация бутана и гексана: влияние физико-химических свойств катализаторов на кинетические параметры реакции 152

В.А. Горбунов, А.В. Мышлявцев, М.Д. Мышлявцева, В.Ф. Фефелов

Исследование простейшей модели многоцентровой адсорбции молекул с возможностью различной ориентации в адсорбционном монослое 153

Ю.В. Дубинин, В.В. Каичев, А.В. Матвеев, В.В. Городецкий

In situ исследование окисления пропилена на палладии методами РФЭС и масс-спектрометрии 154

И.В. Делидович, О.П. Таран, Л.Г. Матвиенко, А.Н. Симонов, Б.Л. Мороз, П.А. Пыряев, И.Л. Симакова, А.Н. Холодович, П.А. Симонов, В.И. Бухтияров, В.Н. Пармон <i>Исследование селективного окисления глюкозы до глюконовой кислоты в присутствии Pt, Pd и Au-содержащих катализаторов</i>	156
Е.И. Удалов, Ю.Ю. Танашев, В.А. Болотов, Ю.Д. Черноусов, В.Н. Пармон <i>Каталитический пиролиз тяжелых углеводородов под действием СВЧ излучения</i>	157
А.В. Бухтияров, А.В. Нартова, Р.И. Квон <i>Адсорбция оксида азота на модельных золотых катализаторах</i>	158
Г.В. Мамонтов, Н.В. Дорофеева, О.В. Магаев, А.С. Князев, О.В. Водянкина <i>Изучение реакционной способности поверхности Ag-содержащих катализаторов окисления спиртов методами ТПВ H₂ и ТПВ СО</i>	159
А.Б. Арбузов, В.А. Дроздов, М.В. Тренихин, М.О. Казаков, А.В. Лавренев, В.А. Лихолобов <i>Исследование взаимодействия активированного алюминия с трет-бутилхлоридом в среде изобутана</i>	161
Е.А. Белопухов, А.С. Белый, Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов <i>Гидроизомеризация бензола в смеси с n-гептаном на катализаторах Pt/H-морденит</i>	162
С.Е. Малыхин, А.М. Володин, А.Ф. Бедило <i>Механизм разделения зарядов и образования радикалов на оксидных поверхностях: роль хемосорбированной воды</i>	164
Е.А. Аликин, С.Ю. Бочкарев, А.С. Волков, А.С. Карпов, В.Н. Рычков <i>Синтез и исследование композиционной системы Al₂O₃ – Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂</i>	166
И.В. Десятых, А.А. Ведягин <i>Формирование рабочего слоя мембранных и фильтрующих материалов методом ПСТ. 167</i>	167
О.А. Княжева, О.Н. Бакланова, Н.Н. Леонтьева, Т.И. Гуляева, А.В. Лавренев, А.А. Скорплюк, М.В. Тренихин, В.А. Лихолобов <i>Особенности взаимодействия солей Mo и Ni в условиях механохимического синтеза массивного катализатора гидропереработки нефтяных фракций</i>	168
Т.Н. Афонасенко, Н.О. Струихина, П.Г. Цырульников <i>Влияние природы топливной добавки при синтезе катализаторов CuO-CeO₂/стеклоткань методом ПСТ на их каталитические свойства в реакции селективного окисления СО в присутствии H₂</i>	169
А.К. Худорожков, И.Э. Бекк, М.А. Машковцев, И.П. Просвирин, В.И. Бухтияров <i>Биметаллические палладиевые катализаторы полного окисления метана: приготовления и свойства</i>	171
О.С. Павлова, Н.В. Дорофеева, Г.В. Мамонтов, О.В. Водянкина <i>Ag-содержащие катализаторы на основе смешанных фосфатов циркония-кремния для процесса окисления этиленгликоля.....</i>	172
Е.И. Немыкина, Н.А. Пахомов, В.А. Рогов, Т.В. Ларина, А.А. Брылякова, С.В. Богданов <i>Исследование состояний нанесенного оксида хрома в модифицированных алюмохромовых катализаторах дегидрирования низших C₃-C₅ парафинов</i>	173

В.Ю. Трегубенко, И.Е. Удрас, Н.Н. Леонтьева, Э.М. Мороз, А.С. Белый <i>Исследование структуры носителей и катализаторов риформинга рентгеновскими методами</i>	174
О.О. Шишкина, Ю.С. Фокина, Н.С. Смирнова, П.Г. Цырульников, М.Р. Шарафутдинов, А.И. Низовский <i>Изучение катализаторов Pd/γ-Al₂O₃/Стеклоткань, приготовленных методом ПСТ, в реакции жидкофазного селективного гидрирования C₂H₂ до C₂H₄</i>	175
Р.М. Мироненко, О.Б. Бельская, В.А. Лихолобов <i>Влияние структурного модифицирования поверхности оксида алюминия на взаимодействие с ней хлоридных комплексов платины (IV) и свойства нанесенной платины</i>	177
Д.А. Медведев, А.М. Володин <i>Исследование донорных и акцепторных центров модифицированных металлами оксидных катализаторов методом парамагнитного зонда</i>	178
А.А. Лысова <i>Исследование процесса приготовления катализаторов Ni/γ-Al₂O₃ методами ЯМР томографии и УФ-ВИД микроскопии</i>	179
К.А. Леонова, О.В. Климов, М.С. Мельгунов, Т.В. Ларина, Д.И. Кочубей, С.В. Будуква, А.С. Носков <i>Катализатор гидроочистки легких нефтяных фракций, полученный путем локализации биметаллического кобальт-молибденового соединения в порах носителя заданного размера</i>	181
А.А. Лемке, А.А. Ремпель <i>Флуоресценция перспективных фотокатализаторов на основе стабилизированных частиц сульфида кадмия</i>	182
Т.П. Киселева, М.И. Целютина, О.М. Посохова <i>Разработка высокоэффективного катализатора депарафинизации масляных фракций</i>	184
В.Ю. Перейма, О.В. Климов, М.А. Федотов, И.П. Просвирин, Д.И. Кочубей, С.В. Будуква, А.С. Носков <i>Использование биметаллических комплексных Ni-W соединений для приготовления катализаторов глубокой гидроочистки нефтяных фракций</i>	185
М.С. Михайлова, А.В. Лавренов, Е.А. Булчевский, А.Б. Арбузов, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов, Н.В. Антоничева <i>Одностадийное получение пропилена из этилена на катализаторе NiO-Re₂O₇/V₂O₅-Al₂O₃</i>	187
Н.И. Горянская, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, А.С. Белый <i>Приготовление и исследование металлцеолитных катализаторов селективного гидрокрекинга n-алканов для производства экологически чистых топлив</i>	188
Ю.С. Фокина, П.Г. Цырульников <i>Катализаторы окисления CO Ag/Al₂O₃/Стеклоткань и Ag/SiO₂/Стеклоткань, приготовленные методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ)</i>	190

А.Ю. Антонов, О.А. Боева, К.Н. Жаворонкова, А.А. Ревина, М.О. Сергеев, Г.Р. Шаймухаметова <i>Катализаторы на основе наночастиц Pt в реакции изотопного обмена в молекулярном водороде</i>	191
Л.И. Бикметова, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, М.Д. Смоликов, А.С. Белый <i>Синтез и исследование каталитических композиций для изомеризации n-гексана на основе сульфатированного диоксида циркония</i>	192
Н.В. Мезенцева, Е.Г. Зевак, Р.В. Гуляев, Т.А. Кригер, А.В. Ищенко, Е.Л. Губанова, Н.Н. Сазонова, Е.Н. Ермакова, В.А. Рогов, В.А. Садыков <i>Нанокристаллические допированные твердые растворы Ce-Zr-O, промотированные Pt и/или Ni: синтез, свойства и каталитическая активность в углекислотной конверсии метана.....</i>	194
С.В. Байков, Е.Р. Кофанов, В.В. Соснина, Г.Г. Красовская, А.С. Данилова <i>Синтез 1,2,4-оксадиазолов на основе 2-(3-гидрокси -3-хиноксалинил)бензойной кислоты</i>	196
Р.В. Воронов, Е.Р. Кофанов <i>Методы получения (5-аминоарил-1,3-диоксопергидроизоиндол-2-ил)карбоновых кислот</i>	197
Ю.В. Тарасенко, Т.В. Абрамова, В.Н. Сильников <i>Синтез морфолиновых и флуоресцентно меченых морфолиновых нуклеозидтрифосфатов</i>	198
М.Ю. Стогний, И.Б. Сиваев, М.В. Захарова, В.И. Брегадзе <i>Синтез функциональных производных 7,8-дикарба-нидо-ундекаборатного аниона.....</i>	200
Я.В. Садовникова, А.М. Курманов, А.В. Колобов <i>Дегидрогенизация 4,5-дигидропиридазин-3(2H)-онов.....</i>	201
Д.Ю. Ющенко, Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай <i>Жидкофазное каталитическое окисление замещённых аминокислот пероксидом водорода</i>	202
А.В. Веселовская, Т.С. Годовикова, Л.Г. Пьянова, В.А. Лихолобов <i>Ковалентное связывание модифицированного углеродного сорбента с белками плазмы крови</i>	203
М.В. Овчаров, А.В. Варламов <i>Разработка синтетических подходов к получению пиримидоазицинов</i>	204
А.А. Гринько, Д.Е. Дмитриев, А.К. Головки <i>Расчет структур молекул фракций нефтяных асфальтенов на основе данных структурно-группового анализа.....</i>	205
М.М. Джонс, С.А. Булгакова, И.А. Казанцева, Е.В. Степанов, И.А. Пантюхина <i>Зависимость электро-оптических свойств PDLC пленок от состава и структуры полимерной матрицы.....</i>	207
Ю.В. Болдырева, Н.М. Сторожок <i>Участие олигопептидов в процессе перекисного окисления липидов</i>	208
С.А. Мызь, Т.П. Шахтшнейдер, Н.А. Туманов, Е.В. Болдырева <i>Синтез и свойства смешанных кристаллов мелоксикама.....</i>	209

С.А. Ковалева, Т.Н. Борисова, Л.Г. Воскресенский, С.В. Толкунов <i>Превращения 2-метил-1-арил-1,2,3,4-тетрагидробензотиено[2,3-с]пиридинов под действием активированных алкинов</i>	210
М.Ю. Афонин, Б.Ю. Савков, В.А. Максаков <i>Активация хлоруглеводородов кластерными карбонилат-анионами осмия</i>	211
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ	
Д.Г. Асеев, А.А. Батоева, М.Р. Сизых, А.М. Володин, Т.А. Титова <i>Исследование закономерностей кавитационной активации радикально-цепных реакций</i>	214
Л.В. Бармасова, И.В. Десятых, А.А. Ведягин, А.М. Володин, И.В. Мишаков <i>Исследование модельных трехмаршрутных катализаторов дожигания автомобильных выхлопов</i>	215
Л.В. Бельская, О.А. Голованова <i>Физические методы в исследовании различных биосубстратов ротовой полости человека</i>	216
Л.В. Беляева, Ю.П. Богза, В.Б. Беляев, А.С. Фисюк <i>Новый подход к синтезу замещенных 4Н-тиено[3,2-с]хромен-2-карбальдегидов</i>	218
Н.С. Бриленок, Ю.С. Фокина, П.Г. Цырульников, В.И. Вершинин <i>Каталитические свойства нанесённых катализаторов Ag/Al₂O₃/Стеклоткань и Ag/SiO₂/Стеклоткань в реакциях окисления СО и разложения перекиси водорода</i>	218
Л.А. Булучевская, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, Т.И. Гуляева <i>Механизм фиксации соединений ванадия и никеля на смешанном магний-алюминиевом оксиде</i>	220
А.Д. Волосников, Г.В. Иванцова <i>Оценка сорбционной способности некоторых кишечных энтеросорбентов и бентонитовых глин Зырянского месторождения в отношении природных антиоксидантов</i>	221
Н.А. Гаас, Т.С. Степанова, Н.В. Кандалинцева, А.Е. Просенко <i>Синтез и антиоксидантная активность гидроксibenзилтиоалкановых кислот и их солей</i>	223
Д.С. Гончаров, А.С. Фисюк <i>Внутримолекулярная циклизация фенилацетамидов β-енаминокетонов. Синтез 3-Фенилпиридин-2(1H)-онов</i>	224
Н.В. Гуреева, Н.М. Сторожок <i>Кинетика процесса пероксидного окисления липидов в присутствии фенольных соединений различной степени экранированности</i>	225
М.С. Гынгазова, М.В. Короленко, Нгуен Тиен Тхак, Д.Д. Уваркина <i>Моделирование реактора каталитического риформинга с движущимся слоем катализатора</i>	226
П.П. Дик, Е.И. Удалов, Ю.Ю. Танашев, В.В. Чесноков, А.С. Чичкань, В.И. Зайковский, А.А. Брылякова, В.А. Болотов, Ю.Д. Черноусов, В.Н. Пармон <i>Образование углеродных наноструктур из алканов при нагреве катализатора СВЧ излучением</i>	227

О.С. Рощенко, Е.В. Дмитриева, С.В. Афанасьев <i>Аппараты каталитического окисления метанола в формальдегид</i>	229
В.П. Друзьянова, Я.С. Семенов, Д.С. Осипов <i>К переработке и утилизации органических отходов сельского хозяйства</i>	230
М.Н. Зверева, Л.В. Долгушина <i>Применение теории функционала плотности к анализу механизма реакции аминирования дихлорюглона</i>	232
Т.М. Зильберштейн, А.И. Кочнев, М.В. Липских, А.А. Носиков, С.С. Галибеев <i>Использование СВЧ-излучения в процессе тримеризации этилена</i>	233
В.Н. Конев, Д.Ю. Ющенко, Ю.В. Матцат, Т.Б. Хлебникова, З.П. Пай <i>Новые азотсодержащие лиганды для катализаторов асимметрических реакций</i>	234
Ю.И. Костюкевич <i>Динамика электронно-колебательных волновых пакетов индуцированная фемтосекундными лазерными импульсами</i>	235
О.И. Кривонос, В.Д. Галдина, Г.В. Плаксин <i>Изучение поликомпонентных битуминозных песчаников Монголии с целью их дальнейшего применения в дорожно-строительных материалах</i>	236
Л.В. Лисовская, О.С. Рощенко, С.В. Афанасьев <i>Каталитический способ очистки дымовых газов от оксидов азота и киотский протокол</i>	237
В.И. Ломоносов, Ю.А. Гордиенко, З.Т. Фаттахова, М.Ю. Синев <i>Построение непротиворечивой количественной кинетической модели окислительной конденсации метана</i>	238
А.К. Досмаганбетов, Ю.С. Куксгауз, Л.Н. Малютин <i>Получение особо чистого диоксида кремния для керамических изделий</i>	240
Е.А. Маршинина, Н.В. Коэмец, В.В. Батурин, Н.Ю. Третьяков <i>Хроматографический метод определения компонентного состава газоконденсата</i>	241
Д.И. Ишутенко, П.П. Минаев, П.А. Никульшин, В.В. Коновалов <i>Селективность катализаторов гидродесульфуризации на основе некоторых гетерополисоединений молибдена б-го ряда в условиях гидроочистки бензинов каталитического крекинга</i>	242
О.Е. Митянина, М.А. Самборская, А.В. Кравцов <i>Анализ динамики реакционно-ректификационных процессов на примере синтеза МТБЭ</i>	243
Р.Г. Пархоменко <i>Определение содержания 3,4-бензпирена в снежном покрове г. Барнаула</i>	245
К.Ю. Пронин, Е.В. Балашова, М.Н. Курмаева <i>Синтез диэфиров на основе адитиновой кислоты</i>	246
М.И. Рахманова, В.А. Надолинный, О.П. Юрьева <i>Вхождение ионов титана в структуру синтетического и природного алмаза</i>	247

П.Ю. Серезин, С.В. Соловьев, Б.Н. Бычков, Р.В. Кильдишов, Т.Ф. Овчинникова <i>Разработка и совершенствование комбинированных процессов разделения и очистки лигносодержащих отходов таллового масла</i>	248
Н.А. Сипягина, Р.С. Бегунов <i>Синтез мономеров для протонпроводящих мембран на основе полибензимидазолов</i>	250
Ю.А. Смышляева, Э.Д. Иванчина, А.В. Кравцов <i>Применение методов математического моделирования при оптимизации процесса компаундирования товарных бензинов</i>	251
Е.А. Соловьев, В.В. Ласуков, Г.Г. Кувшинов <i>Получение водорода селективным каталитическим пиролизом легких углеводородов на биметаллических Ni-содержащих катализаторах</i>	252
Д.Н. Томилин, Л.Н. Собенина, О.В. Петрова, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов <i>Нуклеофильное присоединение вторичных аминов к 2-этинил-4,5,6,7-тетрагидроиндолам</i>	254
Ю.С. Фокина, П.Г. Цырульников, М.Р. Шарафутдинов, А.И. Низовский <i>Формирование катализаторов Ag/Al₂O₃/Стеклоткань и Ag/SiO₂/Стеклоткань, приготовленных методом поверхностного самораспространяющегося термосинтеза (ПСТ)</i>	255
Е.В. Францина, Ю.И. Афанасьева, Е.А. Максимова <i>Оценка кинетических параметров двух Pt-катализаторов дегидрирования</i>	257
С.А. Хромова, В.А. Яковлев <i>Несульфидированные катализаторы гидрооблагораживания бионефти</i>	258
Н.В. Чеканцев, Е.М. Литвак, Э.Д. Иванчина, М.М. Ясюкевич, Е.О. Горда <i>Оптимизации реакторного оборудования и условий промышленной эксплуатации процесса изомеризации пентан-гексановой фракции</i>	260
А.С. Чубаров, М.М. Шакиров, А.В. Максимов, В.Е. Платонов, И.В. Коптюг, Д.Г. Кнорре, Т.С. Годовикова <i>Фторсодержащий ацилирующий реагент на основе тиолактона гомоцистеина для модификации белков</i>	261
А.А. Шауфлер <i>Роль процессов ректификации в разработке и апробации технологий при получении продукции от лабораторных образцов до опытно-промышленных партий</i>	263
И.О. Шнидорова, В.А. Фетисова, Е.Н. Ивашкина <i>Разработка математической модели процесса алкилирования с учетом реакционной способности углеводов</i>	263
Ю.С. Яковлева, Т.Н. Косарева, Г.А. Рызванович, Р.С. Бегунов <i>Закономерности восстановления 1-Нт-2,4динитробензолов</i>	265
ЗАОЧНЫЕ ДОКЛАДЫ	
М.А. Абрамов, Е.Г. Степанов, О.П. Яблонский <i>Методы механохимии в приготовлении высокодисперсных оксидных порошков</i>	268

З.С. Алихонова, З.Р. Кадырова <i>Твердофазовое взаимодействие в системе алюмоферритов магния</i>	269
И.С. Амосова, Е.И. Андрейков, М.В. Зорин <i>Получение углеродных материалов с повышенным содержанием азота путем карбонизации углеродных прекурсоров с полиакрилонитрилом</i>	270
У.В. Анчарова, Н.З. Ляхов, А.П. Немудрый, С.В. Черепанова <i>Наноструктурирование нестехиометрических кислородпроводящих перовскитов</i>	271
Е.С. Афанасьев, Л.М. Голенева, А.А. Аскадский <i>Синтез и физико-механические свойства градиентных полиуретан-полиизоциануратных полимерных материалов</i>	273
М. Жумабек, Т.С. Байжуманова <i>Переработка метана природного газа в синтез-газ</i>	274
Г.В. Баранова, Е.В. Жариков, И.С. Быков, Е.Е. Гринберг, И.Е. Стрельникова <i>Получение прозрачной керамики с использованием наноструктурированных порошков иттрий-алюминиевых гранатов, синтезированных по алкоксотехнологии</i>	275
Н.В. Баранова, Л.К. Неудачина, В.А. Старцев <i>Новые полимерные хелатные сорбенты для сорбционно - спектроскопического определения ионов переходных металлов</i>	276
Е.Д. Барлыкбеков, Л.Д. Волкова, Н.А. Закарина <i>Пилларированный таганский монтмориллонит в железной форме в крекинге вакуумного газойля</i>	277
А.Е. Батов, М.Х. Кадиева, Х.М. Кадиев, А.У. Дандаев <i>Каталитическая переработка биомассы с применением наноразмерных катализаторов</i>	278
Г.С. Скиба, Ю.А. Безымянова <i>Использование декартовой системы координат для описания фазовых равновесий и оптимизации политермического кристаллизационного разделения солей в многокомпонентных системах</i>	279
М.С. Белов, Н.С. Каримова, С.А. Рябов <i>Нанодисперсные наполнители как модификаторы ПВХ композиций</i>	281
Е.Н. Бирюкова, Т.И. Горяинова, Н.В. Колесниченко, Р.В. Кулумбегов, С.Н. Хаджиев <i>Механизм превращения диметилового эфира на цеолитсодержащих катализаторах</i>	282
Б.И. Будилкин, Д.А. Коневец, С.В. Васильева, В.Н. Сильников <i>Дизайн и синтез пиримидиновых нуклеотидов, несущих линкер с ацетиленовым фрагментом</i>	283
В.К. Василин, П.С. Шестакова, Т.А. Строганова <i>Необычная перегруппировка 3-ациламино-2-фурфурилфуоро[2,3-<i>b</i>]пиридинов</i>	285
Э.А. Вторушина, А.И. Сапрыкин, Г. Кнарр <i>Определение низких содержаний йода в биологических объектах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) с применением газовой генерации</i>	286

А.А. Ганноченко, И.Л. Шукаев <i>Новый керамический катодный материал для литиевых источников тока</i>	287
О.И. Головачева, Р.М. Исламова, Ю.Б. Монаков, О.Н. Чупахин <i>Радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии производных ферроцена</i>	288
М.В. Горюхин <i>Особенности мониторинга загрязнения тяжелыми металлами поверхностных вод на примере р. Лев. Хинган</i>	290
М.С. Дарма, Т.А. Строганова, В.К. Василин, Г.Д. Крапивин <i>Некоторые особенности внутримолекулярной циклизации 3-аминотиено[2,3-<i>b</i>]пиридинкарбоксамидов</i>	291
Д.В. Демидов, И.П. Просвирин, А.М. Сорокин, В.И. Бухтияров <i>Модельные наноразмерные Ag/HOPG катализаторы: приготовление и изучение их свойств</i>	292
И.С. Денисов, С.Н. Салтыков <i>Роль отдельных элементов микроструктуры железоуглеродистых сталей при бестоковом растворении в азотнокислой и перхлоратной среде</i>	293
М.А. Дергунов, Г.А. Мун, А.Ю. Соколов, С.С. Савченко <i>Кинетика и сорбционные особенности полиэлектролитных гидрогелей на основе 2-гидроксиэтилакрилата</i>	295
О.С. Ефимова, Ю.Ф. Патраков <i>Синтез модифицированных углеродных материалов на основе бурого угля</i>	295
В.И. Жук, В.Я. Кудяков, С.М. Перин <i>Коррозионное поведение стали 20Х23Н18 и сплава Х30Н45ЮТ в эвтектическом расплаве карбонатов лития и калия</i>	297
Е.А. Захарычев, С.А. Рябов <i>Модификация структуры и свойств эластичных пенополиуретанов углеродными нанотрубками</i>	298
Н.В. Игнатова, В.А. Новоженев <i>Физико-химические свойства композиционных материалов на основе модифицированной древесины и соединений натрия</i>	299
Е.В. Ильюшенко, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко, Г.А. Арустамян <i>Микроэмульсионное инкапсулирование инсулина</i>	300
Д.А. Ионин, Н.А. Маркова, Н.В. Колесниченко, С.Н. Хаджиев <i>Конверсия синтез-газа в бензин через диметилловый эфир</i>	301
М.Х. Кадиева, С.Н. Хаджиев, Х.М. Кадиев, Т.В. Яковенко <i>Закономерности формирования наноразмерных частиц катализатора в углеводородных средах</i>	302
И.И. Гринвальд, И.Ю. Калагаев <i>Пространственное разделение зарядов в молекулах четыреххлористого углерода в жидкой фазе. ИК-спектральные проявления</i>	303

Н.В. Камкина, С.В. Красников, Д.А. Евграфова <i>Синтез вицинальных дибромзамещенных <i>n</i>-алкилбензойных кислот и синтеза на их основе.....</i>	304
Т.А. Коваленко, Л.Н. Адеева <i>Кинетические закономерности сорбции тяжелых металлов на углеродминеральном сорбенте из сапропеля.....</i>	305
Е.Н. Комина, В.М. Макаров, С.М. Капустин <i>Отход зеленого масла – многоцелевое сырье.....</i>	307
З.С. Конуспаева, М. Шаймардан, С.Р. Конуспаев <i>Катализаторы селективного гидрирования бензола в решении проблемы получения экологически чистого бензина.....</i>	308
Н.А. Корнаухова, Н.А. Закарина <i>Влияние PW_{12} на гидроконверсию <i>n</i>-гексана на Ni катализаторах, нанесенных на столбчатый (Al) монтмориллонит.....</i>	309
А.С. Кошель, О.Г. Мищенко <i>Особенности фотопревращения замещенных <i>n</i>-хинонов в растворах насыщенных углеводов.....</i>	311
Е.Е. Лаконцева, М.Ю. Красавин <i>Синтез разнообразных пиразолонов на основании продуктов гидразо-Уги реакции.....</i>	312
М.М. Никульников, М.Ю. Красавин <i>Диастереомерно чистые пиперазин-2,5-дионы на основе природных аминокислот.....</i>	313
А.К. Куанчалиева, В.Б. Ковалев, А.В. Великородов, О.Л. Титова, О.В. Дегтярев <i>Синтез и изучение противогрибковой активности некоторых гетарилкарбаматов.....</i>	314
А.С. Кузаков, В.В. Сараев, П.Б. Крайкивский, Д.А. Матвеев, А.И. Вильмс <i>Синтез и структура трикоординационных соединений одновалентного никеля как компонентов никелькомплексных каталитических систем.....</i>	315
О.В. Кузевич, Н.Н. Чумакова <i>Композиционные материалы на основе системы $ZrO_2 - ZrN - AlN$.....</i>	317
Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина, Т.А. Редькина, Ю.Ю. Михайлина, А.В. Пестов <i>Извлечение переходных металлов хелатным сорбентом на основе полититаносилоксана, функционализированного группами иминодипропионовой кислоты.....</i>	318
И.П. Лебедева, Д.Г. Лазарев, О.И. Дошлов, Н.П. Лебедева <i>Определение влияния состава сырья на удельное электросопротивление углеродной массы.....</i>	319
А.А. Леонтьева, А.А. Ершов, Н.И. Машин <i>Рентгенофлуоресцентный анализ систем Ni-Fe/Cr.....</i>	321
Е.Ю. Логачева, В.В. Коншин <i>Фильтры на основе дитиосемикарбазонцеллюлозы для рентгенофлуоресцентного определения кобальта.....</i>	322

О.П. Лойко, А.И. Халитова, Б.И. Тулеуов, С.М. Адекенов <i>Изучение комплексообразования кверцетина с ионами кобальта (II)</i>	323
А.С. Лядов <i>Изучение влияния различных факторов на формирование и каталитическую активность железного катализатора в условиях трехфазного синтеза фишера-тропша</i>	324
М.М. Малимбаева, Н.А. Закарина <i>Текстурные и кислотные свойства пилларированного цирконием таганского монтмориллонита в Na- и Ca-форме</i>	325
Е.В. Миронец, Т.В. Коновчук, Д.О. Перевезенцева <i>Исследование условий получения гидрозолей золота и серебра.....</i>	327
А.В. Можаяев, П.А. Никульшин, Ал.А. Пимерзин, Ю.В. Еремина, В.В. Коновалов, А.А. Пимерзин <i>Каталитические и структурные свойства сульфидных катализаторов гидроочистки, приготовленных на основе декамолибдодикобальтата аниона $[Co_2Mo_{10}O_{38}H_4]^{6-}$</i>	328
Ю.С. Москалева, А.С. Засухин, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук, В.А. Осипова <i>Изучение влияния кислотности среды на извлечение ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном</i>	329
А.Б. Новрузова, С.З. Кязимова, М.М. Курбанова, А.М. Магеррамов <i>Синтез <i>n</i>-[[3-[(2,4-динитрофенил)гидразоно]-1-метил-бутилиден]амино]-2,4-динитроанилина.....</i>	331
А.Б. Новрузова, С.З. Кязимова, М.М. Курбанова, А.М. Магеррамов <i>Синтез гидроксид(2-гидроксифенил)метил изомочевинны</i>	332
С.В. Носачев, К.А. Дельнецкая, А.Г. Тырков <i>1-нитро-2-фенил-1-цианоэтен в реакции с <i>n</i>-(фенацил)изохинолиний бромидом</i>	332
С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева, Г.Н. Бондаренко <i>Синтез, структура и свойства полидифениламин-2-карбоновой кислоты.....</i>	333
С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева, В.В. Козлов <i>Синтез нанокмппозита на основе полидифениламина и Си под действием ИК нагрева ..</i>	335
С.Ж. Озкан, Г.П. Карпачева, Ю.М. Королев <i>Синтез и рентгенографическое исследование полифенотиазина.....</i>	337
А.П. Орлов, Д.А. Кузнецов <i>Фуллерен C_{60} в основе лиганда стационарной фазы для аффинной хроматографии мембранных порфиринасвязывающих белков</i>	338
Р.В. Панин, Н.Р. Хасанова, О.А. Дрожжин, А.Н. Гаврилов, Е.В. Антипов, А.В. Иванищев, И.А. Иванищева <i>Синтез и исследование образцов состава $Li_{0.97}M_{0.03}FePO_4$ ($M=Mo, V, W, Nb$) как перспективных катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов</i>	339
А.Е. Пасека, Я.Н. Опекунова, И.Ю. Полякова, Р.А. Терентьев, Р.Г. Пархоменко <i>Изучение возможности использования дидецилдитиофосфата калия в потенциометрическом титровании ионов Pb^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}</i>	340

О.С. Петренко <i>Синтез наночастиц сульфида кадмия</i>	341
А.М. Плясов, И.Ю. Ващурина, Ю.А. Калинин, Н.Л. Овчинников, В.В. Макаров <i>Применение гумусовых кислот торфа при виброформовании керамических масс</i>	342
Е.И. Поварова, А.И. Пылинина <i>Исследование кислотности мезопористых катализаторов $Na_3ZrMe(PO_4)_3$, где $Me = Zn, Co, Si$ до и после плазмохимической обработки в тлеющем разряде кислорода</i>	343
Н.Н. Полуляхова <i>Моделирование поведения неселективного сорбента при извлечении ионов металлов</i>	345
В.А. Потурай <i>К вопросу о генезисе органического вещества в Кульдурском термальном поле</i>	346
К.С. Родыгин, С.А. Рубцова, А.В. Кучин <i>Получение и хемоселективное окисление диоксидом хлора 2-(бензилтио)-1-метилимидазола и 3-(бензилтио)-4,5-дифенил-1,2,4-триазола</i>	348
Д.С. Рыжаков, А.Н. Гульков, К.С. Голохваст, И.В. Мишаков <i>Электрохимическая активация воды затворения, используемой в приготовлении строительных растворов</i>	349
Г.А. Рызванович, Р.С. Бегунов <i>Закономерности формирования бензо[4,5] (пиридо[3',2':4,5])имидазо[1,2-α] пиридиновой систем</i>	350
Я.В. Садовникова, П.В. Борисов <i>Синтез производных 4-нитро- и 4-аминофенилциклоалкилдикарбоновых кислот</i>	352
О.А. Савинская, А.П. Немудрый <i>Исследование кислородного транспорта в феррите стронция, допированном молибденом</i>	353
Н.Н. Сапрыгина <i>Кинетика ХПЯ и механизм фотоиндуцированных реакций с участием пептидов триптофан-триптофан и тирозин-тирозин</i>	355
М.П. Сартаков, А.А. Миронов <i>Физико-химические свойства гуминовых кислот торфов Среднего Приобья</i>	356
Р.В. Селезнев, К.М. Ашутов, Д.Н. Данилов <i>Развитие оксидной фазы на поверхности германия на нано- и микроуровне</i>	358
И.В. Косырева, Е.И. Селифонова, М.В. Пысина <i>Электрофоретическое определение и цветометрическое определение лизина в смеси аминокислот</i>	359
А.В. Смирнова, С.М. Рамш <i>Рециклизация 2-амино-5-бензилиден-1,3-тиазол-4(5н)-онов</i>	360
Е.В. Смирнова, Е.А. Курнанова, А.А. Иванова, Г.Н. Кошель <i>Селективное окисление алкилароматических углеводов до гидропероксидов в присутствии <i>n</i>-гидроксифталимида</i>	362

Л.С. Солдатова, О.О. Бабич, А.Ю. Просеков <i>Разработка способа модификации поверхности наночастиц Fe_3O_4 для иммобилизации биомолекул</i>	362
А.П. Солоненко, Л.В. Бельская, О.А. Голованова <i>Моделирование получения гидроксилapatита в присутствии металлов</i>	364
В.Н. Сорокоумов, О.В. Виноградова, В.В. Попик, И.А. Балова <i>Циклизация диацетиленовых производных арендиазониевых солей - новый подход к синтезу этинилциллинолов</i>	365
С.С. Стрельникова <i>Мулитовая керамика на основе высокодисперсных порошков, полученных золь-гель методом</i>	367
И.В. Татарина, Л.В. Морозова, М.В. Маркова, А.И. Михалева, Б.А. Трофимов <i>Синтез сополимеров <i>n</i>-винилтиролкарбальдегидов</i>	368
Т.В. Трашахова, Э.В. Носова, Г.Н. Липунова, В.Н. Чарушин <i>Фторсодержащие 2-(арил(гетерил)винил)-3Н-3-фенилхинолин-4-оны, обладающие люминесцентными свойствами</i>	369
Е.С. Тумакова, С.А. Булгакова <i>Контролируемая полимеризация метакрилатов различного строения в присутствии системы ДАК/$FeCl_3$/ДМФА</i>	371
Е.В. Турусова, Е.И. Додин, О.Е. Насакин <i>Применение фотогенерированных титрантов для определения мышьяка в объектах окружающей среды</i>	372
А.А. Тухбатуллин, А.М. Абдрахманов, Г.Л. Шарипов <i>Сонокристаллолюминесценция</i>	373
С.В. Носачев, К.А. Дельнецкая, А.Г. Тырков <i>1-нитро-2-фенил-1-цианоэтен в реакции с <i>N</i>-(фенацил)изохинолиний бромидом</i>	374
Е.В. Уржумова, Л.М. Величкина, А.В. Восмериков <i>Изомеризация углеводов прямогонной бензиновой фракции на <i>Zr</i>-содержащих цеолитах</i>	375
С.М. Данов, А.В. Лунин, А.Е. Федосов <i>Новая технология получения высших жирных спиртов окислением нормальных углеводов фракции C_{10}-C_{13} водным раствором пероксида водорода на силикалите титана (TS-1)</i>	377
Н.В. Филятова, Н.Ф. Косенко, А.С. Катулин <i>О влиянии истирающей обработки на спекание оксида кадмия</i>	378
Е.Е. Фролова, С.В. Красников, Т.А. Обухова, А.А. Иванов <i>Жидкофазное каталитическое окисление <i>n</i>-ацилзамещенных толуолов кислородом</i>	380
Т.В. Фролова, Д.Г. Ким <i>Синтез и свойства 5-трифторметилтиазоло[3,2-<i>a</i>] пиримидиниевых систем</i>	380
А.С. Хисматуллин, Э.В. Мухаметзянов <i>Определение коэффициента температуропроводности исследуемой жидкости</i>	382

М.В. Царев, Д.А. Кочеев

Разработка технологии получения бензилметилкетона в промышленном объеме 384

М.С. Черкалин, С.С. Рожков, К.Л. Овчинников

Хлорирование метилового эфира 2-бифенилкарбоновой кислоты при ультрафиолетовом облучении 384

А.С. Чичкань, В.В. Чесноков

Разработка катализатора для синтеза углеродных нанотрубок из бутадиена-1,3 385

Н.Н. Чудинова, К.И. Киенская, Г.В. Авраменко

Учет некоторых коллоидно-химических закономерностей при разработке косметических кремов 386

И.В. Шабанова, Н.Г. Гайдукова, М.С. Долотова

Мониторинг содержания тяжелых металлов в почве и продукции растениеводства при использовании интенсивных агротехнологий на территории Краснодарского края 387

Е.С. Шарова, С.Е. Климова, Е.Н. Машкина

Исследование кинетики превращения углеводов в процессе риформинга бензинов на Pt-Re катализаторах различных марок 388

О.С. Ельцов, М.З. Шафиков, О.Ф. Шишлов

Количественная спектроскопия ЯМР в оптимизации органического синтеза 390

А.С. Шелпакова, А.В. Фисенко

Формирование обучающих выборок при спектрофотометрическом анализе многокомпонентных смесей с использованием хемометрических алгоритмов 391

А.А. Шетнев, Е.В. Кулешова, А.В. Колобов, В.В. Плахтинский

Циклоалкилирование ароматических углеводов циклогексен-1,2-дикарбоновыми кислотами 392

Р.Р. Шириязданов, С.А. Ахметов, Е.А. Николаев, М.Н. Рахимов

О критериях стабильности цеолитных катализаторов алкилирования изобутана олефинами 394

Н.С. Шишонкова, О.Н. Смолькина, В.В. Игнатов

*Сравнительное исследование гликополимеров капсулы и культуральной жидкости бактерий *Herbaspirillum seropedicae* Z78* 395

В.И. Шаркина, З.Е. Ермина, А.И. Правдин, В.Г. Щанкина, И.М. Валлиулин, С.А. Михайлов, В.В. Дудин

Каталитическая очистка газового конденсата (фракции 60-90°C) от метанола на Si-содержащем катализаторе 396

А.В. Гончаревич, М.А. Полуянова, О.С. Токарева, А.Р. Хусаенова, Е.В. Якимов, А.Л. Подкорытов, С.А. Штин

Сложные оксиды как материалы мембран ИСЭ для определения тяжелых металлов ... 397

Л.А. Яринич, Л.С. Королева, В.Н. Сильников

Конструирование и синтез искусственных рибонуклеаз на основе пептидов и пептид-олигонуклеотидных конъюгатов 398

Научное издание

**Труды Всероссийской научной молодежной школы – конференции
«Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии»**

Материалы опубликованы в авторской редакции

Ответственные за выпуск, компьютерная верстка, оформление обложки:

А.А. Ведягин

И.А. Стрельцов