

IV ВСЕРОССИЙСКАЯ НАУЧНАЯ МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА-КОНФЕРЕНЦИЯ

«Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии»



Тезисы докладов

ISBN 978-5-906376-05-3



12-18 мая 2014 г.
г. Омск

ОРГАНИЗАТОРЫ ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ

ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ СО РАН
ИНСТИТУТ КАТАЛИЗА ИМ. Г.К. БОРЕСКОВА СО РАН
СОВЕТ МОЛОДЫХ УЧЁНЫХ ИППУ СО РАН
СОВЕТ НАУЧНОЙ МОЛОДЕЖИ ИК СО РАН
НСО РХО ИМ. Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА
ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Ф.М.
ДОСТОЕВСКОГО
ОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
МИНИСТЕРСТВО ЭКОНОМИКИ ОМСКОЙ ОБЛАСТИ
СТУДЕНЧЕСКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ ОМГТУ

ТРУДЫ
IV ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ МОЛОДЕЖНОЙ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ



ХИМИЯ ПОД ЗНАКОМ «СИГМА»:
ИССЛЕДОВАНИЯ, ИННОВАЦИИ, ТЕХНОЛОГИИ

ОМСК-2014

УДК 54
ББК Гя431
X 645

Химия под знаком СИГМА: исследования, инновации, технологии : Тезисы докладов IV Всероссийской научной молодежной школе-конференции, 12-18 мая, 2014, Омск / ИППУ СО РАН. – Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 2014.
X 645
- 380 с. ISBN 978-5-906376-05-3

В надзаг.: *Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук*

Сборник включает тезисы пленарных лекций, приглашенных, ключевых устных и стендовых докладов следующих научных направлений:

- Секция 1. Углеродные и неорганические материалы
- Секция 2. Аналитическая химия и физико-химические методы исследования
- Секция 3. Кинетика и катализ
- Секция 4. Химическая технология

УДК 54

ББК Гя431

© Институт проблем переработки углеводов СО РАН, 2014

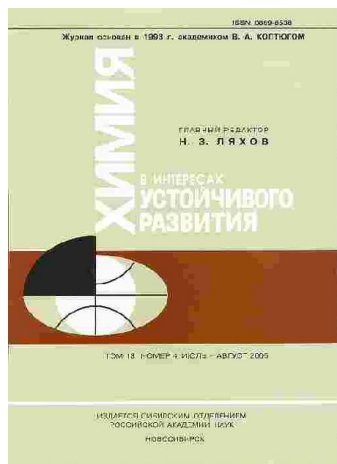
© Институт катализа СО РАН, 2014

ISBN 978-5-906376-05-3

Международный научный журнал «Химия в интересах устойчивого развития» издается со второго полугодия 1993 года. Учредители: Сибирское отделение РАН, Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Институт катализа СО РАН, Новосибирский институт органической химии СО РАН.

Основателем журнала и первым главным редактором был академик РАН В. А. Коптюг.

В журнале публикуются оригинальные научные сообщения и обзоры по химии процессов, представляющих основу принципиально новых технологий, создаваемых в интересах устойчивого развития, или усовершенствования действующих, сохранения природной среды, экономии ресурсов, энергосбережения. Рубрикатор журнала включает следующие разделы:



- безотходные и малоотходные химические процессы;
- вторичные химические продукты и их использование;
- химия без растворителей;
- энергосбережение в химической промышленности;
- химические методы получения синтетических топлив;
- химия объектов среды обитания человека;
- химические объекты безопасности, в том числе нанобъекты;
- природные химические индикаторы глобальных изменений окружающей среды;
- химия природных и биологически активных соединений;
- медицинская химия;
- краткие сообщения;
- письма в редакцию;
- научные дискуссии;
- свободная трибуна;
- страница молодого ученого.

Журнал издается на русском и английском (электронная версия) языках с периодичностью 6 номеров в год. Включен в официальный реестр научных изданий Высшей аттестационной комиссии (ВАК) РФ. Подписаться на журнал можно в агентстве «Роспечать» (подписной индекс в каталоге 73457). Адрес журнала в Интернете: www.sibran.ru/csdcw.htm. Доступ к электронной версии английского варианта (адрес в Internet: www.sibran.ru/English/csdc.htm) в 2002–2012 годах бесплатный.

Главный редактор

Николай Захарович Ляхов, академик РАН, Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128.

E-mail: lyakhov@solid.nsc.ru

Заместитель главного редактора

Зинфер Ришатович Исмагилов, чл.-кор. РАН, Институт углехимии и химического материаловедения Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000.

E-mail: ismagilovZR@iccms.sbras.ru

Ответственный секретарь

Светлана Васильевна Леонова, Издательство Сибирского отделения РАН, Морской проспект, 2, Новосибирск 630090.

E-mail: csd@sibran.ru

Редакционная коллегия

Н. М. Бажин (Новосибирск)

В. М. Бузник (Москва)

Р. А. Буянов (Новосибирск)

В. В. Гончарук (Киев)

А. В. Душкин (Новосибирск)

С. В. Ларионов (Новосибирск)

И. И. Лиштван (Минск)

С. В. Морозов (Новосибирск)

Г. Л. Пашков (Красноярск)

В. Н. Сильников (Новосибирск)

В. К. Станкевич (Иркутск)

Т. Г. Толстикова (Новосибирск)

В. П. Федин (Новосибирск)

Н. В. Чесноков (Красноярск)

Е. Ю. Шиц (Якутск)

Э. Э. Шульц (Новосибирск)

Ю. М. Юхин (Новосибирск)

В. А. Яковлев (Новосибирск)

Журнал Сибирского федерального университета

Серия «Химия»

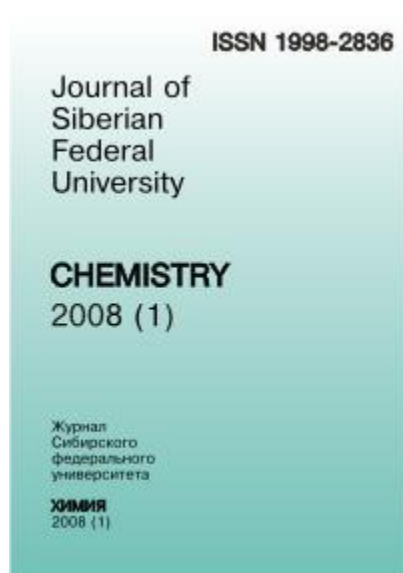


Б.Н. Кузнецов — ведущий редактор серии «Химия», доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, заведующий кафедрой аналитической и органической химии Института цветных металлов СФУ, первый зам. директора Института химии и химической технологии СО РАН.

Серия «Химия» журнала Сибирского федерального университета была создана в 2007 году сразу после организации СФУ с целью усиления исследовательской компоненты в деятельности нового университета и улучшения качества подготовки специалистов в области химии. Серия «Химия» является мультидисциплинарной по тематике публикуемых результатов фундаментальных и прикладных исследований. Однако предпочтение отдается работам, посвященным химическим аспектам рационального природопользования. Высокая актуальность этой тематики обусловлена наличием в Сибирском регионе огромных ресурсов природного, минерального и органического сырья. Новые технологии химической переработки этих ресурсов в востребованные продукты (благородные и цветные металлы, моторные топлива, целлюлозу и т.д.) должны не только быть экономически эффективными, но и обеспечивать минимальный ущерб для окружающей среды и здоровья человека. Регулярный выпуск серии «Химия» журнала СФУ (4 номера в год) осуществляется с начала 2008 года на русском и английском языках. В состав редакционной коллегии входят известные российские и зарубежные ученые-химики, обеспечивающие квалифицированное рецензирование поступающих статей.

Также, как в ведущих научных журналах за рубежом, у нас существует система on-line электронной подачи и рецензирования статей. Наш журнал выставлен в Интернете со свободным доступом ко всем статьям: на сайте электронной библиотеке СФУ, на сайте журнала. Приглашаем публиковать результаты своих исследований в журнале «Химия» СФУ преподавателей, а также специалистов, докторантов и аспирантов университета, институтов Российской академии наук, зарубежных университетов и институтов, сотрудничающих с СФУ в подготовке кадров и проведении фундаментальных и прикладных исследований в области химии и химической технологии.

Также, как в ведущих научных журналах за рубежом, у нас существует система on-line электронной подачи и рецензирования статей. Наш журнал выставлен в Интернете со свободным доступом ко всем статьям: на сайте электронной библиотеке СФУ, на сайте журнала. Приглашаем публиковать результаты своих исследований в журнале «Химия» СФУ преподавателей, а также специалистов, докторантов и аспирантов университета, институтов Российской академии наук, зарубежных университетов и институтов, сотрудничающих с СФУ в подготовке кадров и проведении фундаментальных и прикладных исследований в области химии и химической технологии.



КАТАЛИЗ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ



Издательство: "Калвис"

ISSN: 1816-0387 (печатная версия)

Look description and themes in English

at: <http://www.springer.com/chemistry/journal/12604>

Read Current Issue at: <http://springerlink.com/content/121321/>

Год основания : 2001

Выпусков в год: 6

Страна: Россия

Адрес редакции: 119034, г. Москва, ул. Пречистенка, д.37, стр. 2

E-mail редакции: ctls@kalvis.ru

Место в рейтинге SCIENCE INDEX за 2012 г. по тематике «Хим. технология. Хим. промышленность» 12

Двухлетний импакт-фактор РИНЦ с учетом переводной версии по состоянию на 2012 г. 0,588

Журнал включен в Перечень ВАК периодических научно-технических изданий, рекомендуемых для публикации материалов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук; реферируется в РЖХ; включен в систему РИНЦ; переводится на английский язык и распространяется за рубежом. Журнал издается с 2001 г. и выходит 6 раз в год.

Учредитель и журнала: Сибирское отделение РАН, ФГБУН Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, ЗАО «Калвис» (издатель)

Соиздатели: ОАО «ГИАП» <http://www.giap-m.com/>, ОАО «НИАП» <http://niap.novomoskovsk.ru/>,

ООО «НИАП-КАТАЛИЗАТОР» <http://niap-kt.ru/>

Главный редактор: академик РАН В.Н. Пармон

Редакционная коллегия: д-р хим. наук А.В. Артемов, канд. хим. наук Н.П. Беляева (отв. секретарь), д-р хим. наук Е.З. Голосман, чл.-корр. РАН А.Г. Дедов (зам. гл. редактора), д-р хим. наук Г.С. Дьяконов, д-р техн. наук А.Н. Загоруйко, д-р техн. наук В.М. Капустин (зам. гл. редактора), д-р хим. наук Б.Н. Кузнецов, д-р хим. наук Л.М. Кустов, д-р хим. наук Д.Ю. Мурзин (зам. гл. редактора, Финляндия), д-р техн. наук А.С. Носков (зам. гл. редактора), д-р техн. наук Н.М. Островский (Сербия), д-р эконом. наук, канд. техн. наук С.Б. Путин, канд. хим. наук И.В. Седов, д-р хим. наук А.Ю. Стахеев, д-р хим. наук Э.М. Сульман, д-р хим. наук Ю.А. Трегер, д-р хим. наук В.Ф. Третьяков, д-р хим. наук М.В. Цодиков, д-р техн. наук Б.Б. Чесноков, канд. хим. наук А.Н. Шакун

Редакционный совет: академик НАН Беларуси В.Е. Агабеков, чл.-корр. РАН Р.А. Буянов, чл.-корр. РАН С.Д. Варфоломеев, чл.-корр. РАН У.М. Джемилев, президент ЗАО «Калвис» В.Д. Кальнер, чл.-корр. РАН А.Л. Лapidус, чл.-корр. РАН В.А. Лихолобов, академик РАН В.В. Лунин, чл.-корр. БАН Л. Петров

Основные разделы журнала:

- Общие вопросы катализа
- Катализ и нанотехнологии
- Катализ в химической и нефтехимической промышленности
- Катализ в нефтеперерабатывающей промышленности
- Катализ и охрана окружающей среды
- Инженерные проблемы. Эксплуатация и производство
- Отечественные катализаторы
- Биокатализ
- Информационные сообщения
- Международные конференции глазами российских ученых
- Хроники

Рассматриваемые тематики:

- Теоретические основы промышленного катализа
- Кинетика и динамика промышленных реакций
- Совмещенные каталитические процессы
- Промышленные реакторы
- Математическое моделирование всех стадий каталитического процесса
- Вопросы эксплуатации катализаторов
- Загрузка, пуск и выгрузка
- Деактивация, регенерация, пассивация, восстановление
- Утилизация и рециклинг отработанных катализаторов

- Методики и аппараты для испытаний, контроля качества и физико-химических исследований катализаторов
- Катализ и охрана окружающей среды
- Ферменты как катализаторы биохимических процессов
- Катализ и новый тип конструкционных материалов
- Вопросы экономики и бизнеса в промышленном катализе
- История и перспективы промышленного катализа
- Технологии приготовления катализаторов, носителей и сорбентов
- Оборудование для производства и вопросы качества сырья



Наш девиз – Мы проектируем “с воё” !

ВЫПОЛНЕНИЕ ПРОЕКТНЫХ РАБОТ

всех уровней сложности, авторский надзор и техническое сопровождение строительства, монтажных работ и эксплуатации

ОРИЕНТАЦИЯ НА РАБОТУ С РОССИЙСКИМИ ЗАКАЗЧИКАМИ

и с применением отечественных разработок и решений

Наши возможности – Ограничены, но реальны !

БАЗОВОЕ ПРОЕКТИРОВАНИЕ И ЛИЦЕНЗИРОВАНИЕ

процессов нефте- и газопереработки, нефтехимии, технологий производства адсорбентов и катализаторов

ТЭО

строительства и модернизации объектов

ПРОЕКТИРОВАНИЕ

- площадочных сооружений и комплексов*
- объектов нефтепродуктообеспечения*

Наши контакты:

644040, г. Омск, пр. Губкина- 1/5
Тел: +7 (3812) 51-66-69; + 7 913 963-41-72
Факс: +7 (3812) 66-56-12
E-mail: a.shmonnov@gmail.com
Шмоннов Артем Анатольевич

Качественная химия из Германии и от компании ABCRC® GmbH

Известная немецкая химическая компания ABCRC® является производителем и поставщиком особо чистых химических реактивов, которые находят применение в лабораториях и на производстве. Нашими клиентами являются предприятия фармацевтической, химической, нефтехимической, полимерной, металлургической, авиационной промышленности, производители полупроводников, микроэлектроники, альтернативной и традиционной энергетики.

Каталог компании включает в себя более 120 000 наименований реактивов в аналитических и оптовых количествах. Производящий завод компании Abcr Labs расположен в Испании, лабораторные синтетические мощности – в Германии (Карлсруе, Бремен).

Основные продуктовые линейки, входящие в каталог ABCRC®:

- Органическая и неорганическая химия (ХЧ, ОСЧ)
- Аналитические реактивы, аналитические стандарты (более 40 000 наименований), буферы
- Металлоорганика
- Фторорганика
- Кремнийорганика: Силаны, силиконы, силоксаны
- Катализаторы, лиганды, наборы катализаторов
- Билдинг-блоки, интермедиаты
- Наноматериалы, нанопорошки, нанотрубки
- Ионные жидкости
- Металлы, тугоплавкие металлы их сплавы (W, Re, Ta, Ni, Mo)
- Порошки для твердо-оксидных топливных ячеек
- Керамические материалы: бор, бориды, карбиды, нитриды, силициды, титанаты
- Функциональные полимеры для электроники: проводящие полимеры
- Покрытия: антикоррозионные, диэлектрические, жароустойчивые, оптические
- Реагенты для модификации поверхностей



Помимо собственного производства компания ABCRC® GmbH является эксклюзивным европейским дистрибьютором компаний-производителей:

- H.C.Starck (Германия) - крупнейший производитель тугоплавких металлов и высокотехнологических керамик в виде порошков и готовой продукции.
- Strem (США) - международный производитель специальных реактивов: металлов, металлоорганики, катализаторов, наноматериалов высокой степени чистоты.

Срок выполнения заказа 4-6 недель, доставка до дверей клиента по всей территории Российской Федерации Российское представительство компании ABCRC® GmbH в Москве:

Россия Москва, ул. 2-я Звенигородская, д. 12, стр. 6 оф. 22.

Телефоны: (495) 604-45-43 (многокан.), 8-985-2188103, 8-985-3166806

Факс: (495) 604-45-43

e-mail: abcr.russia@gmail.com

наш сайт: www.abcr.de

ВСЁ ДЛЯ ВАШЕЙ ЛАБОРАТОРИИ



**аналитические приборы
лабораторное оборудование
химические реактивы
все для хроматографии
стандартные образцы
наборы для биоанализа
все для микробиологии
лабораторная мебель**

www.galachem.ru

www.hplc.su

www.ilaba.ru

www.epac-service.ru

ЭПАК
СЕРВИС

ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ

КОМПЛЕКСНОЕ ОСНАЩЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЙ



АНАЛИТИЧЕСКОЕ И ЛАБОРАТОРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ:

Каталитических процессов

Катализаторов

Сырья и продуктов каталитических процессов

Оборудование для приготовления катализаторов

Вспомогательное оборудование для каталитической лаборатории

Лабораторная мебель «Аналитика»



ЗАО «ЭПАК-Сервис»

www.epac-service.ru

МОСКВА

119435, ул. Малая Пироговская, 5
тел.: (495) 981-17-68
факс: (495) 981-17-69
moscow.office@epac.ru

ОМСК

644033, ул. Нагибина, 1
тел.: (3812) 433-883,
факс: (3812) 433-884
epac@epac-service.ru

ФИЛИАЛЫ

Сургут, тел./факс: (3462) 23-72-67, 23-74-36
Нижневартовск, тел./факс: (3466) 44-12-99, 44-13-74
Тюмень, тел./факс: (3452) 62-29-35
Красноярск, тел./факс: (391) 228-83-87

СОДЕРЖАНИЕ

Приглашенные лекции

- Анаников В. П.* 2
АДАПТИВНЫЙ КАТАЛИЗ КОМПЛЕКСАМИ И НАНОЧАСТИЦАМИ МЕТАЛЛОВ В
ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ
- Федин В.П.* 3
ПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ - НОВЫЙ
КЛАСС ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
- Стахеев А.Ю., Бухтияров В.И.*
КАТАЛИЗ И ЗАЩИТА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
- Ляхов Н.З.* 5
МЕХАНОКОМПОЗИТЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ МАТЕРИАЛОВ С ОРИГИНАЛЬНЫМИ
СВОЙСТВАМИ
- Джемилев У.М.*
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫЙ КАТАЛИЗ В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ
- В.Н. Пармон* 7
СОВРЕМЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ КАТАЛИЗА – СПЛАВ НАУКИ И ПРАКТИКИ

Пленарные лекции

- Садыхов В.А.* 9
ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ДИЗАЙНА КАТАЛИЗАТОРОВ ТРАНСФОРМАЦИИ
БИОТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ И ВОДОРОД
- Романенко А.В.* 11
ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ РТ/С ДЛЯ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
- Бельый А.С.* 12
СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ. СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА
МОТОРНЫХ ТОПЛИВ НА ИХ ОСНОВЕ
- Гончаров В.Б.* 14
АКТИВАЦИЯ АЛКАНОВ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ
- Кузнецов Б.Н.* 15
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ
БИОМАССЫ В АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ
- Яковлев В.А.* 17
РОЛЬ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА В ПОЛУЧЕНИИ БИОТОПЛИВ
- Толочко Б.П.* 19
СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ПУЧКОВ
ЭЛЕКТРОНОВ: МЕТАЛЛЫ, ОКСИДЫ, УГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛИМЕРЫ

<i>Черепанова С.В.</i>	21
СТРУКТУРНЫЙ И МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ И ЧАСТИЧНО РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДЕЛИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ НА ДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛАХ	
<i>Ламберов А.А.</i>	23
ПРИКЛАДНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ. ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ РЕАЛИЗАЦИИ РАЗРАБОТОК. ОБОБЩЕНИЕ ОПЫТА	
<i>Плаксин Г.В.</i>	25
САПРОПЕЛИ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ	
<i>Доронин В.П.</i>	27
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА С РЕГУЛИРУЕМЫМ СОДЕРЖАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
<i>Кряжев Ю.Г.</i>	29
ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ: СИНТЕЗ, СПЕЦИФИКА СВОЙСТВ, ТРАНСФОРМАЦИЯ В УГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ	
<i>Лавренов А.В., Федорова Е. Д.</i>	30
ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ – ОСНОВА СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ТОПЛИВ	
<i>Елохин В.И.</i>	31
МОДЕЛИ МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ДЕТАЛЬНОГО АНАЛИЗА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА НАНЕСЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАХ МЕТАЛЛА С УЧЁТОМ ДИНАМИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ	
<i>Вершинин В.И.</i>	33
ОЦЕНКА СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОДНОТИПНЫХ АНАЛИТОВ С ПОМОЩЬЮ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ	
Ключевые доклады	
Секция 1: Углеродные и неорганические материалы	
<i>Пьянова Л.Г.</i>	35
РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ С БИОСПЕЦИФИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	
<i>Мишаков И.В., Бауман Ю.И., Ведягин А.А., Буянов Р.А.</i>	36
УПРАВЛЯЕМАЯ УГЛЕРОДНАЯ ЭРОЗИЯ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	
<i>Раздьяконова Г.И.</i>	37
ПРОШЛОЕ И БУДУЩЕЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА	
<i>Суровикин Ю.В.</i>	39
ВЫДЕЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОУГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ, СФОРМИРОВАННОЙ В НАНОПОРИСТОМ ПРОСТРАНСТВЕ	
<i>Симунин М.М.</i>	41
ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	

Мельгунов М.С. 43
ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЁМА ТВЁРДОЙ ФАЗЫ ПРИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ
И ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА

Секция 2: Аналитическая химия и физико-химические методы исследования

Кардаш Т.Ю. 44
ДИФРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ПАРНЫХ ФУНКЦИЙ (PDF) ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Герасимов Е.Ю. 46
ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ
ОКСИДОВ МЕТОДОМ ПЭМВР

Лысова А.А. 47
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОРЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ ДЛЯ
РЕШЕНИЯ АКТУАЛЬНЫХ ЗАДАЧ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Леонтьева Н.Н., Черепанова С.В., Дроздов В.А., Бельская О.Б. 49
СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ «ЭФФЕКТА ПАМЯТИ» В СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ
ГИДРОКСИДАХ, УСТАНОВЛЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛНОПРОФИЛЬНОГО
АНАЛИЗА НА ОСНОВЕ МОДЕЛИ ДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Бухтияров А.В., Нартова А.В., Квон Р.И., Просвирина И.П., Сорокин А.М., Бухтияров В.И. 51
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РФЭС И СТМ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ

Каичев В.В. 53
ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ
СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ IN SITU ИССЛЕДОВАНИЙ МЕХАНИЗМОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Bryony Toulhurst 54
THE APPLICATION OF CHEMISTRY TO KNOWLEDGE IN ENVIRONMENTAL SCIENCE,
FOCUSSING ON FRESHWATER ORGANISMS

Хабибулин Д.Ф. 55
ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛЯ КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
МЕЖЪЯДЕРНОГО РАССТОЯНИЯ

Тоукач Ф.В. 57
УГЛЕВОДНЫЕ БАЗЫ ДАННЫХ - ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Тренихин М.В. 59
ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ
ЛАЗЕРНОМ И ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Ларичев Ю.В., Полуянов С.А., Мартыанов О.Н. 61
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Дроздов В.А. 62
ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ОМСКОГО РЕГИОНАЛЬНОГО ЦКП СО РАН В РЕШЕНИИ
ПРИОРИТЕТНЫХ НАУЧНЫХ ЗАДАЧ

Секция 3: Кинетика и катализ

- Бельская О.Б.* 63
РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКС-НОСИТЕЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ НА ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ
- Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Лихолобов В.А.* 64
ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И ФУРФУРОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pd/C И Ru/C. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ И НАНЕСЕННОГО МЕТАЛЛА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
- Таран О.П.* 66
ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД
- Шор Е.А., Шор А.М., Наслузов В.А.* 68
ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ АДсорбции МОЛЕКУЛ И ИХ РЕАКЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ
- Горбунов В.А.* 70
РЕШЕТОЧНЫЕ МОДЕЛИ АДсорбции СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С НАПРАВЛЕННЫМИ КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ
- Матвеев А.В., Каичев В.В.* 72
ПРИРОДА АКТИВАЦИИ И ДЕЗАКТИВАЦИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И СО
- Булучевский Е.А.* 74
ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА
- Симонов М.Н., Мезенцева Н.В., Садовская Е.М.,
Музыкантов В.С., Бобин А.С., Садыков В.А.* 75
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ КИНЕТИЧЕСКИХ РЕЛАКСАЦИЙ

Секция 4: Химическая технология

- Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сергун В.П., Сагаченко Т.А., Мин Р.С.* 77
ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ
- Коскин А.П., Мишаков И.В., Ведягин А.А.* 79
НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КОМПОЗИТАХ СУЛЬФАТИРОВАННЫЙ ПЕРФТОРПОЛИМЕР/УНВ
- Смоликов М.Д.* 81
ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ ПРЯМОГОННЫХ ФРАКЦИЙ И БЕНЗИНОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕФОРМИНГА
- Козлов В.В., Восмерилов А.В., Коробицына Л.Л.* 82
ДЕЗАКТИВАЦИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА

Устные доклады

Углеродные и неорганические материалы

- В.В. Болотов, Н.А. Давлеткильдеев, Д.В. Стецько, К.Е. Излев, И.А. Лобов.* 86
ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АЗОТОМ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.
- Дроздецкая М.С., Пьянова Л.Г., Седанова А.В., Лихолобов В.А.* 88
МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ПОЛИМЕРОМ ГЛИКОЛЕВОЙ
КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ.
- В.В. Болотов, В.Е. Кан, Е.В. Князев, Р.К. Макушенко.* 89
ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА ДЕФЕКТНЫЙ
СОСТАВ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК.
- Пьянова Л.Г., Седанова А.В.* 91
ИЗУЧЕНИЕ БИОСПЕЦИФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ
МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ.
- Солодовниченко В.С., Кряжев Ю.Г., Мартыненко Е.С., Дроздов В.А., Арбузов А.Б.* 92
ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ОБРАБОТКЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ
СОПРЯЖЕНИЯ.
- Горбунова О.В., Бакланова О.Н., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Свельева Г.Г.* 94
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
КРЕМНЕЗЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ В
ПРИСУТСТВИИ ПЭГ.
- Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И.* 96
СИНТЕЗ ПОРОШКА АЭРОГЕЛЬНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО
УГЛЕРОДА.
- Е.С. Мартыненко, В.С. Солодовниченко, А.Б. Арбузов, О.В. Иващенко, Ю.Г. Кряжев* 99
РАЗРАБОТКА СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ НА КРЕМНИЕВУЮ ПОДЛОЖКУ
ПОЛИМЕРНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НАНОСЕНСОРИКЕ.
- Маратканова Е.А., Раздьяконова Г.И.* 101
ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА АКТИВНЫМИ
ФОРМАМИ КИСЛОРОДА.
- Лихолобов В.А., Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Матюшенко Т.Н.* 103
ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМООБРАБОТКИ
ФОРМОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ВНИИТУ-1.
- Сырьева А.В., Калинина Т.А.* 104
НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ
ТВЕРДОФАЗНОГО ПРОДУКТА ВОЗДЕЙСТВИЯ АНОДНЫХ МИКРОРАЗРЯДОВ НА
ВОДНО-СОЛЕВЫЕ ЭМУЛЬСИИ ПЕНТАДЕКАНА.
- Лучихина В.С., Чесноков В.В., Чичкань А.С.* 106
РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ
ГАЗОВОЙ СМЕСИ "ВОДОРОД - МЕТАН".

<u>Зайц А.В., Голованова О.А., Бердинская М.В.</u>	108
ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ СИЛИКАТ СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИЛАПАТИТОВ.	
<u>Корусенко П.М., Болотов В.В., Несов С.Н.</u>	110
ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АЗОТДОПИРОВАННЫХ МУНТ ВСЛЕДСТВИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ.	
<u>Солодянкина А.А., Голованова О.А.</u>	111
КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СОСТАВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА.	
<u>Токарева И.В., Мишаков И.В., Корнеев Д.В.</u>	113
РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ – УНВ/УГЛЕРОДНЫЕ МАКРОВОЛОКНА.	
<u>Ю.В. Суровикин, А.Г. Шайтанов, В.А. Дроздов, И.В. Резанов, И.В. Муромцев</u>	115
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА ТЕРМООБРАБОТАННОГО ВОДЯНЫМ ПАРОМ.	
<u>Красников Д.В., Кузнецов В.Л., Шуваева М.А., Мосеев С.И., Ищенко А.В., Ткачев Е.Н., Аникеева О.Б., Романенко А.И., Бокова-Сирош С.Н., Образцова Е.Д.</u>	116
ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ЭТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ОБРАЗОВАНИЕМ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.	
<u>Тузов А.Ю., Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л.</u>	118
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ БОРИДОВ АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.	
<u>Болотов В.В., Корусенко П.М., Несов С.Н.</u>	120
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА SnO _x /МУНТ, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ.	
<u>В.В. Болотов, В.Е. Росликов, В.А. Сачков, С.Н. Поворознюк.</u>	122
ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЁВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МУНТ.	
<u>Кривонос О.И., Плаксин Г.В.</u>	123
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ САПРОПЕЛЯ НА ИХ СВОЙСТВА.	
<u>Райская Е.А., Цырульников П.Г., Плаксин Г.В.</u>	125
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА ПРИ НАГРЕВЕ КАТАЛИЗАТОРА ПОСТОЯННЫМ ТОКОМ НА МОРФОЛОГИЮ УГЛЕРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ.	
<u>О.В. Иващенко, М.В. Тренихин, А.Б. Арбузов, Б.П. Толочко, В.А. Дроздов.</u>	126
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПОСЛЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ.	
<u>Дмитриев К.И., Шопин В.М.</u>	128
СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ПЛОТНОУПАКОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА.	

Аналитическая химия и физико-химические методы исследования

- Арбузов А.Б., Дроздов В.А., Тренихин М.В., Леонтьева Н.Н., Шилова А.В., Киреева Т.В. 131
ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПЛАВОВ Al-Cu и Al-Ni С ЖИДКОЙ ЭВТЕКТИКОЙ Ga-In.
- М.А. Федорова, С.В. Усова, В.И. Вершинин. 132
ПОГРЕШНОСТЬ ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ РАЗНЫХ СПОСОБАХ ИЗМЕРЕНИЯ СИГНАЛА В ИК ОБЛАСТИ СПЕКТРА.
- Бельская Л.В., Сарф Е.А. 134
ОЦЕНКА БИОХИМИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ ЭНДОГЕННОЙ ИНТОКСИКАЦИИ ПО СЛЮНЕ ЧЕЛОВЕКА.
- Курсанкин А.А., Гришин М.В., Шуб Б.Р. 136
АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЕДИНИЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА.
- Кибис Л.С., Кощев С.В., Боронин А.И. 137
ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ.
- А.А. Кужелев, О.А. Крумкачева, Г.Ю. Шевелев, А.А. Ломзов, М.В. Федин, Д.В. Пышный, О.Ю. Рогожникова, В.М. Тормышев, Е.Г. Багрянская. 139
ПРИМЕНЕНИЕ ТРИТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ БИОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЭПР.
- А.С. Лапина, Г.И. Маринина, М.С. Васильева, Н.Б. Кондриков, А.Н. Федорец 140
ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ.
- Маточкина А.В., Лапина А.С., Маринина Г.И., Васильева М.С. 142
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНА, В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ ПРОТОЛИТОМЕТРИИ И АРГЕНТОМЕТРИИ.
- Попова О.В., Сурсякова В.В., Бурмакина Г.В., Левданский В.А., Рубайло А.И. 144
ОЦЕНКА КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ МЕТОДОМ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА.
- Шилова А.В., Федорова Е.Д., Шкуренко В.А., Дроздов В.А. 146
ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ $WO_3 - Al_2O_3$ И $WO_3 - ZrO_2$ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ АЭС-ИСП.
- Неволина К.А., Вершинин Н.О., Соколова И.В. 147
ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОРЕАКТОРА НА ОСНОВЕ ЭКСИЛАМП ДЛЯ ДЕГРАДАЦИИ ФЕНОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.
- Д.С. Платонова, Л.Н. Адеева. 149
СОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ИЗ САПРОПЕЛЯ ОМСКОЙ ОБЛАСТИ.

- Расулова Я.А., Марченко Ю.В., С.В.Усова.* 150
ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ
ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ.
- Спиридонова К.С., Томашевский И.С.* 151
ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ В СОЧЕТАНИИ С АЛГОРИТМОМ ПЛС ДЛЯ
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСЕЛЕКТИВНОГО
РЕАГЕНТА ПАР.
- О.А. Стонкус, Л.С. Кибис, Р.В. Гуляев, Е.М. Славинская, А.С. Иванова, О.Ю. Подъячева, В.И.
Зайковский, А.И. Боронин.* 152
ТРАНСФОРМАЦИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА Pd-НАНЕСЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ
РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО.
- Кинетика и катализ**
- Павлова С.Н., Арапова М.В., Пархоменко К.В., Садыков В.А.* 156
КОНВЕРСИЯ БИОТОПЛИВ В ВОДОРОД И СИНТЕЗ-ГАЗ НА СЛОЖНООКСИДНЫХ
ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ.
- Аюшев А.Б., Таран О.П., Яшник С.А., Загоруйко А.Н., Пармон В.Н.* 157
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРОКСИДНОЙ
ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТА CU-ZSM-5.
- Василевич А.В., Бакланова О.Н., Тренихин М.В., Лавренов А.В.* 159
СИНТЕЗ КАРБИДСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА МЕТОДОМ
МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ.
- Воропаев И.Н., Нагорникова С.И., Романенко А.В.* 161
РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ
ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ.
- Казанцев К.В., Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Белый А.С.* 163
ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ
СУЛЬФАТНО-ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ
ГЕКСАНА.
- Иноземцева Е.А., Худорожков А.К., Просвирин И.П., Бухтияров В.И.* 164
РАЗРАБОТКА ВОСПРОИЗВОДИМОЙ МЕТОДИКИ КОНТРОЛЯ ДИСПЕРСНОСТИ
МЕТАЛЛА В КАТАЛИЗАТОРАХ Rh/TiO₂ и Rh/Al₂O₃.
- М.В.Грабченко, В.В.Дутов, В.И.Соболев, В.И.Зайковский, О.В.Водянкина, Г.В.Мамонтов.* 166
СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛОВОГО
СПИРТА В АЦЕТАЛЬДЕГИД.
- Дутов В.В., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В.* 168
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДОБРАБОТКИ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ Ag/SiO₂ В
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ СО.
- И.В. Шаманаев, И.В. Делий, Е.Ю. Герасимов, Р.И. Квон, В.А. Рогов, Г.А. Бухтиярова.* 170
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА MoP/SiO₂ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ
МЕТИЛПАЛЬМИТАТА И РАПСОВОГО МАСЛА.

- Е.Д. Федорова, А.В. Лавренов, Н.Н. Леонтьева, Т.И. Гуляева, А.В. Шилова. 172
 ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОМОЛИДЕНОВЫХ И АЛЮМОВОЛЬФРАМОВЫХ
 НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
 ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ.
- Харитонов В.А., Гришин М.В., Гатин А.К., Слуцкий В.Г., Шуб Б.Р. 174
 КАТАЛИТИЧЕСКОЕ УСКОРЕНИЕ РАСПАДА МОЛЕКУЛЯРНОГО АММИАКА В
 ПРИСУТСТВИИ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БОРОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА
 ПОВЕРХНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА.
- Акименко С.С., Горбунов В.А., Мышляевцев А.В., Фефелов В.Ф. 175
 КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТРАНС-КАРБОКСИФЕНИЛ
 ЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ Au(111).
- Белопухов Е.А., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Паукитис Е.А.,
 Зайковский В.И., Белый А.С. 177
 СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛА
 Pt/MOR
- М.В. Конищева, М.М. Зырянова, Д.И. Потемкин, П.В. Снытников, В.А. Собянин. 178
 МЕТАНИРОВАНИЕ СО В ПРИСУТСТВИИ СО₂ НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ni - И Co/CeO₂.
- Кайль Н.Л., Комова О.В., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Озерова А.М., Симагина В.И. 180
 НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИЕ
 КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ NH₃BH₃.
- Кунгурова О.А., Дорофеева Н.В., Водянкина О.В. 182
 ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ
 ГИДРИРОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ Co⁰.
- Е.В. Ларина, А.А. Курохтина, А.Ф. Шмидт. 184
 ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА НА
 ЕСТЕСТВЕННОМ СОДЕРЖАНИИ ИЗОТОПОВ ⁷⁹Br И ⁸¹Br В РЕАКЦИЯХ МИЦОРОКИ-
 ХЕКА И СУЗУКИ-МИЯУРЫ.
- Литвякова Н.Н., Мамонтов Г.В. 185
 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
 СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ СИЛИКАГЕЛЯ ОКСИДОМ
 АЛЮМИНИЯ.
- Гаврилова А.А., Шикина Н.В., Исмагилов З.Р., Ушаков В.А. 187
 СТРУКТУРНЫЕ, ТЕКСТУРНЫЕ И МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ
 НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОЧНОГО ТИПА.
- Нестеров Н. С., Елецкий П.М., Винокуров З.С., Мартьянов О.Н. 189
 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ
 КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ В
 СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА.
- Сальников А.В., Яшник С.А., Исмагилов З.Р. 190
 ИССЛЕДОВАНИЕ Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГАЗОФАЗНОГО
 ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА.
- Сараев А.А., Винокуров З.С., Иванова С.П., Шмаков А.Н., Бухтияров В.И., Каичев В.В. 192
 IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОКОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА
 НА НИКЕЛЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ.

<u>Е.Д. Сущенко, Т.С. Харламова.</u>	194
КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ.	
<u>Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Гуляева Т.И., Белый А.С.</u>	195
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Sn.	
<u>А.А. Чудинова, А.Е Нурмаканова, А.А Салищева, Е.Н Ивашкина.</u>	196
ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ.	
<u>С.С. Сигаева, П.Г. Цырульников</u>	199
ПИРОЛИЗ МЕТАНА НА ТЕРМООБРАБОТАННОЙ ФЕХРАЛЕВОЙ ПРОВОЛОКЕ.	
<u>Смирнова Н.С., Шлятин Д.А., Аношкина Е.А., Суровикин Ю.В., Шитова Н.Б., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г.</u>	201
ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Pd/СИБУНИТ И Pd-Ga/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА.	
<u>Смаль Е.А., Мезенцева Н.В., Кригер Т.А., Rogov В.А., Симонов М.Н., Ларина Т.В., Садыков В.А.</u>	203
НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ ШПИНЕЛИ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В СИНТЕЗ-ГАЗ.	
<u>Л.Ф. Сайфулина, Е.А. Булучевский, А.В. Лавренов.</u>	204
ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ PDO-RE ₂ O ₇ /SO ₄ ²⁻ -ZRO ₂ .	
<u>Канашевич Д.А., Величкина Л.М., Восмеригов А.В.</u>	206
ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ОКТАНА НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ.	
<u>Л.Н.Степанова, О.Б. Бельская, Н.Н. Леонтьева, Т.И. Гуляева, В.А. Лихолобов.</u>	208
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАКРЕПЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Pt(IV), Pt(II), Pt(0) НА АЛЮМОМАГНИЕВЫХ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДАХ.	
<u>Свинцицкий Д.А., Кардаш Т.Ю., Стадниченко А.И., Чупахин А.П., Славинская Е.М., Стонкус О.А., Боронин А.И.</u>	210
ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА МЕДИ(II) И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО.	

Химическая технология

<u>Джигика О.В., Белый А.С., Затолокина Е.В., Смоликов М.Д., Казанцев К.В., Пономарева Г.А.</u>	214
ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА. АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.	
<u>Шкуренок В.А., Смоликов М.Д., Яблокова С.С., Кирьянов Д.И., Белый А.С.</u>	215
ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/WO ₃ /ZrO ₂ НА ИЗОМЕРИЗАЦИЮ Н-ГЕПТАНА.	

- Н.Н. Свириденко, Е.Б. Кривцов, А.К. Головки. 217
СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ПРИРОДНОГО БИТУМА.
- А.А. Ильин, К.Л. Кайгородов, Ю.В. Челбина, В.Е. Тарабанько. 219
ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ВАНИЛИНА ГИДРОСУЛЬФИТНЫМ МЕТОДОМ И ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВАНИЛИН-ГИДРОСУЛЬФИТНОГО ПРОИЗВОДНОГО.
- Приходько С.А., Шабалин А.Ю., Адонин Н.Ю., Пармон В.Н. 221
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ БОРОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.
- Н.В. Останина, В. В. Паиков, Д. В. Голинский, И. Е. Удрас, А. С. Белый. 222
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА Pt/Al₂O₃ В РЕАКТОРЕ ИДЕЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ.
- Гизетдинова А.Ф., Скорникова С.А., Колесников С.С., Целютина М.И. 224
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ СТРУКТУРНЫХ ТИПОВ ВЕА И МОР ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ.
- Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П. 226
ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА.
- Д.В. Голинский, В.В. Паиков, И.Е. Удрас, О.В. Кроль, В.А. Дроздов, А.С. Белый. 228
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАНА И ГЕКСАНА, ПРОПАНА И ГЕПТАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/Al₂O₃.
- Чумаченко Ю.А., Булчевский Е.А., Лавренов А.В., Арбузов А.Б.,
Гуляева Т.И., Дроздов В.А. 230
ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА Pt/V₂O₅-Al₂O₃ В ПРОЦЕССЕ ОДНОСТАДИЙНОГО ГИДРОКРЕКИНГА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА.
- Акимов А.С., Федущак Т.А. 232
БИКОМПОНЕНТНЫЕ МАССИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРОГЕНОЛИЗА.
- Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Кроль О.В. 233
ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА НА КОМПОНЕНТАХ КАТАЛИЗАТОРА ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НИЗКОСОРТНЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ.
- Корнеев Д.С., Певнева Г.С., Головки А.К., Левашова А.И. 235
ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ.
- Л.И. Бикметова, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, М.Д. Смоликов, А.С. Белый. 237
ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОЛОВА И СУЛЬФАТ-ИОНОВ В НОСИТЕЛЬ Al₂O₃ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ Pt/SZ/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ n-ГЕСАНА.
- Бобкова Т.В., Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П. 238
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА.

<i>Т.А. Мамедова, Х.Ш. Теюбов., Э.Н. Аскерова, Н.В. Гасанханова,</i> <i>Т.С. Лятифова, В.М. Аббасов.</i>	240
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В СМЕСИ С ТЯЖЕЛЫМ ГАЗОЙЛЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА.	
<i>Лучихина В.С., Чесноков В.В., Чичкань А.С., Ермоленко В.А.</i>	240
МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА.	
<i>Бессуднова Е.В., Шикина Н.В., Ушаков В.А, Мельгунов М.С., Ищенко А.В.,</i> <i>Рудина Н.А., Исмагилов З.Р.</i>	242
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ТЕКСТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНОГО РУТИЛА, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ.	
<i>Шабалин А.Ю., Адонин Н.Ю., Бардин В.В., Пармон В.Н.</i>	244
РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ $K[C_6F_5BF_3]$ С АРИЛ- И БЕНЗИЛГАЛОГЕНИДАМИ.	
<i>Б.Б. Канагатов, М.В. Еделева, Д.А.Пархоменко, Л.Е. Татарова, С.Е. Толстиков, Е.В. Третьяков,</i> <i>В.И. Овчаренко, Е.Г. Багрянская.</i>	245
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ БИРАДИКАЛОВ В РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ.	
<i>Лутченко А.С., Липин П.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П.</i>	246
БИЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА. ВЛИЯНИЕ МОДУЛЕЙ ЦЕОЛИТОВ НА ВЫХОД ОЛЕФИНОВ C_3 - C_4 .	
<i>Карпов Ю.О., Кривцов Е.Б., Головки А.К.</i>	247
ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ПЕРОКСИДА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ.	
<i>В.А. Косых, Ш.Л. Гусейнов.</i>	249
СТАБИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПРИ ЕГО ХРАНЕНИИ В ЕМКОСТЯХ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ.	
<i>Лескив М.Н., Кузьмин В.И.</i>	251
НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ КАТИОНООБМЕННЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ В НЕПРЕРЫВНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ.	
<i>Мингажева Ю.Г.</i>	254
ОЧИСТКА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ.	
<i>Морозов А.А., Черняк М.Ю., Тарабанько В.Е.</i>	255
СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА.	
<i>Е.П. Константинова, П.В. Николаев.</i>	257
ОТ ИССЛЕДОВАНИЙ МОДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ К ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ОЛИГОЭФИРФОСФАТОВ – ПРОДУКТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ.	
<i>Похарукова Ю.Е., Яркова А.В., Шкарин А.А.</i>	258
СИНТЕЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ.	
<i>Сахневич Б.В., Киргина М.В.</i>	259
РАЗРАБОТКА МОДУЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВ.	

Кириянов Д.И., Белый А.С., Смоликов М.Д., Белопухов Е.А., Шкуренок В.А. 261

ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ РИФОРМАТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АВТОБЕНЗИНА КЛАССА 5.

Углеродные и неорганические материалы

Болотов В.В., Ивлев К.Е., Князев Е.В., Стенькин Ю.А. 265

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОКОМПОЗИТА УНТ/SnO_x МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ.

Иост К.Н., Темерев В.Л., Борисов В.А., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А.,

Шитова Н.Б., Цырульников П.Г. 266

ВЛИЯНИЕ МЕТАНИРОВАНИЯ СИБУНИТА НА ДИСПЕРСНОСТЬ РУТЕНИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА АММИАКА Ru-Cs/СИБУНИТ.

Пьянова Л.Г., Седанова А.В., Корниенко Н.В. 268

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕТОДА АДСОРБЦИИ АЗОТА ПРИ СИНТЕЗЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО И ВЕТЕРИНАРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ.

В.В. Корольков, О.А. Голованова, Т.В. Панова, И.П. Обрезанова. 269

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСАЛАТОВ КАЛЬЦИЯ.

Кривонос О.И., Галдина В.Д., Плаксин Г.В. 271

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ ОЛЕНЕКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Пьянова Л.Г., Седанова А.В., Дроздецкая М.С., Кривченко А.А. 273

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ.

Маратканова Е.А., Озеров А.С. 274

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СРЕДЕ H₂O₂ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH.

Е.М. Солдатенко, С.Ю. Доронин, Р.К. Чернова, Ю.Е. Сальковский, О.Г. Шаповал. 275

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ, МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ.

Ю.И. Черенкова, О.Н. Семёнова, Г.И. Раздьяконова, Т.Ю. Цибулько. 276

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА.

Стендовые доклады

Аналитическая химия и физико химические методы исследования

Зимонин Д.В., Бурмакина Г.В., Верпекин В.В., Чудин О.С., Рубайло А.И. 280

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ БИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И ПЛАТИНЫ С ФОСФИНОВЫМИ И ФОСФИТНЫМИ ЛИГАНДАМИ.

<u>Я.Ю. Мордакова, Т.Ф. Шешко, Ю.М. Серов.</u>	282
ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ (1-ПЕНТИЛ-1Н-ИНДОЛ-3-ИЛ)(4-ЭТИЛНАФТАЛИН-1-ИЛ)МЕТАНОНА НА ВОЛОСАХ ЧЕЛОВЕКА.	
<u>Сурсякова В.В., Попова О.В., Бурмакина Г.В., Рубайло А.И.</u>	284
ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО ПОТОКА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ В МЕТОДЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА.	
<u>Сарф Е.А., Бельская Л.В.</u>	286
ВЗАИМОСВЯЗЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО И ИОНИЗИРОВАННОГО КАЛЬЦИЯ В СЛЮНЕ.	
<u>Е.М. Солдатенко, С.Ю. Доронин, Р.К. Чернова, А.М. Захаревич.</u>	287
ОЦЕНКА СТРОЕНИЯ И СОСТАВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ МЕДИ ТЕРМОЛИЗОМ ЕЕ ОКСАЛАТА.	
<u>Фролова Ю.Н., Раздьяконова Г.И.</u>	288
ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОРИСТЫХ РЕЗИН.	

Кинетика и катализ

<u>Бекмухамедов Г.Э., Егорова С.Р., Ламберов А.А.</u>	292
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА.	
<u>Борисов В.А., Иост К.Н., Темерев В.Л., Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г.</u>	293
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Ru-Cs/СИБУНИТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА АММИАКА НА СИБУНИТАХ С РАЗЛИЧНОЙ ТЕКСТУРОЙ.	
<u>Т.А. Бугрова, А.А. Крейкер, О.В. Магаев, Г.В. Мамонтов.</u>	295
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ.	
<u>Гуляева Ю.А., Панченко В.Н., Симонов М.Н., Симакова И.Л.</u>	297
КЕТОНИЗАЦИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И АДСОРБЦИЯ РЕАГЕНТОВ.	
<u>Рехтина М.А.</u>	298
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА АКТИВНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ БИОНЕФТИ.	

Химическая технология

<u>Беккер А.В., Ивашкина Е.Н., Хлебникова Е.С.</u>	301
МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ СМЕСИТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА УСТАНОВКИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ.	

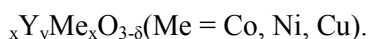
- Жумадуллаев Д. А., Г.В. Акулова, Н.А. Закарина. 302
ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ НА АКТИВНОСТЬ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ НА Zr-МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ n-ГЕКСАНА.
- Смолянова Ю.А., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В. 304
МОНИТОРИНГ И ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ УСТАНОВКИ РИФОРМИНГА ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ».
- Якупова И.В., Шарова Е.С., Иванчина Э.Д. 306
МОНИТОРИНГ РЕЖИМОВ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА ПРОМЫШЛЕННОЙ УСТАНОВКИ МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.

Углеродные и неорганические материалы

- Абрамов О.Н., Стороженко П.А, Сидоров Д.В., Апухтина Т.Л., Храмова В.А. 310
УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ.
- Аврейцевич Н.В., Стрижак Е.А., Раздьяконова Г.И., Малютин В.И. 311
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РЕЗИН С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ.
- Аришина К.В. 313
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И АТТЕСТАЦИЯ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА, ДОПИРОВАННЫХ ПЕРЕХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: МАРГАНЦЕМ И ЖЕЛЕЗОМ.
- Волоскова Е.В., Бердникова Л.К., Полубояров В.А. 314
СТРУКТУРА КОЛЛАГЕНОВЫХ ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫМ ГИДРОКСИАПАТИТОМ.
- Каймиева О.С., Морозова М.В., Буянова Е.С. 316
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}Fe_yO_{3\pm\delta}$ ($x=0.3-0.5$, $y=0.1-0.5$).
- Митряева Н.С., Раздьяконова Г.И., Стрижак Е.А., Маратканова Е.А. 318
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕЗИН С ОКИСЛЕННЫМ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ.
- Роговенко Е.С., Юмашев В.В, Фоменко Е.В. 320
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОГО ТРАВЛЕНИЯ НА ДИФФУЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕНОСФЕР.
- Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. 322
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА $15\text{мол.}\%Y_2O_3$ - $25\text{мол.}\%NiO_2$ - $60\text{мол.}\%ZrO_2$ КАК КОМПОНЕНТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ.

Аналитическая химия и физико химические методы исследования

- Брюзгина А.В., Урусова А.С., Аксёнова Т.В. 324
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЯДА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $BaFe_{1-y}$.



- Гуляев Р.В., Осадчий Д.Ю., Кощев С.В., Боронин А.И. 326
ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФЭС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ – ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.
- Дёрина К.В., Дорожко Е.В., Воронова О.А., Короткова Е.И. 327
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА.
- Кутвицкий В.А., Маслов Л.П., Несговорова Э.А. 329
СИНТЕЗ СЕНСОРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА ПДМПЦ.
- Рохина Е.Ф., Константинова А.А. 330
СОСТАВ АЛКАНОВ ВЕРХНЕЧОНСКОЙ НЕФТИ, ВЫДЕЛЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ.
- Собина Е.П. 331
СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ГАЗОАДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА АНАЛИЗА.
- Стрельникова А.М. 333
ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КРАУН-ЭФИРОВ.

Кинетика и катализ

- Бабенко И.А., Вильмс А.И. 336
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКОГО СОКАТАЛИЗАТОРА НА ПОВЕДЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ТИПА Cr(EN)₃-AlR₃-PyH.
- Бикмурзин А.Ш., Борецкая А.В., Ильясов И.Р., Шатилов В.М., Ламберов А.А. 338
КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА В БУТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЯХ.
- Бреева Н.В. 339
ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В МОЛЕКУЛАХ СО НА ЦЕМЕНТНОМ MnAlCa КАТАЛИЗАТОРЕ.
- Водорезова О.Ю., Косова Н.И., Курина Л.Н., Воробьева В.М., Штерцер Н.В. 341
КАТАЛИЗАТОРЫ STD-ПРОЦЕССА.
- Горностаева В.В., Николаева К.А., Нефёдова Н.В., Петров А.Ю., Синицин С.А. 342
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕТОКСИКАЦИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ ПРОМЫШЛЕННОСТИ.
- А.И. Ласкин, А.В. Борецкая, И.Р. Ильясов, В.М. Шатилов, А.А. Ламберов. 344
ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ЯЧЕЙСТЫЙ МАТЕРИАЛ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НОСИТЕЛЬ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА И ПРОПАДИЕНА В ПРОПАН-ПРОПИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ.
- Мамонтов Г.В., Магаев О.В., Салаев М.А., Крейкер А.А., Князев А.С., Водянкина О.В. 345
ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИОЛОВ: ОТ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДО НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.

- Назаров М.В., Ильясов И.Р., Ламберов А.А.* 347
 ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ НА СОСТОЯНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НЕПРОМОТИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА.
- Одинцов А.А., Салимова Е.В., Сергеев М.О., Ревина А.А., Боева О.А.* 348
 АКТИВАЦИЯ ЗОЛОТА ЗА СЧЁТ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ ВОДОРОДЕ.
- Шуляк Д.В., Матвеев В.А., Майоров Д.В.* 349
 ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТНО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА γ - Al_2O_3 .

Химическая технология

- Андина А.В.* 352
 СИНТЕЗ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ МЕТИЛЕНАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.
- Бегунов Р.С., Валяева А.Н.* 353
 СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА НА ОСНОВЕ МОНОМЕРА АБ-ТИПА.
- Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В.* 354
 РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ.
- Данов С.М., Есипович А.Л., Рогожин А.Е., Белоусов А.С.* 356
 ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЕГО АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИЦЕРИНА В АКРОЛЕИН.
- Валяева А.Н., Бегунов Р.С.* 358
 СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗЛОВ УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРЫ.
- Е.А. Дроздова, А.С. Костюченко, А.С. Фисюк.* 359
 СИНТЕЗ 2,5-БИС(5-БИФЕНИЛ-4-ИЛ-4-ДЕЦИЛ-2-ТИЕНИЛ)-1,3,4-ОКСАДИАЗОЛА.
- А.С. Костюченко, С.О. Куранов, А.С. Фисюк.* 360
 СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2':5',2"-ТЕРТИЕНИЛ-5-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.
- Кулаков И.В., Никитина О.С., Богза Ю.П., Шульгау З.Т., Фисюк А.С.* 362
 СИНТЕЗ, ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-АМИНОПИРИДИН-2(1H)-ОНОВ.
- Майлин М.В., Киргина М.В.* 364
 РАСЧЕТ И КОРРЕКТИРОВКА СУЩЕСТВУЮЩИХ РЕЦЕПТУР ПРИГОТОВЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНОВ ЕВРО-КЛАССА.
- Данов С.М., Есипович А.Л., Рогожин А.Е., Белоусов А.С.* 366
 ОСНОВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ СОЕВОГО МАСЛА.

<i>Солдаткина О.А., Акимова Т.И.</i>	368
СИНТЕЗ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО 1,5,9-ТРИКЕТОНА С ШЕСТИ- И СЕМИЧЛЕННЫМИ ЦИКЛАМИ.	
<i>И.И. Спиридонов, Е.И. Лагуева.</i>	369
МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛОПЛАСТИКА МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ.	
<i>Шуров Н.И., Зайков Ю.П., Суздальцев А.В.</i>	371
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ДО МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ.	
<i>Тимофеева Е.Н., Гребнева Е.А., Болгова Ю.И., Трофимова О.М., Воронков М.Г.</i>	373
КОМПЛЕКСЫ 2,8,9-ТРИОКСА-5-АЗА-1-БОРАБИЦИКЛО[3.3.3]УНДЕКАНА С ГАЛОГЕНАЛКИЛСИЛАНАМИ.	
<i>Фаттахова И.Я., Мещерякова С.А., Катаев В.А.</i>	374
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСОТИЕТАНОВЫЙ ЦИКЛ.	
<i>Черкасова Е.В.</i>	376
ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ ЦЕРИЕВОЙ ГРУППЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ.	
<i>Шадин Н.А., Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Жумадуллаев Д.А.</i>	378
КРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ Al - СТОЛБЧАТОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА.	

Приглашенные доклады

Адаптивные катализаторы комплексами и наночастицами металлов в современной органической химии

В. П. Анаников

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского, Российской академии наук,
Ленинский пр. 47, Москва. эл. почта: val@ioc.ac.ru

Современный тонкий органический синтез является краеугольным камнем высокотехнологичных производств и составляет основу химической промышленности, фармацевтики и материаловедения. Несмотря на продолжительную и очень яркую историю развития органического синтеза в последние десятилетия, все базовые производства по-прежнему основаны исключительно на ограниченном числе исходных соединений. В то же время крупные природные источники органических соединений в подавляющем большинстве случаев представляют собой смеси (биомасса, нефть, природный газ, и пр.). Необходимость выделения в индивидуальной форме, обязательной очистки и экстенсивные многошаговые последовательности синтеза органических молекул приводят к высокой стоимости продуктов реакций, большим затратам энергии, потерям составляющих компонентов (е-фактор) и загрязнению окружающей среды.

В связи с чем, первостепенное значение имеет создание высокоэффективных катализаторов для решения одной из ключевых задач современного органического синтеза - разработки методов селективного получения ценных органических продуктов из смесей исходных соединений и природных источников. Ключевым направлением в данной области является дизайн синтетических методов нового поколения на основе адаптивных каталитических систем [1].

Целью работы является разработка методов получения целевых органических продуктов из дешевого и легкодоступного природного сырья. Для решения этой задачи были разработаны специальные каталитические системы, обладающие уникальными свойствами: стерео- и региоселективностью в сочетании с высокой избирательностью по отношению к отдельным компонентам смеси стартовых соединений.

Литература

[1] Ananikov V.P. et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 3550; *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 17640; *J. Org. Chem.*, 2013, 78, 11117; *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 6637; *Organometallics* 2012, 31, 1595; *Organometallics* 2012, 31, 2302; *Chem. Rev.* 2011, 111, 1596; *Chem. Eur. J.*, 2011 17, 12623; *Chem. Sci.*, 2011, 2, 2332.

МИКРО- И МЕЗОПОРИСТЫЕ МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ - НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Федин В.П.

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

Пористые металл-органические координационные полимеры являются новым классом соединений, имеющим перспективы широкого практического применения, прежде всего для сорбции газов, разделения сложных смесей и катализа. В докладе будут представлены наши собственные результаты в химии микропористых и мезопористых металл-органических координационных полимеров (МОКП), построенных на основе карбоксилатов металлов, а также приведены некоторые примеры из литературы.

Будет рассмотрен синтез и строение новых пористых карбоксилатов лития и цинка. Будут приведены примеры изучения их сорбционных свойств, рассмотрена химия гость-хозяин и сенсорные свойства. Получено уникальное бипористое металл-органическое каркасное соединение, содержащее каналы двух типов. Помимо различных размеров, каналы принципиально отличаются внутренним функциональным окружением. Разница в размере и химической природе двух типов каналов позволяет предложить новые методы селективного разделения (рис. 1). Такая особенность строения открывает уникальные возможности использования бипористых каркасов в качестве молекулярного аккумулятора химической энергии за счет одновременного хранения реакционноспособных молекул, например, кислоты и основания, окислителя и восстановителя в одном кристалле.

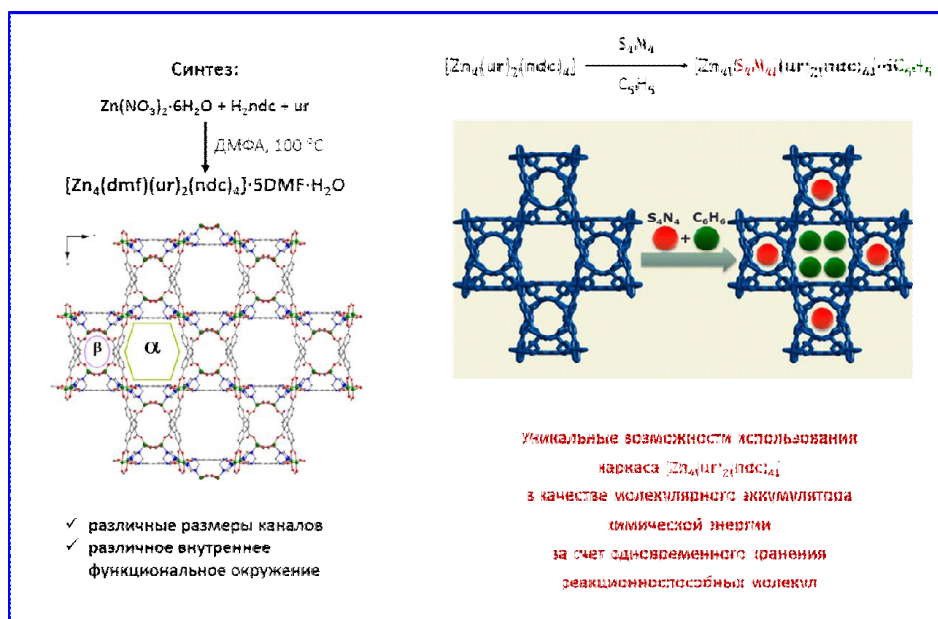


Рис. 1. Бипористые каркасные полимеры, их получение и некоторые свойства.

Новые протон-проводящие композитные материалы получены пропитыванием пористой матрицы терефталата хрома MIL-101 фосфорной или серной кислотами. Образующиеся соединения $H_2SO_4@MIL$ и $H_3PO_4@MIL$ обладают высокой протонной проводимостью (до 1×10^{-2} S/cm) в широком диапазоне температур (до 150 °C) и низкой влажности, что является одним из наилучших показателей среди известных протон-проводящих твердых электролитов (рис. 2).

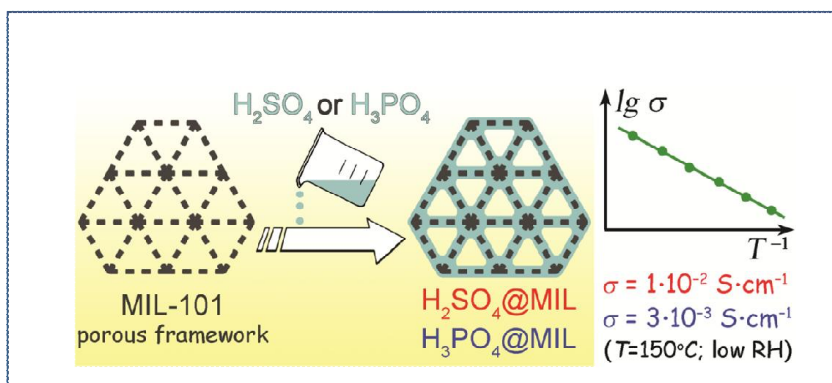


Рис. 2. Новый подход к получению протонпроводящих материалов.

Интересным представителем мезопористых МОКП является терефталат хрома(III), MIL-101, имеющий размеры полостей до 3.8 нм и площадь внутренней поверхности по Лэнгмюру 5900 м²/г. Изучены реакции включения различных наноразмерных полиоксометаллатов в мезополости MIL-101. Показано, что МИЛ-101 и соединения включения на его основе являются эффективными гетерогенными катализаторами жидкофазного селективного окисления различных органических субстратов «зелеными» окислителями (кислород или пероксид водорода) (рис. 3).

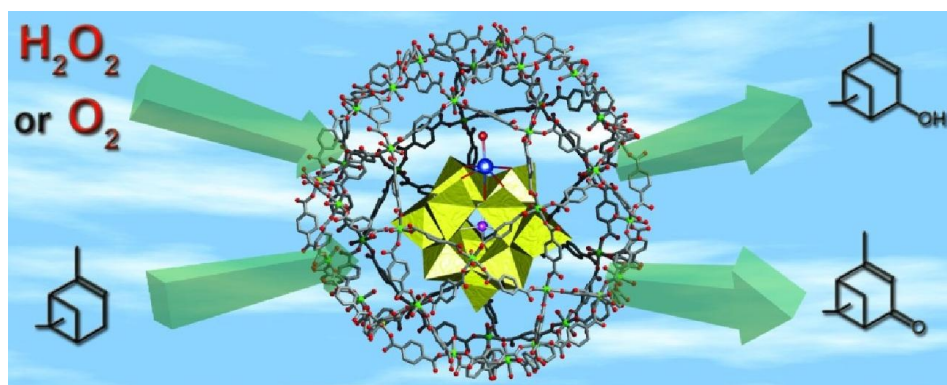


Рис. 3. POM@MIL-101 и каталитические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта правительства РФ (РН 14.Z50.31.0006), грантов РФФИ и НШ.

ДИСПЕРСНОЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ, СПЛАВОВ И ПОЛИМЕРОВ

Н.З. Ляхов

Институт химии твердого тела и механохимии СОРАН
630128 Новосибирск, ул. Кутателадзе, 18, www.solid.nsc.ru,
e-mail: lyakhov@solid.nsc.ru,

Механохимия открывает новую страницу в науке о наноматериалах. Хотя механохимия основывается на процессах, идущих в мельницах, измельчение как таковое демонстрирует множество трудностей на пути достижения наносостояния наиболее интересных материалов, таких как керамики и металлы.

С другой стороны, многие интересные явления обнаруживаются, когда в мельницах обрабатываются одновременно два или более материала, особенно в условиях высокоэнергетических воздействий. Один из наиболее интригующих результатов состоит в том, что различные компоненты механически активируемой смеси могут смачивать и растекаться один по постоянно генерируемой поверхности другого, создавая таким образом развитую поверхность контакта в механокомпозите. Последний может служить либо как самостоятельный наноматериал с присущими только ему свойствами, либо в качестве прекурсора для последующего термического или иного синтеза наноматериалов. В обоих случаях механохимия демонстрирует ряд технологических преимуществ по сравнению с «мокрой» химией, будучи безотходной и энергосберегающей одновременно.

Дисперсное модифицирование металлов, сплавов, пластических масс имеет под собой к настоящему времени уже солидную теоретическую и экспериментальную базу. Однако на пути широкого практического использования лежат многочисленные трудности технологического характера. Как правило, способ их преодоления напрямую зависит от направления модифицирования, что требует каждый раз, руководствуясь общими принципами, ставить трудоемкие эксперименты по оптимизации процессов введения нанопорошков в матрицу, соотносясь с их химической природой. Механохимия может существенно облегчить путь к достижению положительного результата.

В наших работах исследованы порошковые композиции (механокомпозиты) различных тугоплавких соединений (SiC , TiC , TiCN , TiN , карбиды вольфрама, оксиды алюминия и иттрия, отходы металлургических производств) с железом и другими металлами (медью, никелем, хромом, цирконием). Порошковые композиты различных керамических материалов, плакированных металлами, получали совместной обработкой в планетарных мельницах АГО-2 или АГО-3. Исследованы составы с разным соотношением керамика-

плакирующий металл (1:1, 9:1, 1:4). Для исследования процессов модифицирования, как правило, использовали композиты с наибольшей удельной поверхностью. Исследована возможность диспергирования известных марок модификаторов различного действия. В результате МА практически все модификаторы (российского производства) при правильном подборе плакирующего металла удалось измельчить. Некоторые из модифицированных добавок были опробованы. Получены композиты на основе FeSi и промышленных отходов с использованием механохимического метода. При правильном подборе условий механической активации (МА) и отношения керамика/металл можно значительно увеличить удельную поверхность и смачиваемость нанокомпозитов.

Установлено, что разработанные модификаторы эффективно воздействуют на процессы кристаллизации расплавов: меняют соотношение фаз (феррит/перлит), вплоть до полной замены ферритной составляющей на перлитную; изменяют форму, длину и распределение графитовых включений. Обнаружено, что максимальная эффективность модификаторов проявляется при концентрации тугоплавких частиц в диапазоне 0,0015...0,0500%. В области низких концентраций применение модификаторов, полученных плазмохимическим методом, более эффективно. Большинство полученных модификаторов прекращает свое действие при концентрации более 0,1%.

Проведено модифицирование пенополиуретана и литьевого полиуретана в процессе их синтеза путем введения керамических частиц корунда и карбида кремния в исходные компоненты (изоцианат, преполимер), содержащие изоцианатные группы ($\sim\text{NCO}$) и показано, что керамические наночастицы корунда и карбида кремния, введенные в оптимальном количестве в структуру композитов, способствуют уменьшению среднего размера зерен полимеров более чем в два раза и, как следствие, упрочнению материалов.

Получены композиционные материалы на основе пенополиуретана и частиц корунда или карбида кремния, обладающие прочностью при разрыве примерно в 2 раза и стойкостью к абразивному износу в 35-70 раз больше, чем немодифицированные полимеры, и обладающие относительным удлинением при разрыве более 300%.

Современный химический катализ – сплав науки и практики

В.Н. Пармон

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

parmon@catalysis.ru

Катализаторы и каталитические процессы являются структурообразующей основой химического сектора экономики, их использование обеспечивает очень существенный вклад в материальную составляющую ВВП промышленно развитых стран. Этот вклад в России составляет около 12–15 %, а в странах, использующих более глубокую переработку ресурсов – еще больше (например, в США этот вклад достигает 35 %). Огромная практическая значимость прикладного катализа определяет его даже в неустоявшейся экономике России.

В настоящее время катализ – это особое направление науки, являющееся сложным, но очень продуктивным и востребованным сплавом физической химии, неорганического и органического синтеза, материаловедения и химического инжиниринга.

На развитие и состояние науки о катализе огромное воздействие оказывает прогресс в развитии физических методов исследования и диагностики наноматериалов, а также состояние сырьевой базы и экономики страны.

Литература

В.Н. Пармон. Вестник РАН, 2012

Пленарные доклады

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ДИЗАЙНА КАТАЛИЗАТОРОВ ТРАНСФОРМАЦИИ БИОТОПЛИВ В СИНТЕЗ-ГАЗ И ВОДОРОД

Садыков Владислав Александрович

^a Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия

^b Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

Разработка устойчивых к зауглероживанию и недорогих катализаторов трансформации биотоплив в синтез-газ, способных эффективно работать в среднетемпературной (600-800 °С) области является одной из важнейших задач водородной энергетики, базирующейся на возобновляемых ресурсах. Перспективный подход базируется на дизайне нанокompозитных активных компонентов, состоящих из наночастиц сплавов на основе никеля или кобальта (обеспечивают активацию С-Н и С-С связей в молекулах топлив), находящихся на поверхности сложных оксидов со структурой перовскита, флюорита или шпинели, обладающих высокой подвижностью и реакционной способностью решеточного кислорода. Для обеспечения эффективного переноса тепла внутри реакторов такие активные компоненты должны наноситься на блочные/структурированные носители с высокой теплопроводностью и коррозионной устойчивостью по отношению к таким компонентам биотоплив или продуктов их превращения как органические кислоты.

В данной лекции обобщены результаты работ по созданию таких катализаторов и определению основных параметров процессов паровой и смешанной конверсии биотоплив (биогаза, этанола, ацетона, этилацетата, анизола, глицерина, биомасел) в синтез-газ в лабораторных и пилотных реакторах [1-3]. Рассмотрены следующие фундаментальные проблемы дизайна:

1. Влияние состава наночастиц сплавов, состава и структуры сложных оксидов (в том числе нанесенных на оксид алюминия) и сильного взаимодействия металл-оксид на каталитическую активность и устойчивость к зауглероживанию, маршруты и скорости активации/трансформации биотоплив и окислителей (H_2O , CO_2 , O_2), прочность связи, подвижность и реакционную способность решеточного/поверхностного кислорода;
2. Дизайн структурированных катализаторов путем нанесения оптимизированных активных компонентов из суспензий в органических растворителях с добавлением ПАВ на теплопроводные носители (сетки, фольгу и микроканальные пластины из фехрали, защищенные тонким плотным слоем корунда, нанесенного методом детонационного напыления; пеноносители из Ni-Al сплава, карбида кремния и его композитов с алюмосиликатом; микроканальные керметы);
3. Оценка и оптимизация рабочих параметров процессов трансформации биотоплив в синтез-газ на структурированных катализаторах в пилотных реакторах, работающих на реальных концентрированных смесях.

Наибольшая активность в реакциях трансформации биотоплив показана для наночастиц Ni-Ru сплава, находящихся в состоянии сильного взаимодействия с поверхностью сложных оксидов (эффекты декорирования, эпитаксии, электронного взаимодействия). Оптимизация химического состава, дисперсности и способа приготовления сложных оксидов позволяет обеспечить высокую активность нанокompозитного активного компонента с наночастицами сплавов на основе никеля для всех трех базовых типов оксидных структур –перовскита $LnMeO_3$ ($Ln=La, Pr$; $M=Fe, Mn$), флюорита ($Ln-Ce-Zr-O$) и шпинели ($Mn-Cr-O$), а также их комбинаций с

твердым электролитом Zr-Y-O. Это обеспечивается реализацией стадийного окислительно –восстановительного механизма с независимыми стадиями окислительного разложения молекул биотоплив на металлических центрах с участием кислорода, локализованного на границе раздела металл-оксид (лимитирующая стадия), реокисления восстановленных центров поверхности оксида молекулами H₂O, CO₂, O₂ и быстрой диффузией кислорода к границе раздела металл-оксид.

Оптимизированные структурированные катализаторы обеспечивают высокий выход водорода (концентрация H₂ до 50%) в среднетемпературной области как в паровой, так и парокислородной конверсии биотоплив в реальных смесях при малых (~ 0,1 с) временах контакта. Такая высокая эффективность достигается оптимизацией толщины и пористой структуры слоев активного компонента на структурированных носителях и эффективным теплопереносом в них тепла, что обеспечивает отсутствие влияния тепло- и массопереноса. В качестве побочного продукта трансформации жидких биотоплив в основном наблюдается метан (вследствие крекинга), а также примесь этилена, в особенности при использовании активных компонентов, нанесенных на оксид алюминия (вследствие побочных реакций дегидратации на кислотных центрах носителя). Повышение основности активных компонентов и подвижности кислорода, а также добавление кислорода в смесь (особенно в случае таких топлив как глицерин и подсолнечное масло) позволяет подавить образование этилена и углеродистых отложений, что обеспечивает стабильную работу катализаторов в течение сотен часов. Оптимизация процедур нанесения активного компонента на структурированные носители с тонкими защитными слоями корунда обеспечивает необходимую термохимическую стабильность катализаторов в рабочих условиях, а именно отсутствие трещин, коррозии носителя или отслаивания активного компонента.

Работа выполнена при поддержке проектов “BIOGO” 7 Рамочной программы ЕС, РФФИ–CNRS 12-03-93115-ИЦНИЛ_а, Интеграционного проекта V.40.8 СО РАН – НАН Беларуси, а также Министерства образования и науки Российской Федерации.....

Литература

1. V. Sadykov, N. Mezentseva, G. Alikina, R. Bunina, V. Pelipenko, A. Lukashevich, Z. Vostrikov, V. Rogov, T. Krieger, A. Ishchenko, V. Zaikovskiy, L. Bobrova, J. Ross, O. Smorygo, A. Smirnova, B. Rietveld, F. van Berkel, in Book "Nanocomposite Materials, Theory and Applications", INTECH, Austria, Vienna, 2011, pp. 909-946.
2. V.A. Sadykov, L. Bobrova, S. Pavlova, V. Simagina, L. Makarshin, V. Parmon, J. R. H. Ross, A. C. Van Veen, C. Mirodatos. 2012. Syngas Generation from Hydrocarbons and Oxygenates with Structured Catalysts. In: Series Energy Science, Engineering and Technology Nova Science Publishers, Inc, New York, 2012, 140p.
3. V. A. Sadykov, S. N. Pavlova, G. M. Alikina, N. N. Sazonova, N. V. Mezentseva, M. V. Arapova, V. A. Rogov, T. A. Krieger, A. V. Ishchenko, R. V. Gulyaev, A. V. Zadesenets, A.-C. Roger, C. E. Chan –Thaw, O. L. Smorygo. 2013. Perovskite-based catalysts for transformation of natural gas and oxygenates into syngas. Chapter in Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance. Edited by J. Zhang and H. Li. Nova Science Publishers, Inc, New York, 2013, pp. 1-58

ОСОБЕННОСТИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/C ДЛЯ
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
Романенко А.В.

Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Россия, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5,
e-mail: rav@catalysis.ru

К топливным элементам (ТЭ) относят устройства, обеспечивающие прямое преобразование химической энергии в электрическую. При этом окислитель и/или топливо поступают из внешнего источника. Указанные устройства обладают высоким КПД, бесшумны и при использовании водорода не загрязняют окружающую среду.

Особое место в ряду ТЭ занимают низкотемпературные ТЭ с твердым полимерным электролитом (PEMFC), использующие в качестве топлива водород и низшие спирты. Химические реакции восстановления и окисления происходят в присутствии катализаторов на поверхности раздела электролит – электрод. Последние, как правило, представляют собой Pt, нанесенную на сажу. Для этих целей востребованы высокодисперсные катализаторы со средним размером металлических частиц менее 4 нм и с высоким содержанием платины, 40–80 мас.%. Синтез таких катализаторов с узким распределением нанесенных частиц по размеру представляет сложную задачу.

В настоящем докладе рассмотрены подходы, в том числе используемые в Институте катализа, по целенаправленному синтезу анодных и катодных электрокатализаторов низкотемпературных ТЭ, эффективных в окислении водорода и низших спиртов. Затронуты отдельные аспекты, связанные с разработкой и исследованием Pt-содержащих катализаторов для щелочных ТЭ, использующих в качестве топлива NaBH_4 . Представлены данные по традиционным методам нанесения активного компонента на углеродные материалы различной природы, основанным на адсорбции и/или осаждении предшественников металла с последующим их восстановлением на поверхности угля. Обсуждаются методы, включающие электроосаждение платины и диспергирование коллоидных металлических частиц. Также рассмотрены каталитические системы со структурами типа «ядро – оболочка», «полые сферы» и др. Выполнен анализ характеристик получаемых этими методами нанесенных Pt-содержащих катализаторов (состав, размер, локализация и микроструктура поверхностных частиц) и их эффективности в качестве электрокатализаторов низкотемпературных ТЭ.

СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ПРОИЗВОДСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ. СОЗДАНИЕ НОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА
МОТОРНЫХ ТОПЛИВ НА ИХ ОСНОВЕ

Белый А.С.

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

Обобщены результаты исследований состояния платины в алюмоплатиновых катализаторах риформинга (КР), выполненные в ИППУ СО РАН за последние 20 лет. Основным результатом этих исследований является установление важной роли неметаллических состояний платины (Pt^σ) в процессах адсорбции и катализе реакций риформинга.

Приводятся результаты исследований модельных реакций гидрирования бензола, дегидрирования циклогексана и дегидроциклизации гептана. На основании анализа полученных результатов предложена видоизмененная классическая модель КР, согласно которой на поверхности окиси алюминия присутствуют Pt^σ - и Pt^0 -центры. Такая каталитическая система обладает высокой активностью и способствует протеканию реакции ароматизации с высокой селективностью [1].

Обобщаются результаты исследований модифицирующего действия S, Se, Te, Zn, Sn и Re на каталитические свойства Pt^σ -центров. Полученные результаты изменения кинетических параметров модельных реакций обсуждаются с позиции лиганд-эффектов. Проявлением эффектов модифицирования является существенное увеличение селективности и стабильности КР в реакциях риформинга.

Приводятся данные изучения распределения Pt^0 - и Pt^σ -центров по порам разного размера оксидных носителей (микрораспределение). Обнаружена тесная взаимосвязь между механизмом сорбции предшественника активного компонента (хлориды $Pt(IV)$), микрораспределением и состоянием платины в катализаторах. Исследование большой группы модельных катализаторов позволило установить общую закономерность. Область локализации Pt^σ во всех случаях смещена по сравнению с Pt^0 в область мезопор малых размеров с радиусом $< 5,0$ нм. Образованию Pt^σ способствует добавление в раствор при приготовлении КР веществ, которые смещают фронт сорбции платины в область пор малых размеров.

На основании полученных результатов сформулированы основные принципы разработки высокоэффективных катализаторов, технологий их производства и эксплуатации в промышленных условиях. Уровень качества промышленных катализаторов определяется степенью достижения соответствия между представлениями об устройстве катализатора и техническими возможностями их реализации. В стадии освоения промышленного производства новых катализаторов было выявлено несоответствие уровня и возможностей существующих технологических схем и оборудования катализаторных заводов для реализации методов приготовления катализаторов в рамках развиваемой научной концепции.

Освоение производства состояло в разработке, создании и пуске технологий производства носителей (непрерывное осаждение гидроксида алюминия, пластификация и формовка в производстве сферического и экструдированного носителей) и катализаторов (вакуумное увлажнение и циркуляционные схемы пропитки носителей соединениями платины, рения и другими модифицирующими элементами, технология восстановления, осернения и эксплуатации в рабочих режимах).

В области технологии производства катализаторов риформинга в настоящее время ИППУ СО РАН продолжает исследования, направленные на создание нового поколения носителей и катализаторов на их основе. Разработаны теоретические основы приготовления носителей с повышенной степенью дефектности кристаллической структуры оксида алюминия. Применение данных носителей открывает новые возможности оптимизации состава активных центров реакций ароматизации и повышения эффективности нанесенных катализаторов.

Промышленное производство катализаторов серии ПР освоено на двух катализаторных заводах (г. Рязань, г. Ангарск). Всего выпущено более 20-ти промышленных партий катализаторов для установок риформинга с объемом переработки бензинов более 4-х млн. тонн в год.

Накопленный более чем 20-летний опыт промышленной эксплуатации катализаторов риформинга ПР-51, ПР-71 и ПР-81, показал, что катализаторы серии ПР продемонстрировали более высокую селективность, чем обычные катализаторы среднеевропейского уровня. Это проявляется в увеличении выхода риформата на 3-5 %мас. с октановым числом ИОЧ = 95÷97, повышении (на 3÷5 %) концентрации водорода в циркулирующем газе, снижении содержания бензола и толуола при общем росте содержания ароматических углеводородов.

Исследование свойств новых катализаторов позволило открыть принципиально новую возможность их использования в процессах совместной переработки легких и C₅₊-алканов в типичные компоненты высокооктановых моторных топлив. Реализацией этой возможности стала разработка трех модификаций новой технологии производства высокооктановых экологически безопасных бензинов с селективностью образования целевого продукта, близкой к 100 % [2-3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №13-03-01068.

Литература

1. А.С. Белый, Кинетика и катализ 2005, т.46, 5, 728.
2. А.С. Белый, Кинетика и катализ 2008, т.49, 4, 587.
3. А.С. Белый, Катализ в промышленности 2010, 1, 7.

В.Б. Гончаров

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

Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 5

E-mail: GVB@catalysis.ru

Наиболее важным стимулом исследования ионно-молекулярных реакций на современном этапе является интерес к ним в таких областях, как теоретическая, физическая, органическая, металлоорганическая химия и катализ. Это связано с надеждой приблизиться к пониманию механизмов химических реакций и кинетики процессов в том смысле, что удастся разделить свойства изолированных ионов или молекул от эффектов окружения (сольватации) растворителем или поверхностью твердого тела. Исследования газо-фазной химии ионов переходных металлов важны для катализа, поскольку могут рассматриваться в качестве экспериментальных моделей взаимодействия активных центров (АЦ) с молекулами реагентов.

Бинарные и сложные оксиды переходных металлов являются катализаторами многих промышленно важных реакций, таких как полное и частичное окисление, дегидрирование, метатезис и скелетная изомеризация углеводородов и т.д. Считается, что АЦ катализаторов указанных каталитических превращений являются поверхностные низкокоординированные ионы металлов находящиеся в окружении атомов матрицы твердого тела. При протекании гетерогенной химической реакции молекулы субстратов реагируют с данными локальными образованиями - АЦ, а не со всей общей поверхностью твердого тела. Данная точка зрения частично подтверждается экспериментами по селективному отравлению поверхности оксидных катализаторов. В несколько модифицированном виде эта же идея часто используется в квантово-химических расчетах свойств промежуточных поверхностных комплексов (ППК), так называемый "кластерный подход". В рамках этого приближения, в расчетах стараются учесть взаимодействие только атомов субстрата и нескольких поверхностных атомов АЦ катализатора, предполагая, что влияние более удаленных атомов пренебрежимо мало (т.е. достаточно произвольно выделяют некоторый, обычно небольшой структурный фрагмент поверхности катализатора).

Естественно, что проблема обоснованности выбора размера кластера в расчетах структурно-химических свойств ППК является совсем не простой, и часто зависит от того, какие именно конкретные свойства ППК предполагается моделировать.

В этой связи, одним из перспективных направлений является исследование реакционной способности изолированных активных центров. В качестве модельных систем выбраны катионы металлов и небольшие (субатомные) кластерные частицы оксоионов переходных металлов VI - VIII групп.

Рассмотрены методы генерации ионов и оксоионов в газовой фазе, влияние возбужденных состояний ионов на их реакционную способность, механизмы активации алканов и алкенов.

КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВОЗОБНОВЛЯЕМОЙ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ В АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ НЕФТЕХИМИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ

Кузнецов Б.Н.

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, 660036,
Академгородок, 50-24

В настоящее время в развитых странах мира возрастает интерес к использованию возобновляемой растительной биомассы в качестве альтернативы ископаемым топливам.

Особую актуальность приобретают исследования, направленные на разработку процессов получения биотоплив второго поколения и альтернативных нефтехимических продуктов на основе непищевого лигноцеллюлозного сырья, в первую очередь – древесных и сельскохозяйственных отходов. В России сосредоточено около четверти мировых запасов древесины, при заготовке и переработке которых образуются огромные количества лигноцеллюлозных отходов. Это создает альтернативную нефтяную сырьевую базу для широкомасштабного производства биотоплив, востребованных химических веществ и функциональных материалов.

Лигноцеллюлозная биомасса состоит из следующих основных компонентов – целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Указанные типы растительных полимеров сложным образом структурированы в растительных клетках и довольно устойчивы к воздействию химических реагентов и ферментов. В связи с этим, в традиционных процессах получения целлюлозы и биоспиртов применяются химически агрессивные и экологически опасные реагенты, повышенные температуры и давления, что повышает себестоимость и снижает конкурентоспособность биопродуктов.

Для активации лигноцеллюлозной биомассы с целью интенсификации процессов ее химической и ферментативной переработки применяются разнообразные методы: мехактивация, взрывной автогидролиз, СВЧ и гидроакустические, криогенные, химическая обработка и их комбинации.

Перспективные направления исследований в создании принципиально новых технологий получения из лигноцеллюлозного сырья биотоплив и ценных химических продуктов ориентированы на переработку всех основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы с использованием катализаторов, нетоксичных реагентов и эффективных методов активации сырья.

Одним из ключевых процессов в развиваемых передовых технологиях комплексной переработки биомассы является ее фракционирование на полисахариды, лигнин, экстрактивные вещества. Их дальнейшая переработка в интегрированном технологическом цикле в биотоплива, ценные химические вещества и функциональные материалы обеспечивает снижение капитальных затрат на единицу продукции, позволяет достичь эффектов энерго- и ресурсосбережения и снизить загрязнение окружающей среды. Данное направление исследований (т.н. биорефайнери) интенсивно развивается в последние годы в Европе и в США.

Биорефайнери – это отвечающая критериям устойчивого развития комплексная переработка биомассы с получением ассортимента востребованных рынком продуктов (пищевые и кормовые ингредиенты, химические вещества и материалы) и биоэнергии (биотопливо, электрическая энергия и тепло).

Международным Энергетическим Агентством «Биоэнергия» (IEA Bioenergy) предложено классифицировать различные виды «Биорефайнери» на основе комбинаций четырех показателей: исходных базовых веществ (платформ), продуктов, сырья и процессов. Наиболее важным из них являются «платформы», которые представляют собой промежуточные продукты из исходной биомассы, на основе которых могут быть получены конечные биопродукты или электричество и тепло.

Наиболее перспективная схема биорефайнинга древесины основана на интеграции процессов производства биоэтанола и твердого биотоплива с получением целлюлозы, функциональных полимеров на основе полисахаридов и лигнина, базовых химических веществ (глюкоза, ксилоза, левулиновая кислота и фенольные соединения).

Хорошо известно, что современные процессы переработки нефти являются каталитическими. Однако промышленные катализаторы нефтепереработки и нефтехимии не пригодны для использования в наиболее значимых процессах переработки биомассы, которые осуществляются в водной или водно-органической среде (например, в гидролизе). Традиционными катализаторами процессов гидролиза биомассы являются токсичные и коррозионно-активные неорганические кислоты. Применение твердых кислотных катализаторов, взамен растворов кислот, осложнено проблемой их неустойчивости в водной среде, низкой доступностью их каталитически активных центров для твердого субстрата – растительных полимеров и неоптимальными гидрофильными и гидрофобными свойствами поверхности катализатора.

Для преодоления указанных недостатков используются различные подходы. Один из них основан на разработке устойчивых в водных средах катализаторов с крупными порами, в которые могут проникать большие молекулы реагента. При этом методами химической модификации регулируют гидрофильно-гидрофобные свойства поверхности катализаторов на основе пористого углерода и трудно растворимых в воде оксидов металлов.

Другие подходы основаны на переводе растительного сырья (древесина, целлюлоза, лигнин и др.) в мелкодисперсное, желательно наноразмерное, а в идеале – в растворенное состояние путем механических и химических обработок. Использование таких систем в комбинации с твердыми эмульсионными катализаторами позволяет обеспечить достаточно эффективный контакт катализатора и растительного сырья.

Твердые катализаторы можно также эффективно применять для конверсии биомассы при реализации механизма т.н. опосредованного катализа. В этом случае трансляция действия катализатора на твердый субстрат осуществляется посредством реакционноспособных соединений, присутствующих в исходной реакционной среде (например, органических молекул – доноров водорода) или образующихся в ходе каталитического процесса (например, радикалов).

Рассмотрены примеры использования твердых катализаторов в процессах конверсии лигноцеллюлозной биомассы, целлюлозы и лигнина: окислительного фракционирования на целлюлозу и растворимый лигнин пероксидом водорода в присутствии суспензии катализатора TiO_2 , конверсии целлюлозы в глюкозу, гидроксиметилфурфурол, левулиновую и глюконовую кислоты, сорбитол, деполимеризации лигнина в фенольные и ароматические соединения в присутствии твердых кислотных и бифункциональных катализаторов.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИОТОПЛИВ

Яковлев В.А

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

В настоящий момент при рассмотрении процессов переработки биомассы в компоненты моторных топлив представляется актуальным рассмотреть подходы по поиску активных каталитических систем в целом ряде процессов. Безусловно, как наиболее распространённые, наибольшую актуальность имеют два типа биотоплива: этанол и биодизель. В первом случае этанол в основном получают путем сбраживания пищевого сырья – сахаров, что, безусловно, является негативным фактором, и расширение сырьевого сегмента производства этанола, и разработка альтернативных (каталитических) способов получения этанола имеет актуальность и требует внимания [1]. В случае получения биодизеля необходимо прилагать усилия в нескольких направлениях: а) использования разнообразного возобновляемого сырья (растительные масла, микроводоросли, липидные полупродукты переработки лигноцеллюлозы, отходы масложировой промышленности); б) разработка гетерогенных катализаторов, позволяющие получать более чистый биодизель и глицерин [2]. По результатам скрининга бинарных оксидных систем Sr(Ba)-Al-O, Y(La)-Mg-O, Sr(Ba)-La-O в реакции переэтерификации рапсового масла метанолом обнаружено, что в отличие от других систем гексаалюминат бария, прокаленный при 1200°C, показал стабильность при испытаниях более 100 часов. При оптимизации условий процесса переэтерификации показано, что рост давления метанола (0,5-4,0 МПа) приводит к увеличению конверсии триглицеридов жирных кислот [7].

Помимо применения гетерогенных катализаторов в процессе получения биодизеля, необходимо рассмотреть другие процессы получения биотоплив бензинового, керосинового и дизельного ряда из растительного сырья. Под этими процессами следует понимать гидрооблагораживание бионефти – продукта быстрого пиролиза лигноцеллюлозы [3,4,5], а также гидрокрекинг и изомеризацию липидов масличных культур [1]. Ранее было показано, что Ni-Cu катализаторы, нанесенные на TiO₂ и ZrO₂, обладают повышенной стабильностью в гидрооблагораживании бионефти. Применение данных катализаторов привело к снижению содержания кислорода с 40% (в бионефти) до 12-16% и достижению атомного соотношения H/C в продуктах на уровне 1.3–1.45. Тем не менее, был не решен ряд проблем, связанные с недостаточной стабильностью данных катализаторов в условиях гидротермальной обработки кислыми средами [3,6]. Показано, что катализаторы состава Ni-Cu/SiO₂, полученные золь-гель методом и проявившие высокую активность в гидрооблагораживании бионефти и гваякола, приводит к снижению коксообразования. Для снижения коксуемости катализаторов также предложена стадийная обработка бионефти при 150°C с последующим нагревом до 350°C. Анализ продуктов показал, что при начальной термообработке протекают процессы дегидратации и гидрокрекинга, в процессе нагрева до 350°C интенсифицируются процессы деоксигенации, дегидрирования и реполимеризации с образованием высокомолекулярных продуктов. При дальнейшей гидрообработке преобладают процессы гидрирования и гидрокрекинга. Также было показано, что модифицирование золь-гель Ni-Cu катализаторов соединениями Р и Мо повысило стабильность катализаторов в кислой среде, их механическую прочность и снизило коксообразование на катализаторе. При восстановлении модифицированных

катализаторов обнаружены фазы фосфидов Ni и восстановленная форма молибдена (Mo^0) на поверхности катализатора, что приводит к изменению свойств модифицированных систем [6].

Упомянутое направление исследования гидрокрекинга и изомеризации липидов масленичных культур также является актуальным в связи с директивными требованиями использования в авиационных и дизельных топливах добавок растительного происхождения. По результатам скрининга катализаторов гидрооблагораживания липидов растительного происхождения показано, что введение меди в никельсодержащие катализаторы подавляет нежелательный процесс метанирования углеводородов при температурах до 400°C . В случае гидрооблагораживания триглицеридов жирных кислот для количественного выхода линейных алканов требуется повышение давления H_2 до 8,0 МПа. В качестве носителя катализатора гидрооблагораживания липидов была выбрана смешанная оксидная система $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, которая предположительно способна дополнительно активировать кислородсодержащие группы за счет частичного восстановления поверхности CeO_2 . Следует отметить, что при гидрооблагораживании рапсового масла при низком давлении водорода (0,5 МПа) помимо алканов линейной структуры в составе продуктов присутствуют в значительных количествах кислородорганические соединения (кислоты, спирты, альдегиды, кетоны, воски) [8]. Для получения компонентов дизельного топлива или авиационного керосина требуется дальнейшая изомеризация с применением традиционных катализаторов.

Литература

1. Industrial Catalyst News, Innovation Design Laboratory Waseda University No.67 April 1, 2014
2. В.А. Яковлев, С.А. Хромова, В.И. Бухтияров, Успехи химии, 2011, 80 (10), 955.
3. В.А. Яковлев, М.В. Быкова, С.А. Хромова, Кат ализ в промышленности, 2012, 4, 48.
4. M.V. Bykova, D.Yu. Ermakov, S.A. Khromova, A.A. Smirnov, M.Yu. Lebedev, V.A. Yakovlev, Catalysis Today, 2014, 220–222, 21.
5. S.A. Khromova, A.A. Smirnov, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, V.V. Kaichev, S.I. Reshetnikov, V.A. Yakovlev, Applied Catalysis A: General, 2014, 470, 261.
6. М.В. Быкова, С.Г. Заварухин, Л.И. Трусов, В.А. Яковлев, Кинети ка и катал из, 2013, 54, № 1, 41.
7. С.Г. Заварухин, А.С. Иванова, Р.Г. Кукушкин, М.Ю. Лебедев, А.Н. Симонов, О.В. Шерстюк, В.А. Яковлев, Кат ализ в промышленности, 2013, 3, 67.
8. С.А. Селищева, М.Ю. Лебедев, С.И. Решетников, Л.И. Трусов, В.А. Яковлев, Кат ализ в промышленности, 2013, № 5, 73.

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕЛЯТИВИСТСКИХ ПУЧКОВ ЭЛЕКТРОНОВ: МЕТАЛЛЫ, ОКСИДЫ, УГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛИМЕРЫ

Толочко Б.П.

Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск)

tolochko@inp.nsk.su

Радиационная химия — часть химии высоких энергий, раздел физической химии — изучает химические процессы, вызываемые воздействием ионизирующих излучений на вещество. Ионизирующей способностью обладают электромагнитные излучения (рентгеновское излучение, γ -излучение, синхротронное излучение) и потоки ускоренных частиц (электронов, протонов, нейтронов, гелионов, тяжёлых ионов; осколки деления тяжёлых ядер и др.), энергия которых превышает потенциал ионизации атомов или молекул (в большинстве случаев, лежащий в пределах 10-15 эВ).

В докладе будут рассмотрены вопросы:

Основные типы активных частиц, образующихся при облучении, их свойства и методы исследований. Формальное уравнение радиационно-химического процесса в молекулярной системе. Относительная роль процессов ионизации и электронного возбуждения в газовой фазе и конденсированных средах. Первичные положительные ионы (катион-радикалы): основные характеристики, структура и реакционная способность. Ион-электронная рекомбинация и ион-молекулярные реакции в конденсированных средах. Селективность реакций катион-радикалов и их влияние на избирательность радиационно-химических процессов. Судьба неионизирующих вторичных электронов и их возможная роль в формировании наноструктур. Термализация электронов. Захват низкоэнергетических электронов в молекулярных средах. Образование гидратированных и сольватированных электронов.

Общие представления о механизме радиационно-химических превращений в молекулярных системах различных типов. Радиолиз воды. Значение исследований радиолиза воды для радиационной химии, радиобиологии и развития радиационно-химических способов формирования наноструктур. Первичные продукты радиолиза воды: состав, свойства и радиационно-химические выходы. Влияние ЛПЭ излучения и pH среды на радиолиз воды. Радиолиз воды, насыщенной воздухом (кислородом). Реакционная способность гидратированного электрона, гидроксильного радикала и атома водорода, некоторые примеры их реакций с неорганическими ионами и органическими молекулами. Радиолиз разбавленных и концентрированных водных растворов. Прямое и косвенное действие излучения в гомогенных бинарных системах; неаддитивные эффекты. Действие ИИ на углеводороды. Роль ионных реакций и процессов с участием возбужденных состояний. Влияние молекулярной структуры.

Особенности радиационно-химических превращений в макромолекулах и полимерных материалах. Особенности действия ИИ на макромолекулы. «Макромолекулярный эффект» в радиационной химии и эффективность радиационного модифицирования полимеров. Сшивание и деструкция макромолекул, их влияние на свойства облученных полимеров. Селективность радиационно-химических превращения в макромолекулах. Возможности «прицельного» радиационного модифицирования полимеров.

Получение наночастиц металлов и металл-полимерных нанокомпозитов радиационно-химическим способом. Общие представления о кинетике и механизме радиационно-химического восстановления ионов металлов в водных растворах. Использование акцепторов гидроксильных радикалов для подавления окислительных процессов. Образование, оптические характеристики и

устойчивость металлических кластеров при радиационно-химическом восстановлении ионов металлов. Формирование металлических наночастиц. Использование полиэлектролитов для стабилизации наночастиц. Получение биметаллических наночастиц радиационно-химическим восстановлением ионов металлов. Радиационно-химическое восстановление ионов металлов в организованных системах. Восстановление ионов металлов в полимерных гидрогелях. Возможность одностадийного получения металл-полимерных нанокомпозитов путем радиационно-химического восстановления ионов металлов в тройных интерполиэлектролитных комплексах. Общие преимущества радиационно-химических («безреагентных») методов получения металлических наночастиц над химическими (эффективность, селективность, чистота). Распределение частиц по размеру. Регулирование размеров и формы наночастиц при радиационно-химическом синтезе. Перспективы получения и применения новых функциональных наноматериалов на основе металл-полимерных композитов.

Использование радиационно-химического сшивания макромолекул для формирования наноструктур и получения наноматериалов. Преимущественно сшивающиеся и преимущественно деструктурирующие при облучении полимеры. Образование трехмерной сетчатой структуры при облучении сшивающихся полимеров. Плотность и топология сетки. Гелеобразование как характеристика сшивания. Доза гелеобразования, радиационно-химические выходы сшивания и деструкции. Сшивание полимеров при облучении в водных растворах. Образование гидрогелей. «Умные» (smart) материалы на основе полимерных гидрогелей. Внутри- и межмолекулярное сшивание макромолекул в растворе. Влияние концентрации полимера и мощности дозы на топологию сшивания. Образование микро- и наногелей при импульсном облучении разбавленных растворов полимеров. Некоторые области применения радиационно-сшитых гидрогелей (сорбенты, системы автоматической доставки лекарств). Поверхностное сшивание полимеров при действии излучений с высокой величиной ЛПЭ. Возможность повышения микротвердости и карбонизации поверхности.

Физико-химические аспекты нанолитографии с использованием рентгеновского излучения и синхротронного излучения. Общие принципы литографии с использованием полимерных резистов. Позитивные и негативные резисты. Физический предел разрешения для фотолитографии. Нанолитография с использованием «экстремального» вакуумного УФ-излучения, рентгеновского излучения и электронных пучков. Стадии нанолитографического процесса и проблемы разрешения в нанолитографии. Радиационная химия как основа дизайна полимерных резистов для нанолитографии. «Химическое усиление» в литографических процессах. Некоторые практические аспекты и направления поиска.

Функциональные наноматериалы на основе полимерных пленок, облученных ускоренными тяжелыми ионами. Формирование «латентных» треков нанометрового размера при облучении полимерных пленок ускоренными тяжелыми ионами. Некоторые дополнительные сведения о структуре треков. Связь между параметрами трека и величиной ЛПЭ для ионизирующих частиц, возможности регулирования диаметра трека. Травление треков с образованием сквозных нанометровых каналов. Сенсибилизированное травление. Функциональные материалы на основе нанопористых пленок и области их применения. Нанофильтры для аналитических и медицинских приложений. Использование трековых каналов в качестве «нанореакторов» для проведения химических процессов. Трековые мембраны. Шаблоны для нанопроводов. Перспективы применения «трековых материалов».

Современные «промышленные» ускорители. Получение наночастиц в газовой фазе. Металлы, оксиды, углеродные структуры. Нанотрубки и нанохорны. Наноалмазы.

СТРУКТУРНЫЙ И МИКРОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ И ЧАСТИЧНО РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ МОДЕЛИРОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ НА ДЕФЕКТНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Черепанова Светлана Витальевна^{а,б}

^аФГБУН Институт катализа СО РАН, г.Новосибирск, пр.Лаврентьева 5

^бНовосибирский государственный университет, г.Новосибирск, ул.Пирогова 2

Рентгеновская дифракция является основным методом исследования структуры и микроструктуры твердых тел. Нарушения идеальной кристаллической структуры вызывают разнообразные дифракционные эффекты, а именно, увеличение ширины, смещение, расщепление дифракционных линий, появление диффузного рассеяния. Это существенно затрудняет или делает невозможным корректный структурный и микроструктурный анализ. Традиционные методики рентгеноструктурного анализа, например, полнопрофильный анализ Ритвелда и его всевозможные модификации, разработаны для трехмерно упорядоченных структур и учитывают только интенсивности брэгговских отражений. С другой стороны, учет диффузного рассеяния и изменений в брэгговских отражениях может дать информацию о параметрах реальной структуры. Именно с отклонениями структуры исследуемого образца от идеальной структуры могут быть связаны его особые свойства.

С помощью разработанного программного обеспечения, позволяющего рассчитывать рентгеновские дифракционные картины на основе моделей ультрадисперсных и частично разупорядоченных кристаллов, был проведен теоретический анализ влияния на дифракционную картину дефектов упаковки и микродвойникования в металлах с ГЦК и ГПУ структурой, дефектов упаковки в материалах со структурным типом корунда, вюрцита и сфалерита, турбостратного разупорядочения в графитоподобных и бруситоподобных материалах. Также было проанализировано включение в матрицу со структурой перовскита доменов со структурой браунмиллерита, в матрицу с ГЦК структурой доменов с ГПУ структурой. Для некоторых экспериментальных примеров были определены тип и концентрация дефектов, либо в случае гетерогенных когерентных систем средние размеры доменов с различной структурой.

На рисунке 1 представлен один из примеров. На экспериментальной дифракционной картине нанесенного кобальтового катализатора синтеза Фишера-Тропша $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ помимо пиков $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и металлического кобальта с ГЦК структурой наблюдаются дополнительные пики. Кроме того, видно, что дифракционный пик 200 существенно шире пика 111. Моделирование рентгеновских дифракционных картин показывает, что такие дифракционные эффекты характерны для микродоменной структуры частиц металлического кобальта. Т.е. частицы состоят из чередующихся пластинчатых доменов с ГЦК и ГПУ структурой, что подтверждается данными просвечивающей электронной микроскопии (рис.1).

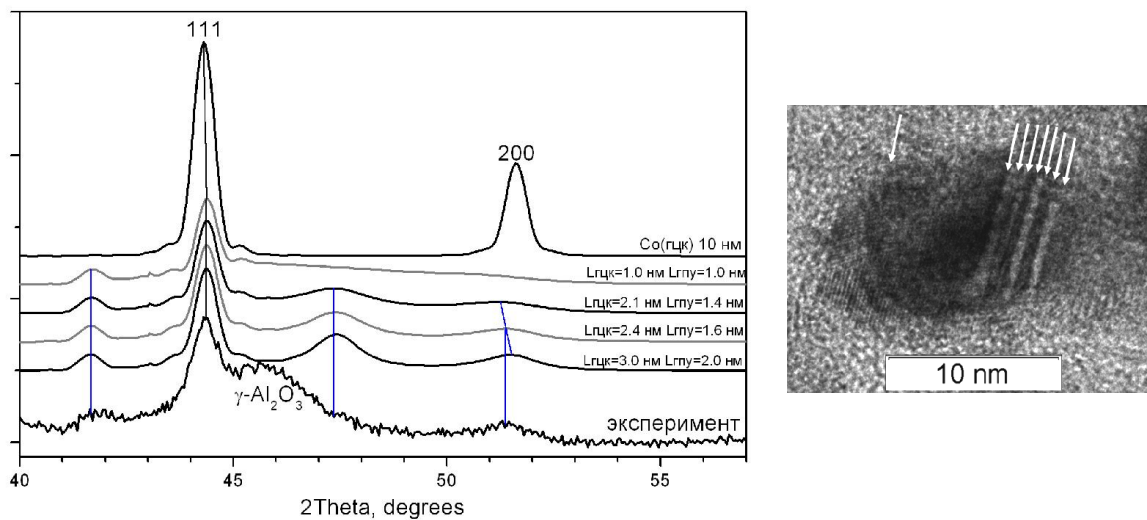


Рис. 1. Экспериментальная рентгеновская дифракционная картина $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Модельные дифракционные картины для металлического кобальта с ГЦК структурой и с микродоменной структурой ГЦК-ГПУ типа с пластинчатыми доменами различной толщины. Данные просвечивающей электронной микроскопии.

РАЗРАБОТКА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ
И ВНЕДРЕНИЕ ИХ В ПРОМЫШЛЕННУЮ ПРАКТИКУ
(ИЗ ОПЫТА СОТРУДНИЧЕСТВА С ОАО «НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ»)

Ламберов А.А

ФГАОУ ВПО «Казанский (приволжский) федеральный университет»
г. Казань, ул. Кремлевская, 18

Лаборатория адсорбционных и каталитических процессов тесно работает с ОАО «Нижекамскнефтехим» с 2000 года. За это время удалось разработать ряд эффективных каталитических систем, часть из которых внедрена в промышленную практику объединения.

В докладе излагаются некоторые аспекты взаимодействия с производством.

1. Оценка рисков

Любая работа начинается с оценки рисков внедрения нового катализатора. Так, если катализатор «стоит» в начале длинной технологической цепочки (селективное гидрирование ацетиленестых) и эксплуатируется только в одном реакторе, вероятность его внедрения минимальна. Так как в случае отрицательного результата цепь разрывается, и срываются плановые показатели нескольких заводов. Лучше, если реакторов больше чем один, тогда в случае неудачи можно достаточно быстро переключиться на второй байпасированный реактор с традиционным катализатором.

В любом случае работа строится «от достигнутого уровня», то есть в качестве базовых показателей процесса необходимо принимать те, которые получены на лучших катализаторах (отечественных или импортных). Здесь основным фактором успеха является квалификация и опыт исследователей, накопленные знания в области фундаментальных и прикладных работ.

Можно выделить несколько типов решаемых задач – модернизация существующего катализатора, разработка нового катализатора (процесса).

2. Модернизация существующего катализатора.

В случае модернизации существующего катализатора в рамках действующей технологии создается новая каталитическая система, которая эксплуатируется в прежних (или близких к ним) условиях. Эти работы необходимо начинать с выявления недостатков существующих систем (низкая селективность, короткий межрегенерационный период и т.д.) и условий их эксплуатации. Последнее требование достаточно актуально, так как зачастую неудовлетворительная работа катализатора может быть обусловлена либо его неправильной эксплуатацией, либо конструктивными недоработками реактора.

Оценка температурного поля реактора может дать достаточно много дополнительной информации, т.к. большие перепады температуры по верхнему диаметру катализаторного слоя часто свидетельствуют о неравномерности смешения паросырьевого потока в реакторе перед катализаторным слоем.

Локальная неравномерность температурного поля по высоте слоя могут быть обусловлены неравномерной загрузкой катализатора и различием порозности в разных частях реактора. Последнее может вызывать эффект «туннелеобразования» когда большая часть контактного газа диффундирует через слой катализатора с наименьшей плотностью загрузки.

Элементный анализ образцов катализатора отобранных по диаметру и высоте слоя могут дать дополнительную информацию по распределению потока контактного газа и накоплению примесных ионов на катализаторе в процессе эксплуатации. Часто, именно этот фактор является причиной снижения его эксплуатационных характеристик. Если

процесс протекает при повышенной температуре, то это чаще всего легирующие компоненты материалов трубопроводов, распределительных устройств. Присутствие водяного пара обуславливает накопление ионов щелочно-земельных элементов, обуславливающих жесткость воды и т.д.

Работы по испытанию катализаторов на всех этапах лучше проводить на реальном промышленном сырье, а не на модельных смесях, так как в этом случае возможные каталитические яды (которые могут находиться в микроколичествах) не будут давать искажения эксплуатационных показателей.

3. Разработка нового катализатора (процесса).

Основным этапом является формирование идеологии построения эффективного катализатора (снижение кислотности носителя, дисперсность и зарядовое состояние активной фазы и т.д.).

Зачастую плохо учитывается термодинамика процесса эксплуатации катализатора. Так большинство работ в лаборатории проводится на изотермических реакторах, которые нивелируют тепловые эффекты реакций. Однако при выделении ими поглощения значительного количества тепла это необходимо учитывать.

Конечным результатом этого этапа является лабораторный образец и лабораторный регламент на получение катализатора и оптимизация условий его эксплуатации. Создается предварительное ТЭО.

4. Создание промышленной технологии производства катализатора.

Это подразумевает достаточно хорошее знание возможностей существующих катализаторных мощностей и условий процессинга на них. Не исключен вариант производства опытных партий катализатора на нескольких предприятиях с разбивкой технологии на стадии, если на одном из них недостает технологического оборудования.

5. Разработка технологии эксплуатации нового катализатора.

Наиболее важным аспектом таких работ является масштабный перенос разработки в промышленные условия. Об этом очень много написано. Наиболее сложно проводить опытно-промышленные испытания ввиду ограниченного парка пилотных установок.

Как правило, после проведения опытно-промышленных испытаний наиболее полно определяются материальные и тепловые балансы процесса в соответствии с которыми создается технологическая схема и производится расчет и подбор промышленного оборудования.

6. Взаимодействие с Заказчиком.

При проведении разработки катализатора (процесса) необходимо тесно контактировать с персоналом предприятия, где планируется ее внедрение. Зачастую в таком общении можно понять некоторые важные особенности технологического процесса не отраженные в технологическом регламенте. Обсуждение с производственниками результатов работы (даже промежуточных) делает их сопричастными к разработке и позволяет своевременно корректировать направление работ. Очень важно (если такая возможность существует) поэтапно тестировать промежуточные образцы катализаторов в условиях ЦЗЛ. Как правило, «своим» они доверяют больше.

Далеко не все работы заканчиваются промышленным внедрением, но всегда остаются знания и опыт.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках договора № 13.G25.31.0053 по Постановлению Правительства РФ № 218 (Договор-субсидия III очередь)

САПРОПЕЛИ И ПРОДУКТЫ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

Плаксин Г.В.

644046 г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

Изложены результаты исследований по изучению химического состава сапропелей месторождений Омской области, их физико-химической переработке и использованию продуктов переработки в различных отраслях экономики. В качестве объектов исследования использованы сапропели 17 озер Знаменского, Тарского, Тюкалинского и Саргатского районов Омской области. Предложена схема переработки сапропелей, включающая на первых этапах экстракцию сапропелей органическими растворителями или растворителями, находящимися в сверхкритическом состоянии (например, диоксид углерода), и дальнейшую термическую обработку или каталитическое терморастворение.

Химический состав и свойства нативных сапропелей и продуктов их переработки:

Исследованные сапропели содержат от 8,5 до 84,0 (в % масс.) органического вещества (ОВ). Органическое вещество исследованных сапропелей имеет следующий элементный состав (в % масс. на сухое вещество): углерод -41,8-53,8; водород -5,4-7,6; кислород - 18,6-37,4; азот - 4,8-24,1; сера - 0,7-2,5. ОВ содержит следующие группы веществ (в % масс.): битумы - 2,1-4,4; гуминовые вещества - 40,1-47,0; легко гидролизуемые - 23,9-31,2; трудно гидролизуемые - 5,7-8,7; негидролизуемый остаток - 10,8-19,0. В нативных сапропелях обнаружено до 17-20 аминокислот с суммарным содержанием 3,22-8,27 г/кг_{СВ}.

Исследованные сапропели относятся к кремнеземистому типу, содержание макроэлементов в минеральной компоненте составляет (в % масс.): оксид кремния - 51,3-67,3; оксид кальция - 1,4-15,0; оксид железа (Fe³⁺) - 0,8-3,3; общий (пятиокись) фосфор- 0,04-0,68. Кроме указанных макроэлементов в составе минеральной части обнаружены следующие микроэлементы (мг/кг): марганец (117-873), хром (4,03-39,8), никель (9,36-25,6), цинк (23,4- 75,4), кадмий (0,20-0,82), молибден (0,29-1,37), кобальт (3,52-13,1), медь (8,36-18,7). В следовых количествах обнаружены селен, олово, стронций, иттрий, рубидий, титан, бром, хлор, цезий, бериллий, скандий, свинец, вольфрам.

Суммарный выход экстрактивных веществ в процессе экстракции сапропелей оз. Жилой Рям сверхкритическим диоксидом углерода составляет 2-35 % на ОВ. В экстракте идентифицировано 16 аминокислот с содержанием до 4 г/кг ОВ. Содержание витамина Е в ВРВ достигает 129,42 мг/кг ОВ, а витамина В₂ 2,77 мг/кг ОВ. В продуктах СКЭ также обнаружены ферменты (креатинин, супероксиддисмутаза, щелочная фосфатаза, кислая фосфатаза, аспаратаминотрансфераза, аланинаминотрансфераза, креатининкиназа МВ, α-амилаза, лактатдегидрогеназа, гамма-глутамилтрансфераза, глутатионпероксидаза), триглицериды, фосфолипиды и пептиды. Суммарное содержание БАВ в водорастворимых экстрактах составляет 43,45 мг/л.

Предварительная экстракция сапропелей сверхкритическим диоксидом углерода приводит к интенсификации процессов дальнейшей их термической переработки. Выход жидких продуктов из экстрагированных сапропелей достигает 80 % масс. на ОВ, в то время как для нативных сапропелей выход не превышает 32 %. Жидкие продукты,

полученные при термической переработке экстрагированных остатков представлены, преимущественно, тетрагидронафталином (цис- и транс-), предельными и непредельными углеводородами C_{12} - C_{24} , в то время как жидкие продукты термической переработки нативных сапропелей содержат, главным образом, фенол и его производные, азотсодержащие гетероциклические соединения.

В результате термической обработки сапропелей получены твердые пористые углеродсодержащие продукты с удельной поверхностью до $200 \text{ м}^2/\text{г}$, суммарным объемом пор до $0,24$ - $0,91 \text{ см}^3/\text{г}$ и преимущественным радиусом пор 200 - 1000 нм . Дальнейшая паровоздушная активация позволяет увеличивать суммарный объем пор до $1,40 \text{ см}^3/\text{г}$.

Применение сапропелей и продуктов переработки

Использование сапропелей в качестве удобрений позволяет усовершенствовать систему применения удобрений под сельскохозяйственные культуры для различных почвенно-климатических условий Омской области и обеспечить повышение почвенного плодородия и продуктивности культур на 10 - 15% (СибНИИ СХ).

Использование нативного сапропеля в качестве кормовой добавки в рационах крупнорогатого скота, свиней и птицы благотворно влияет на повышение продуктивности и качества мяса.

Введение сапропеля в рацион кур-несушек способствовало повышению сохранности, улучшению качества яиц, экономии кормов и снижению их стоимости. При введении этого же сапропеля в рацион цыплятам-бройлерам в количестве 10 и 15% при свободном доступе к кормам улучшается их жизнеспособность на $2,0$ - $2,6\%$. В группах, получавших сапропель, живая масса бройлеров для всех возрастных периодов была выше, а среднесуточный прирост живой массы в опытных группах был выше на $1,9$ - $2,2 \text{ г}$, по сравнению с контрольной (Мальцев, СИБ НИИ птицеводства).

На основе сапропелевого дегтя созданы экспериментальные образцы лекарственных средств ветеринарного назначения, обладающие выраженными антиоксидантными, противосептическими, антипротозойными, акарицидными, репеллентными, стимулирующими и антитоксическими свойствами (ИВМ ФГБОУ ВПО ОмГАУ).

Показано, что экстракты сапропеля и продуктов его термической переработки обладают фармакологической активностью и антиоксидантными свойствами и их можно рассматривать как перспективный лечебный компонент как парафармацевтических форм (мази, гели, кремы), так и в качестве лекарственных форм энтерального и парентерального применения. Имеется опыт применения линимента сапропелевого в гнойной хирургии у пациентов с термическими ожогами и кожными ранами, супозитариев сапропелевых при хроническом простатите (ГБОУ ВПО ОГМА).

Литература

1. С.М. Штин. Озерные сапропели и их комплексное освоение / п.р. И.М. Ялтанца. – М.: Изд. Московского горного ун-та, 2005. – 373 с.
2. Г.В. Плаксин, О.И. Кривонос, Российский химический журнал 2007, 4, 140.
3. Сапропель и продукты его переработки. Мат. междунар. научно-практической конф. Омск 4-5- декабря 2008.- 110 с.

ЦЕОЛИТ СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА С РЕГУЛИРУЕМОМ СОДЕРЖАНИЕМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В.П. Доронин

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов
Сибирского отделения Российской академии наук, Омск

За более чем 50-летнюю историю применения цеолитсодержащих катализаторов в процессе крекинга практически не найдено систем более устойчивых и активных в крекинге, чем цеолиты типа Y, модифицированные так называемыми «легкими» редкоземельными элементами (La, Ce, Nd, Pr). В мире производится около 70 марок катализаторов крекинга, содержание оксидов РЗЭ в которых изменяется от 0 до 3,5 мас. %.

В катализаторах крекинга серии ЛЮКС и биеоолитных марок А и Б, разработанных совместно ИППУ СО РАН и ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ», содержание оксидов РЗЭ в цеолите составляет 10-11 мас. % [1, 2]. Такое содержание РЗЭ обеспечивает высокую активность катализатора, но затрудняет получение высоких октановых характеристик бензиновой фракции крекинга из-за большого вклада реакций переноса водорода.

Целью настоящей работы является исследование влияния содержания РЗЭ в цеолите типа Y на кислотные и каталитические характеристики получаемых катализаторов крекинга в превращении вакуумного газойля, разработка и внедрение на основе полученных исследований новой технологии производства биеоолитных катализаторов крекинга на катализаторном производстве ОАО «Газпромнефть-ОНПЗ».

Исследовано влияние содержания РЗЭ на термостабильные свойства цеолита НРЗЭУ в составе матрицы катализатора, состоящей из бентонитовой глины, аморфного алюмосиликата и гидроксида алюминия. Изучено влияние

содержания РЗЭ в катализаторе на превращения гидроочищенного вакуумного газойля. Приемлемый уровень конверсии сырья 77-78 % достигается при содержании РЗЭ в катализаторе около 0,5 мас.%. Показана зависимость вклада реакций переноса водорода от содержания РЗЭ в катализаторе крекинга на примере изменения концентрации изобутана в сумме образующихся C₄-углеводородов.

Разработанный и внедренный катализатор крекинга вакуумного газойля с пониженным содержанием редкоземельных элементов обладает следующим набором каталитических свойств: высокой активностью при повышенной селективности превращения вакуумного газойля в бензин; низкой селективностью по коксу; высоким выходом легких олефинов как сырья для нефтехимии.

Литература

1. Доронин В.П., Сорокина Т.П. // Российский химический журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 23.
2. Глазов А.В., Дмитриченко О.И., Короткова Н.В., Горденко В.И., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Липин П.В. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2012. № 9. С. 8.

ПОЛИМЕРЫ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ: СИНТЕЗ, СПЕЦИФИКА СВОЙСТВ, ТРАНСФОРМАЦИЯ В УГЛЕРОДНЫЕ СТРУКТУРЫ.

Кряже в Ю.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54.

Обзор состояния исследований в области полимеров с системой сопряжения (ПСС) – особого класса высокомолекулярных соединений, которому уже в течение полувека уделяется неизменно большое внимание в мировой научной литературе [1]. ПСС отличаются комплексом особых свойств, обусловленных π, π -электронным взаимодействием в цепях макромолекул, построенных из сопряженных ненасыщенных связей. К сопряженным относят также системы, характеризующиеся взаимодействием π -электронов с неподеленными p -электронами или вакантными d -орбиталями.

Для ПСС вследствие делокализации π -электронов по цепи сопряжения характерны сближение величин потенциала ионизации и сродства к электрону и, как следствие этого – легкая поляризуемость блоков сопряжения и склонность к донорно-акцепторным взаимодействиям. Этим и объясняются такие свойства ПСС, как электропроводимость, парамагнетизм, каталитическая активность, способность к ингибированию радикально-цепных реакций. Широко известно проявление комплексами с переносом заряда ПСС с неорганическими и органическими донорами и акцепторами электронов специфических электрофизических свойств (в частности, свойств органических полупроводников, фотопроводников, люминофоров).

Специфика свойств ПСС, по-видимому, в значительной степени определяется важной особенностью формирования полисопряженных систем: в процессе роста цепей сопряжения становится выгодным образование интермолекулярных π -комплексов, когда макромолекулы связываются в донорно-акцепторные комплексы, более прочные, чем π -комплексы низкомолекулярных аналогов [1].

Развитие сопряженных структур термодинамически выгодно и поэтому является закономерным результатом превращений органических веществ при энергетических воздействиях. Многочисленны примеры формирования систем сопряжения при воздействии на органические полимеры высоких температур и излучений различного характера. В свою очередь, макромолекулы таких ПСС, как поливинилены и полиарилены, при энергетических воздействиях легко образуют углеродные структуры, вступая в межцепную конденсацию с замыканием в термодинамически выгодные конденсированные ароматические системы, развивающиеся в графеновые структуры.

Большое разнообразие методов синтеза ПСС (полимеризация и поликонденсация ненасыщенных соединений различных классов, внутримолекулярное элиминирование в макромолекулах с подвижными заместителями) позволяет варьировать природу цепи сопряжения, характер функциональных групп в макромолекулах, морфологию надмолекулярных построений. В связи с этим рассматриваются широкие возможности использования ПСС для синтеза углеродных материалов с заданными химическим составом и структурными параметрами.

Литература

1. Берлин, А.А. Химия полисопряженных систем. / А.А. Берлин [и др.]; - М.: Химия, 1972. - 271 с.

ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИЯ БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ – ОСНОВА СОВРЕМЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ТОПЛИВ

А. В. Лавренов, Е. Д. Федорова

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54
lavr@ihcp.ru

Современные требования к качеству моторных топлив несут серьезные ограничения уровней содержания ароматических углеводородов, особенно бензола, как экологически опасных компонентов. Как за рубежом, так и в России, внедрение и распространение процессов гидроизомеризации бензиновых фракций является первоочередной задачей в решении проблем производства экологически чистых топлив, отличающихся пониженным содержанием аренов. Известный уровень свойств катализаторов гидроизомеризации не позволяет рассчитывать на вытеснение процесса риформинга, одновременно являющегося источником, как высокооктанового компонента бензина, так и нежелательных ароматических углеводородов.

Эффективным компромиссом при решении рассматриваемой задачи является создание интегрированных технологий изомеризации-риформинга. В этом отношении наиболее известны процессы, основанные на гидроизомеризации легкой части продуктов риформинга C_5 - C_6 , включая бензол, которые позволяют повышать выход изоалканов C_5 - C_6 , полностью удалять бензол и понижать общее содержание аренов при сохранении или незначительном снижении октанового числа риформинг-бензина.

В ходе гидроизомеризации бензиновых фракций должны последовательно протекать реакции гидрирования бензола и изомеризации образующегося циклогексана в метилциклопентан, а также изомеризации линейных алканов. Это определяет то, что в качестве катализаторов гидроизомеризации необходимо использовать бифункциональные системы. Сегодня в качестве таких катализаторов рассматривают системы, в которых в роли гидрирующего компонента традиционно выступает платина, а кислотную функцию выполняют цеолиты, гетерополикислоты или анион-модифицированный диоксид циркония. К недостаткам вышеописанных систем можно отнести сложность их приготовления, высокую стоимость кислотного носителя, возможность применения в узком температурном интервале, не оптимальном для достижения высокого выхода метилциклопентана.

В данной работе будут представлены результаты исследований нанесенных платиновых катализаторов гидроизомеризации, отличительной особенностью которых является использование в качестве кислотных носителей смешанных оксидных систем на основе анион-модифицированного оксида алюминия.

МОДЕЛИ И МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ДИНАМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ НА НАНЕСЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАХ МЕТАЛЛА С УЧЕТОМ ДИНАМИЧЕСКИ ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ.

Елохин В.И.^{а,б}

^аИнститут катализа СО РАН, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева 5

^бНовосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова 2

Большинство металлических катализаторов, используемых в химической промышленности, энергетике, экологических системах, и т.п., являются нанесенными (активные частицы, размером 1-100 нанометров, располагаются обычно на внутренней поверхности пористого носителя). В последние 10-15 лет наблюдается существенный прогресс в направлении создания модельных нанесенных катализаторов с заранее заданными свойствами (размер частиц, их форма, распределение по поверхности носителя). Эти свойства могут быть охарактеризованы на молекулярном уровне современными методами исследования поверхности, также появившимися не так давно. Несмотря на высокий уровень, достигнутый в технике приготовления, охарактеризования и управления состоянием катализаторов, "познавательный" потенциал одних лишь экспериментальных результатов достаточно ограничен, поскольку получаемые данные требуют количественной интерпретации. Теоретическое исследование кинетики каталитических реакций на наночастицах наталкивается на существенные трудности, что приводит к необходимости использования новых нетрадиционных математических моделей, большинство из которых являются стохастическими (основанными на методах Монте-Карло) [1 - 3].

Основными темами лекции являются: 1) Специфика каталитических реакций на наночастицах металла; 2) Возможные подходы к моделированию; 3) Краткий обзор собственных результатов. Нами предложена стохастическая модель для описания каталитических процессов на нанесенной наночастице с динамически изменяющейся формой и морфологией поверхности [4-7]. Частица металла имитируется конечным кристаллом Косселя, который содержит конечное и постоянное число атомов и расположен на инертном носителе, решетка которого согласована с решеткой каталитической частицы. В данном случае мы можем моделировать системы в реальном масштабе - линейный размер нанесенных частиц (1-100 нм, т.е. ~ 3-300 атомов) позволяет воспроизводить их на современных ВМ. Морфология поверхности частицы определяется распределением высот столбцов атомов металла и может изменяться вследствие термической диффузии атомов поверхности (атомы металла притягиваются друг к другу и к атомам поверхности носителя). Для моделирования диффузии атомов металла и адсорбированных на поверхности частицы веществ использован стандартный алгоритм Метрополиса. В зависимости от температуры и значений энергий взаимодействия (притяжения) «металл-металл» и «металл-носитель» наблюдаются различные равновесные формы нанесенной частицы. Хотя модель двумерна, она позволяет имитировать процессы адсорбции, реакции и диффузии на динамически изменяющейся поверхности частицы, учитывая при этом различные латеральные взаимодействия между атомами металла и адсорбированных веществ.

Исследовано влияние мономолекулярной (A) и диссоциативной (B₂) адсорбции на равновесную форму и морфологию поверхности активной частицы с учетом латеральных взаимодействий (притяжения) между адсорбатом и соседними атомами

металла [4, 7]. Наиболее интересный результат – латеральные взаимодействия приводят к обратимому изменению морфологии поверхности нанесенной активной частицы металла и ее формы. Индуцированное адсорбцией изменение формы наночастиц обусловлено совместным действием следующих факторов: а) диффузией поверхностных атомов металлической наночастицы под воздействием температуры; б) энергетическим взаимодействием диффундирующих атомов металла и адсорбированных частиц; в) возможностью десорбции адсорбированных частиц.

Показано, что кинетические характеристики реакции, протекающей на нанесенной частице катализатора с учетом шероховатости ее поверхности и эффекта спилловера (возможности адсорбции одного из реагентов на носитель с последующим диффузионным переносом между носителем и частицей) качественно и количественно отличаются от случая реакции на «бесконечной» гладкой поверхности [5, 6].

Предложена стохастическая модель колебательной динамики реакции $\text{CO} + \text{O}_2$ на нанесённых Pd наночастицах (движущая сила колебательного поведения – образование и расходование приповерхностного кислорода на частице Pd). Учитывался также вклад диффузионного потока $\text{CO}_{\text{адс}}$ по поверхности носителя к частице палладия (обратный спилловер). Количество диффундирующих молекул, достигающих наночастицу, определяется размером зоны «захвата» (концепция М. Будара), зависящей от средней длины диффузионного пробега молекулы по носителю при заданной температуре и от плотности наночастиц на носителе. Изучено влияние размера наночастиц (5 ÷ 30 нм) и степени шероховатости их поверхности на характеристики автоколебаний. Наличие спилловера $\text{CO}_{\text{адс}}$ определяет характер распространения химических волн на поверхности наночастицы – кислородная волна зарождается в центральной области частицы и движется к её границе, а волна $\text{CO}_{\text{адс}}$ – в обратном направлении: от периметра, всегда обогащённого $\text{CO}_{\text{адс}}$, к центру частицы [8]. Если зоны «захвата» перекрываются (высокая плотность частиц на носителе), возможна синхронизация автоколебаний между соседними осцилляторами (наночастицами Pd) только за счёт диффузии $\text{CO}_{\text{адс}}$ по поверхности носителя.

Автор благодарен всем соавторам. Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 12-03-00766-а и Междисциплинарного Интеграционного проекта СО РАН № 47.

Литература

1. V.P. Zhdanov, B. Kasemo. Surf. Sci. Rep., 2000, 39, 25-104.
2. V.P. Zhdanov. Surf. Sci., 2002, 500, 966-985.
3. V.I. Elokhin, A.V. Myshlyavtsev. In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, 2nd Ed., Vol. II. Taylor & Francis: New York, 2009, 782-793.
4. Е.В. Ковалев, В.И. Елохин, А.В. Мышлявцев, Б.С. Бальжинимаев. Доклады РАН, 2001, 381, 795-799.
5. E.V. Kovalyov, E.D. Resnyanskii, V.I. Elokhin, B.S. Bal'zhinimaev, A.V. Myshlyavtsev. Phys. Chem. Chem. Phys. 2003, 5, 784–790.
6. E.V. Kovalyov, V.I. Elokhin, A.V. Myshlyavtsev. J. Comput Chem., 2008, 29, 79-86.
7. E.V. Kovalyov, V.I. Elokhin. Chem. Eng. Journal, 2009, 154, 88-93.
8. V.I. Elokhin, A.V. Matveev, E.V. Kovalyov, V.V. Gorodetskii. Chem. Eng. Journal, 2009, 154, 94-106.

ОЦЕНКА СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ ОДНОТИПНЫХ АНАЛИТОВ С ПОМОЩЬЮ ИНТЕГРАЛЬНЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ

Вершинин В.И.

Омский государственный университет и м. Ф.М. Достоевского, 644077, Омск, пр. Мира, 55а

В природных и сточных водах, нефтепродуктах, пищевых продуктах и биообъектах часто определяют суммарное содержание группы веществ, однотипных в структурном или функциональном отношении. Доля таких методик в общем массиве методик химического анализа составляет около 20 %, а для объектов окружающей среды и нефтепродуктов она еще выше. Отказ от отдельного определения однотипных органических веществ ускоряет, удешевляет и упрощает анализ любых объектов, а потребители (в том числе исследователи) все же получают необходимую им информацию. Способы определения суммарных содержаний разрабатывались эмпирически, причем не профессиональными аналитиками, а технологами, гидрохимиками, биохимиками. Общие теоретические проблемы, возникающие при оценке суммарного содержания (C_{Σ}) однотипных веществ без их разделения, изучены весьма слабо. Вместо C_{Σ} обычно определяют интегральные показатели (ИП). Это экспрессные оценки C_{Σ} , найденные путем пересчета обобщенного сигнала однотипных аналитов на концентрацию произвольно выбранного стандартного вещества ($X_{ст}$). Примерами являются фенольный индекс (ФИ), антиоксидантная активность, углеводородный индекс, «общий белок», «общий органический углерод» и др. Результаты определения ИП (C^*) могут сильно отличаться от C_{Σ} , иногда в несколько раз. Так, величина ФИ по данным ряда авторов, нередко на порядок ниже суммарного содержания летучих фенолов в исследуемой воде. Поэтому стандартные методики определения ФИ приводят к недооценке фенольного загрязнения водоемов.

Очевидно, ценность любого ИП определяется не только его чувствительностью, селективностью и прецизионностью, но и его правильностью, то есть близостью c^* к c_{Σ} . Погрешность $\delta c = (c^* - c_{\Sigma})/c_{\Sigma}$ имеет преимущественно систематический характер. Ее нельзя выявить с помощью метода стандартных добавок, заранее вводя в пробу известные количества $X_{ст}$, как то рекомендуют нормативные документы. Результат «проверки» определяется природой добавки! Для проверки методик, связанных с измерением ИП, следует анализировать модельные смеси разного состава, имитирующие состав реальных объектов. Еще лучше сопоставлять результаты анализа реальных проб с данными, полученными по надежным референтным методикам, не связанным с измерением ИП (ГЖХ, ВЭЖХ). Погрешность δc может появиться из-за потерь аналитов в ходе пробоподготовки, из-за неаддитивности обобщенного сигнала и особенно из-за несовпадения чувствительности определения X_i и $X_{ст}$.

В последние годы в России складывается теория интегральных показателей. Она позволяет прогнозировать и снижать систематические погрешности, возникающие при пересчете суммарного содержания аналитов на стандартное вещество. Исследования омских аналитиков доказали, что величину δc можно довольно точно прогнозировать, а для снижения δc надо нивелировать чувствительность определения разных аналитов и оптимизировать выбор $X_{ст}$. В докладе будут приведены соответствующие примеры, даны практические рекомендации молодым исследователям, намечены перспективы дальнейших исследований в области интегральных показателей химического состава.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания вузам на 2014 г. (проект 2436).

Ключевые доклады

РАЗРАБОТКА МОДИФИЦИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ С БИОСПЕЦИФИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Пьянова Л.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54; e-mail: medugli@ihcp.ru

В настоящее время имеются определенные методические и практические трудности при лечении гнойно-септических заболеваний, несмотря на значительное развитие методов медикаментозной терапии. Традиционные пути введения антибиотиков не позволяют создать их высокие концентрации в очаге воспаления, что увеличивает продолжительность и стоимость курса лечения, повышает риск развития осложнений и формирования резистентных штаммов микроорганизмов. Кроме того, ряд лекарственных препаратов имеют целый спектр побочных эффектов и противопоказаний.

Проводится поиск новых нетрадиционных путей их лечения. Наибольший интерес представляет метод эфферентной терапии с применением сорбционных аппликационных материалов. Сущность аппликационной сорбции (вulnerосорбции) заключается в извлечении токсических метаболитов, микробных клеток и бактериальных токсинов при прямом контакте сорбента с биологической поверхностью. Использование сорбционных материалов при vulnerосорбции снижает риск распространения гнойно-септических процессов при инфекционных заболеваниях, позволяет удалить из очага воспаления не только сами патогенные микроорганизмы, но и их токсины.

Как правило, материалы, используемые в сорбционной терапии, представляют собой порошки, гранулы или ткани. При проведении профилактических и лечебных процедур задать форму гранулированным или тканевым сорбентам, оптимальную для проведения лечебной процедуры, затруднительно. Таким образом, создание аппликационных сорбентов для лечения инфекционных заболеваний с гнойно-септическими осложнениями, имеющих удобную форму для применения в медицинской практике, заслуживает особое внимание.

В докладе представлены основные результаты по разработке аппликационных углеродных сорбентов: направления синтеза углеродных аппликационных материалов, способы модифицирования углеродной поверхности, выбор оптимальных рецептурно-технологических параметров изготовления сорбентов, результаты оценки эффективности сорбентов по отношению к патогенным микроорганизмам.

Преимущества разрабатываемых изделий: прочность сорбентов, необходимая для сохранения их целостности при введении и извлечении из инфицированной полости; биосовместимость; наличие в составе материалов модификатора, проявляющего биологически активные свойства по отношению к патогенным микроорганизмам; высокая сорбционная активность углеродных сорбентов по отношению к токсинам патогенных микроорганизмов; удобная форма и размеры для практического применения.

Разработанные способы синтеза и модифицирования углеродных материалов позволяют получить медицинские изделия нового поколения, которые обладают детоксикационными и противомикробными свойствами для лечения гнойно-септических осложнений в акушерстве, гинекологии и хирургии.

УПРАВЛЯЕМАЯ УГЛЕРОДНАЯ ЭРОЗИЯ: НОВЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ И СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

И.В. Мишаков, Ю.И. Бауман, А.А. Ведягин, Р.А. Буянов
Институт катализа и м. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск,

Актуальность исследований относится к проблеме создания катализаторов для эффективной переработки хлорорганических отходов с получением углеродных материалов. Традиционные способы диспергирования активного компонента (никеля), используемые в синтезе нанесенных катализаторов, не обеспечивают стабильной работы металлических наночастиц, выполняющих функцию активных центров роста углеродных нитей. Их скорая дезактивация в агрессивных условиях разложения хлоруглеводородов обуславливает низкий выход углеродного продукта (не более 20 г/г_{кат}).

В работе рассматривается новый способ получения катализаторов, основанный на явлении углеродной эрозии (УЭ) массивных сплавов на основе никеля, происходящей в ходе контакта металлических предшественников с реакционной средой. В результате полного разрушения исходного изделия (проволока, фольга) наблюдается самопроизвольное формирование дисперсных частиц никеля, катализирующих бинаправленный рост субмикронных углеродных нитей путем разложения хлоруглеводородов [1]. Получаемая таким образом каталитическая система характеризуется высокой активностью, чрезвычайной устойчивостью к агрессивной среде и огромной производительностью по углеродному наноматериалу (свыше 500 г/г_{Ni}).

В докладе будут представлены результаты кинетических исследований процесса углеродной эрозии сплавов на основе никеля; влияния различных параметров на кинетику УЭ (температура, концентрация водорода, способ активации сплавов); данные об эволюции поверхности сплавов под действием УЭ и формировании активных центров роста углеродных структур. Будут обсуждены основные стадии механизма УЭ, лежащего в основе синтеза самоорганизующихся каталитических систем. Отдельное внимание будет уделено закономерностям формирования углеродных нитей с необычной морфологией (сегментированные, мозаичные) и высокими текстурными показателями.

Работа выполнена при поддержке гранта ОХНМ (проект 5.2.2).

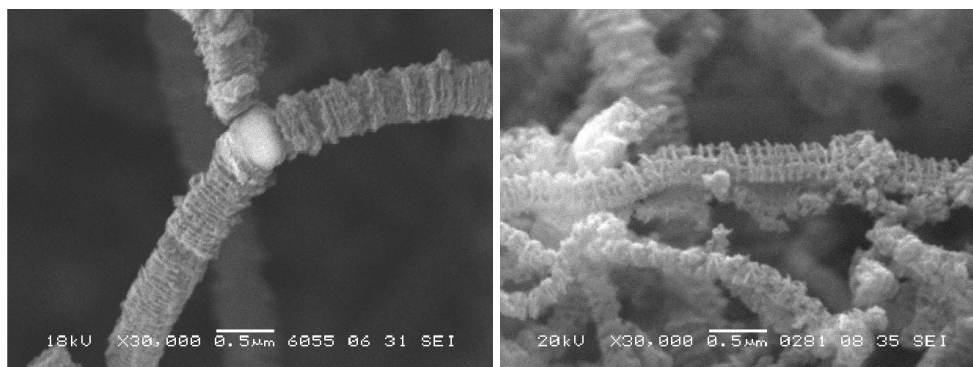


Рис. 1. Снимки СЭМ сегментированных углеродных нитей, полученных в результате разложения 1,2-дихлорэтана при 600°C на модельном сплаве Ni_{0.99}-Cu_{0.01}

1. I.V. Mishakov, Yu.I. Bauman, D.V. Korneev, A.A. Vedyagin. // Topics in Catalysis, 2013, V.56(11), P: 1026-1032.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск

ПРОШЛОЕ И БУДУЩЕЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Углерод как дисперсный продукт был известен человечеству с древнейших времен. Начальной вехой в истории технического углерода считается третий век, когда появилась самая ранняя технология получения ламповой сажи в Китае. Сажу (копоть) отбирали из коптящего пламени лампадки и изготавливали известную в акварели черную краску — тушь. В течение почти двух тысячелетий этот продукт использовался человечеством как краситель. Первые упоминания о получении ламповой сажи в Европе относятся к 15 веку. В Германии, Франции и Голландии ламповую низкодисперсную сажу получали в «сажевых хижинах» в сажекопильных печах. Из неё готовили красящие кремы для чистки обуви. В конце 18 века научились осаждать частицы углерода из пламени горящего природного газа на движущуюся над пламенем осадительную поверхность в виде каналов, по которым циркулировали воду. Этот способ получил название канальный. Особенность канального технического углерода (ТУ) состоит в том, что 10-15% его частиц находятся в форме прочносвязанных агрегатов из нескольких десятков глобул, остальные — из нескольких сотен глобул. При этом диаметры глобул имеют размер в довольно узком диапазоне: от 10 нм до 50 нм. Элементный состав канального ТУ представлен атомами углерода (92-95%), кислорода (до 8%) и водорода (до 1%). По этому способу в течение двух веков получали разновидности высокодисперсного канального ТУ с разной степенью газификации частиц. Сначала этот продукт также использовался как краситель и только с 1912 г благодаря открытию эффекта усиления каучука сажей - как наполнитель вместо используемого ранее каолина. Со становлением шинной промышленности, чему способствовало к этому времени освоение натурального каучука, и создание его синтетического аналога, спрос на ТУ значительно превысил его производство. С учётом низкого реального выхода канального ТУ (2-3%) обострился вопрос о создании более совершенных технологий его синтеза и его удешевления. В начале 20 века (1916 год) был создан способ получения термической сажи из газа. Но термическая сажа не смогла адекватно заменить канальную в резинах. Особенность термического ТУ состоит в том, что 15–25 % его частиц находятся в форме одиночных глобул, остальные — в форме

слабосвязанных агрегатов из нескольких (двух-четырёх) глобул. При этом диаметры глобул полидисперсны в широком диапазоне: от 50 нм до 500 нм. Работы по созданию технологии получения более дешевой сажи взамен канальной продолжались. В 1928 г. был впервые в промышленном масштабе в цилиндрическом реакторе в турбулентных потоках получен газовый печной ТУ. Как и в канальном процессе, неполное горение обеспечивается ограниченным доступом воздуха. Особенностью газового печного ТУ является неоднородность дисперсного состава получаемых глобул (20-80 нм) и поэтому низкая его усиливающая способность по отношению к каучуку. С целью его удешевления в 1943 г. газ был заменен на жидкое сырьё – смесь высококипящих углеводородов. Оказалось, что из всего предшествовавшего ассортимента ТУ именно этот обладал наибольшей усиливающей способностью, поэтому спрос на него быстро увеличивался, в том числе за счет замены дорогостоящего канального. Однако, в некоторых видах специальных резин, получаемых на основе насыщенных каучуков для ряда резинотехнических изделий, замена канального ТУ печным оказалась не результативной. Поэтому, начиная с 50-х годов 20 века начаты работы по созданию технологий получения ТУ, близкого по свойствам к канальному, но - печным способом.

20 век добавил в ассортимент ТУ функциональные разновидности, получаемые печным способом, - электропроводные и пигментные. В 20 веке интенсивно развиваются работы по модификации поверхности, структуры, текстуры и морфологии частиц печного ТУ. В результате этих модификаций ТУ приобретает ускоренную диспергируемость в каучуке, придаёт резинам улучшенные гистерезисные свойства, прочность, износостойкость, электро- и теплопроводность. Но по-прежнему актуальной остаётся задача адекватной замены канального ТУ в резинах на печной. В этом направлении в ИППУ СО РАН созданы разновидности окисленных печных марок П 324-О и П 354 и развиваются технологические подходы к получению гибридных с окислами кремния дисперсных наполнителей типа Экоблэк и другого, сочетающего в одной частице глобулу и углеродное волокно. Не менее активно развивается ассортимент электропроводного технического углерода, что обусловлено нарастающими потребностями в химических источниках тока и полимерных материалах с антистатическими свойствами.

В настоящее время печные ТУ из жидкого сырья составляют 94% всего мирового производства, а их производство является одной из развитых отраслей нефтехимии. Технический углерод, созданный человечеством 18 веков назад, нужен был в прошлом, нужен сейчас, и всегда будет востребован в будущем.

ВЫДЕЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОУГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЫ, СФОРМИРОВАННОЙ В НАНОПРИСТОМ ПРОСТРАНСТВЕ

Ю.В. Суровикин

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

Среди многообразия углеродных материалов одно из важнейших мест занимают углерод-углеродные композиционные материалы. Они находят своё применение в различных областях деятельности человека: от авиа- и ракетостроения до предметов повседневного быта. Вместе с тем углерод-углеродные композиционные материалы представляют собой не только востребованный класс современных материалов, но и сложный объект для исследований. В первую очередь к таким объектам относятся наноструктурированные композиционные материалы (нанокомпозиты) на основе нанодисперсных наполнителей и дисперсионных сред (матриц) различного происхождения. Особое место среди подобных материалов занимают гранулированные наноккомпозиты на основе нанодисперсного глобулярного (НДГУ) и низкотемпературного пиролитического (ПУ) углеродов. Уникальные характеристики этого класса углеродных материалов позволили найти им успешное применение в медицине, катализе, сорбционных процессах.

В подобных углеродных материалах доля пироуглеродной матрицы может достигать 70% и тогда вопросы её формирования при конструировании различных наноккомпозитов могут приобретать решающее значение. Изучение закономерностей формирования ПУ матрицы и установление взаимосвязи «строение - свойство» позволяет не только получать новые функциональные материалы, но и расширить область применения уже существующих. Однако изучение трехмерной (3D) ПУ матрицы, сформированной в нанопористом пространстве гранулированного наноккомпозита отдельно от армирующей составляющей (НДГУ) в виду близости их природы представляет большую сложность.

Для выделения 3D ПУ матрицы был использован подход, применяемый к синтезу пористых материалов с использованием шаблона на минеральной основе - темплатный синтез [1,2]. В качестве такого шаблона был использован гранулированный мезопористый диоксид кремния, фактически имитирующий пористую структуру гранулы НДГУ- армирующего каркаса углерод-углеродного композита [3-5]. Формирование 3D ПУ матрицы, ее выделение в виде вновь образованного пористого каркаса с последующим его пироуплотнением позволило получить гранулированный материал, состоящий только из низкотемпературного пироуглерода и провести его детальное исследование.

В работе рассмотрены результаты исследования 3D ПУ матрицы, сформированной в условиях нанопористого пространства, в зависимости от факторов, влияющих на ее свойства (исходной армирующей структуры, природы газообразных предшественников ПУ, температуры процесса). Комплексное исследование строения 3D ПУ матрицы (РСА, СКР, ПЭМВР и СЭМ) проведено в сравнении со строением нанодисперсного глобулярного углерода, наноккомпозитами полученными на его основе, а также образцами 2D ПУ отложений, образовавшихся на поверхности реактора во время синтеза наноккомпозитов.

Литература:

1. Sakintuna B., Yurtim Y. // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44, N 9. P. 289.
2. Su F., Zhou Z., Guo W., et al. // Chemistry and Physics of Carbon. 2008. V. 30. P.63

3. Суpовикин Ю.В., Тимохина К.В., Костюченко А.С. Синтез мезопористого диоксида кремния на основе нанодисперсного углерода и полиметилгидросилоксана». Материалы XIII Международной научно-технической конференции «Наукоемкие Химические технологии-2010». Москва-Клязьма, 2010.- С.312.
4. Суpовикин Ю.В., Тимохина К.В. Синтез кремнийсодержащих наноструктурированных углерод-углеродных материалов типа C/SiO₂/C. // Сборник тезисов XI Международной конференции «Современные проблемы адсорбции», посвященная 110-летию со дня рождения ак. М.М. Дубинина. Москва-Клязьма, 2011.- С. 130-131.
5. Суpовикин Ю.В. Направленный синтез модифицированных гетероатомами углерод-углеродных нанокомполитов. Труды Всероссийской научной молодежной школы-конференции «Химия под знаком Сигма: исследования, инновации, технологии», Омск, 2012 г. – С. 38.

ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Симунин М.М.

124498, Москва, Зеленоград, проезд 4806, дом 5. Национальный исследовательский университет « МИЭТ »

На сегодняшний день известно множество методов синтеза углеродных нанотрубок [1]. Все известные методы можно разделить в рамках технологической классификации на синтез нанотрубного материала и синтез нанотрубок в готовых композитах. Основной проблемой этих методов синтеза является, в первом случае, возможность разъединения нанотрубного материала на отдельные нанотрубки для однородного компаундирования композитов, а во втором случае проблема заключается во влиянии технологического процесса синтеза нанотрубок на исходный компаундируемый композит. Проблема разъединения углеродных нанотрубок очень хорошо решается для нанотрубных покрытий, где сами углеродные нанотрубки получаются в разреженном аэрозоле в реакторе, после чего этим аэрозолем экспонируется подложка, на которой требуется сформировать покрытие [2]. В остальных случаях, когда требуется получить объёмный композитный материал, его удобно изготавливать слоистым, если это позволяет техническое задание. Использование методов формирования нанотрубок в готовых композитах имеет узкую область приложения, потому что во всех случаях исходный материал должен содержать катализатор, который в результате синтеза будет диспергирован внутри композита, однако существуют примеры [3] случаев, когда использование такого метода имеет практическую значимость. В остальных случаях нанотрубный материал приходится получать как есть, после технологического процесса и функционализировать карбоксильными группами или солибилизировать поверхностно-активными веществами, однако для многостенных углеродных нанотрубок сложно получать стабильные дисперсии такими способами.

С другой стороны методы синтеза углеродных нанотрубок удобно классифицировать по способу их роста. Здесь можно выделить две основные группы методов – это методы связанные с испарением углерода и ростом нанотрубок из их паров [4,5], и методы связанные с химическим осаждением из газовой фазы [6]. Данная классификация позволяет выбрать наиболее эффективный метод синтеза углеродных нанотрубок, с целью получения наиболее подходящего по качеству нанотрубного материала.

Во всех случаях для эффективного синтеза углеродных нанотрубок используется катализатор, суть работы катализатора в данном процессе является уменьшение энтропии углеродсодержащего адсорбата на нём с целью формирования углеродных нанотрубок за счёт энтропии катализатора и других диссипативных процессов. Катализатор является важным определяющим фактором для таких структурных свойств углеродных нанотрубок как диаметр или длина. Отдельно стоит отметить, что для улучшения выхода нанотрубок и процесса селективного по диаметру или хиральности синтез проводят на специфических двухкомпонентных катализаторах.

Состояние вопроса в области технологий синтеза углеродных нанотрубок сегодня позволяет производить большие объёмы нанотрубок с заданными свойствами, однако вопросы, связанные с их применением, как правило, сталкиваются с трудностями, которые часто требуют специализировать процесс. Данная работа может помочь

формированию подходов к решению возможных трудностей в методах применения углеродных нанотрубок.

Работа выполнена при поддержке гранта президента для молодых кандидатов наук МК-2014

Литература

1. Раков Э.Г. Химия и применение углеродных нанотрубок // Успехи химии №70 С. 934-973 2001
2. Nasibulin A.G., Timmermans M.Y., Kauppinen E.I., Shandakov S.D. Aerosol synthesis and application of single-walled carbon nanotubes // Russian Chemical Reviews 2011, №8 pp. 771-786
3. Хартов С.В., Симунин М.М. Активный нановорсистый материал // Исследования наукограда. 2012. №1. С. 53-60
4. Journet C.; Maser W. K.; Bernier P. et al Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique // Nature (London). 1997. Vol. 388. P. 756-758
5. Arepalli S. Laser ablation process for single-walled carbon nanotube production // J. Nanosci. Nanotech. 2004 V. 4. № 4. P. 317-325
6. Nikolaev P., Bronikowski M., Bradley J., Kelley R., Rohmund F., Colbert D.T., Smith K.A., Smalley R.E., Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide // Chemical Physics Letters, 313, (1,2), 1999

ИЗМЕНЕНИЯ ОБЪЁМА ТВЁРДОЙ ФАЗЫ ПРИ ТОПОХИМИЧЕСКИХ ПЕРЕВРАЩЕНИЯХ И ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА

Мельгунов Максим Сергеевич

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск

Жизненный цикл пористых и дисперсных материалов (катализаторов, адсорбентов и др.) содержит набор фазовых переходов и топохимических реакций. Результатом каждого такого превращения является формирование, преобразование или удаление части или всей твердой фазы материала. Любая топохимическая реакция протекает с изменением объема твердой фазы, которое можно оценить по соотношению мольного объема твердого продукта и мольного объема твердого предшественника. Простота оценки этого соотношения позволяет прогнозировать возможные изменения текстуры пор и твердой фазы, объяснять поведение пористого материала в условиях топохимических превращений и т.д. В известной литературе анализ изменений объема твердой фазы применяется лишь для узкого круга топохимических реакций и не рассматривается с общехимических позиций, например, с точки зрения Периодической таблицы.

Обычно топохимические превращения происходят с изменением числа атомов. Особенности взаимодействия атомов и изменение их пространственного расположения могут приводить как к увеличению, так и уменьшению объема твердой фазы с увеличением числа атомов. Направление изменения объема твердой фазы не сложно оценить из справочных данных по истинной плотности, либо из рентгенографических данных по объёму элементарных ячеек продукта и реагента. Например, анализ справочных данных показывает уменьшение объема твердой фазы при формировании оксидов щелочных и некоторых других металлов, образовании некоторых гидридов, в то время как для остальных элементов наблюдается увеличение объема твердой фазы. При определённых сочетаниях металлов, при их окислении или гидрировании, объём одного компонента может увеличиться, а другого уменьшиться таким образом, что общий объём материала останется неизменным. Дополнительным фактором может служить наличие пористой системы, способной «демпфировать» циклические изменения объема. Это открывает возможности для конструирования изделий, объём которых не меняется в циклических испытаниях, что должно благотворно сказаться на эксплуатационных характеристиках.

В докладе рассмотрены примеры оценки соотношений мольного объема твердого продукта и мольного объема твердого предшественника и возможные варианты использования этих соотношений, представляющие практический интерес.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 14-08-00251).

ДИФРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ПАРНЫХ ФУНКЦИЙ (PDF) ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кардаш Т.Ю.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, Новосибирск, пр-т. А.к. Лаврентьева, 5.

Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр
энергоэффективного катализа
630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

Знание атомной структуры гетерогенных катализаторов является важнейшим фактором для понимания его функциональных свойств и целенаправленного синтеза активных фаз. Дифракционные исследования каталитических систем редко являются рутинными задачами из-за значительных сложностей, связанных с малым размером частиц и разупорядоченностью структуры соединений. Нередко дальний порядок в каталитически активных фазах ограничивается несколькими периодами решётки. В таком случае предположения о наличии бесконечного числа атомных сеток, на основе которых выводятся стандартные уравнения порошковой дифракции, становятся неприменимыми. Стандартные подходы позволяют анализировать только положения и интенсивности брэгговских максимумов, тогда как зачастую на дифракционных картинах актуальных каталитических систем преобладает диффузное рассеяние.

Дифракционный метод парных функций (метод радиального распределения или Pair Distribution Function – PDF в англоязычной литературе) позволяет эффективно исследовать и анализировать полную дифракционную картину, извлекая, таким образом, максимальную информацию о структуре материала [1-3]. Кривая PDF является Фурье-преобразованием нормированной кривой рассеяния $I(S)$:

$$G(r) = 4\pi [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} [I(Q) - 1] Q \sin(Qr) dQ \quad (1)$$

r – межатомное расстояние, ρ_0 – средняя атомная плотность в единице объёма;

$Q = \frac{2\pi \sin \theta}{\lambda}$ – модуль вектора рассеяния, где θ – угол рассеяния, а λ – длина

волны.

Кривая $G(r)$ показывает вероятность нахождения некоторого атома на заданном расстоянии от другого атома. Для расчёта кривой PDF необходимо измерить кривую рассеяния в широком интервале векторов рассеяния для уменьшения вклада ложных пиков, возникающих в результате обрыва ряда Фурье при интегрировании в конечных пределах. Наилучшие результаты в настоящее время получают с использованием синхротронного излучения с энергиями 60-100 КэВ.

В докладе будут рассмотрены экспериментальные методы получения кривых PDF, подходы к моделированию, а также уточнению структуры соединений по данным PDF, а также ограничения метода.

В качестве практического применения метода будут показаны примеры исследования гетерогенных катализаторов. Первый пример – это исследование формирования V-Mo-Nb оксидных катализаторов из аморфных предшественников. Эти катализаторы активны в селективных превращениях этана в этилен, ацетонитрил и уксусную кислоту. В процессе формирования кристаллической структуры образуется

слабоокристаллизованная фаза, характеризующаяся диффузной дифракционной картиной. Методом парных функций, полученных с помощью синхротронного излучения и дифракции нейтронов, было показано формирование предшественника кристаллической фазы, уточнена его структура, и исследован процесс трансформации в кристаллическую фазу типа Mo_5O_{14} [4].

Второй пример демонстрирует исследование разупорядочения на локальном уровне, связанного с внедрением атомов палладия в решётку оксида церия. Сильное взаимодействие палладия с носителем характерно для Pd/CeO_2 катализаторов низкотемпературного окисления CO и являются причиной формирования специфических активных центров. Получение кривых PDF высокого разрешения для модельных образцов позволило подтвердить гипотезу образования твёрдого раствора и локализовать атомы палладия в ней.

Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова. Работа частично поддержана междисциплинарным интеграционным проектом № 124.

Литература

1. Egami, T., Billinge, S.J.L. Underneath the Bragg peaks. Structural analysis of complex materials. - Oxford: Rergamon Press Elsevier, 2003. - 404 с.
2. Moroz, Russ. Chem. Rev. 2011, 80, 293.
3. Korsunskiy, V.I., Neder, R.B. Journal of Applied Crystallography 2005, 38, 1020.
4. Kardash, T.Yu, Plyasova, L.M., Kochubey, D.I., Bondareva, V.M., Neder, R.B. Zeitschrift für Kristallographie 2012, 227, 288.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ МИКРОСТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫХ ОКСИДОВ МЕТОДОМ ПЭМВР

Герасимов Евгений Юрьевич

^aИК СО РАН, пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия, 630090

^bНГУ, ул. Пирогова 2, Новосибирск, Россия, 630090

Сложные оксиды со структурой перовскита с общей формулой ABO_3 находят широкое применение в качестве материалов для изготовления высокотемпературных электродов, нагревательных элементов, кислородпроводящих мембран. Оксиды со структурой перовскита, содержащие ионы переходных элементов, являются одними из наиболее активных и термостабильных катализаторов газоочистки: они проявляют не только высокую активность, сопоставимую с активностью катализаторов на основе благородных металлов, но и устойчивость в реакционной среде при высоких температурах. Каталитические свойства этих оксидов во многом зависят от методов приготовления и степени замещения катионов 3^+ катионами 2^+ в позициях А, а также выбором катионов, находящихся в позициях В.

Методами РФА и ПЭМВР были исследованы серии образцов номинального состава $La_{1-x}Ca_xMO_{3-\delta}$ ($M = Fe, Co, Mn$), синтезированные методом полимерно-солевых композиций в исходном состоянии и после нагрева в средах с разным парциальным давлением кислорода. Исходные серии являлись однофазными твердыми растворами со структурой перовскита в интервале концентраций Ca $0 \leq x \leq 0.4$ в системе $La_{1-x}Ca_xCoO_3$, $0 \leq x \leq 0.7$ для $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ и $0 \leq x \leq 1$ для $La_{1-x}Ca_xMnO_3$.

По данным ПЭМВР при $x \geq 0.2$ в системе $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ на поверхности перовскита присутствуют наночастицы $\alpha-Fe_2O_3$ (размером около 5 нм.). Выделение этих частиц можно объяснить спецификой метода синтеза образцов: поскольку в процессе приготовления образцы находятся в восстановительных условиях. При $x \geq 0.4$, методом ПЭМВР зафиксировано наличие планарных дефектов в плоскостях (101), представляющих собой включение фрагмента браунмиллеритной структуры в перовскитную матрицу.

После участия образцов в реакции окисления метана, а также при прокаливании в вакууме на поверхности образцов $La_{1-x}Ca_xMO_3$ ($M = Mn, Fe$) появляются наночастицы оксидов $\beta-Mn_3O_4$ для $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x \geq 0.5$) и $\alpha-Fe_2O_3$ для $La_{1-x}Ca_xFeO_3$ ($x \geq 0$), соответственно. Кроме того, в плоскостях (101) зафиксировано наличие планарных дефектов для $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ ($x \geq 0.5$) и для $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-\delta}$ ($x \geq 0.2$). Нагрев на воздухе исходных образцов до тех же температур не приводил к микроструктурным изменениям.

Участие образцов серии $La_{1-x}Ca_xCoO_3$ в реакции окисления метана приводит к частичному расслоению твердых растворов с образованием фаз перовскита дефектной структуры, CaO , Co_3O_4 . В образце $La_{0.6}Ca_{0.4}CoO_3$ в плоскостях (101) присутствуют планарные дефекты, однако количество дефектных блоков меньше, чем в аналогичных по содержанию Ca , образцах марганец- и железосодержащих серий.

Таким образом, участие образцов в реакциях окисления приводит к частичному расслоению $La_{1-x}Ca_xMO_3$ ($M = Mn, Fe, Co$) твердых растворов. Характерной особенностью является формирование наногетерогенных состояний на поверхности образцов, а также образование планарных дефектов в плоскостях (101).

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОРЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ ДЛЯ РЕШЕНИЯ АКТУАЛЬНЫХ ЗАДАЧ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

Лысова А.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт “Международный
томографический центр” СО РАН, ул. Институтская 3А, Новосибирск, 630090
lysova@tomo.nsc.ru

Для исследований в области катализа давно и широко применяется метод ЯМР спектроскопии, позволяющий устанавливать природу активных центров на поверхности катализатора, а также структуру продуктов и интермедиатов химической реакции. Однако протекание гетерогенной каталитической реакции зачастую характеризуется неоднородностью распределения как активного компонента, так и концентраций реагентов, интермедиатов, продуктов, температуры и пр. по грануле и слою катализатора. В связи с этим большой интерес представляет использование для исследований в данной области томографических методов, позволяющих проводить пространственную визуализацию процессов, протекающих в слое гетерогенного катализатора. Среди томографических методик наиболее широкий инструментарий предлагает метод ЯМР томографии, который позволяет получать информацию о пространственном распределении многих характеристик гетерогенного каталитического процесса: коэффициентов диффузии и дисперсии, скоростей течения потоков жидкости и газа, жидкой фазы, концентраций реагентов, и продуктов, температуры и пр. В данном докладе будут продемонстрированы некоторые примеры применения метода ЯМР томографии для решения актуальных задач гетерогенного катализа, в частности, для исследования различных стадий процесса приготовления нанесенных гетерогенных катализаторов (пропитки, сушки, прокали, восстановления), а также состояния гранул и слоя катализатора в функционирующем каталитическом реакторе.

В докладе будут продемонстрированы ЯМР томографические подходы, позволяющие неинвазивно, без разрушения объекта исследования, изучать транспорт различных компонентов пропиточного раствора (предшественников активного компонента, промоторов и модификаторов) в гранулу носителя в ходе ее пропитки, а также устанавливать распределение активного компонента и примесей в гранулах катализатора в твердой фазе после сушки, прокали и восстановления пропитанных гранул. В некоторых случаях методом ЯМР томографии будет получена количественная информация о перераспределении активного компонента в грануле носителя в ходе ее пропитки раствором предшественника активного компонента, а также о распределении активной фазы в высушенных и прокаленных гранулах катализатора. Будет изучено влияние стадий сушки и прокали на распределение активного компонента в гранулах катализаторов. Для катализаторов $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ будет показано возможность получения после прокали гранул с распределением кобальта по грануле по типу “яичный белок” и “яичный желток”. Будет затронута тема изучения методом ЯМР томографии протекания гетерогенных каталитических реакций: получены двухмерные карты пространственного распределения жидкой фазы и температуры в грануле и слое катализатора непосредственно в реакционных условиях, представлены подходы к

изучению дезактивации нанесенных гетерогенных катализаторов. Таким образом, в докладе будет продемонстрировано, что метод ЯМР томографии может быть успешно использован как для характеристики гетерогенного катализатора, так и для изучения особенностей его функционирования в ходе проведения гетерогенной каталитической реакции.

Структурные аспекты «эффекта памяти» в слоистых двойных гидроксидах,
установленные с применением полнопрофильного анализа на основе модели
дефектных кристаллов

Леонтьева Н.Н.^а, Черепанова С.В.^б, Дроздов В.А.^а, Бельская О.Б.^а

^аИнститут проблем переработки углеводородов СО РАН, Нефтезаводская 54, Омск

^бИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьев а 5, Новосибирск

«Эффект памяти» является уникальным свойством слоистых двойных гидроксидов (СДГ) со структурой гидроталькита, что нашло отражение в распространенном применении этих объектов при приготовлении катализаторов и в различных сорбционных процессах, в частности для очистки сточных вод. Суть «эффекта памяти» заключается в том, что СДГ после прокаливания при $T=450-750$ °С (T зависит от катионного состава) восстанавливает слоистую структуру при контакте с водой. Исходные СДГ являются слоистыми кристаллами, состоящими из бруситоподобных слоев, в которых распределены катионы двух- и трехвалентных металлов, а в межслоевых промежутках содержатся анионы и молекулы воды. Процесс терморазложения сопровождается постепенным удалением содержимого межслоевых пространств и дегидратацией бруситовых слоев, а также может происходить частичный выход трехвалентных катионов в межслоевые промежутки либо на поверхность частиц формирующегося оксида.

Несмотря на то, что на сегодняшний день синтезированы СДГ с различными катионными составами, а также установлено какие из этих объектов обладают «эффектом памяти», а какие нет, достоверных причин, объясняющих эти различия, не установлено. Во многом это связано с тем, что в литературе предлагаются разные модели структурных перестроек как при терморазложении, так и при гидратации, высказываются разные предположения о моделях структуры формирующихся оксидов.

Поскольку синтезированные СДГ могут содержать планарные дефекты, приводящие к нарушению порядка в одном направлении, а получаемые из них оксиды могут наследовать исходную дефектную структуру предшественника, оптимальным методом для исследования их структурных особенностей является метод моделирования рентгеновских дифракционных картин для одномерно (1D) разупорядоченных кристаллов [1].

С использованием данного подхода были исследованы Mg-Al, Mg-Ga и Ni-Al СДГ с разными соотношениями катионов (в рамках допустимых соотношений), а также их оксидные и гидратированные формы. С использованием 1D моделирования предложены и подтверждены методами ПЭМВР, РФЭС, ИК, УФ, ЯМР модели структур: исходных СДГ; промежуточных гидроксидных фаз, формируемых в процессе терморазложения; структуры оксидных фаз. Для Mg-Al и Mg-Ga систем было установлено, что их структура является слоистой дефектной шпинелью, а для Ni-Al СДГ структура оксида представляет собой частицы NiO на поверхности которых сформировано несколько эпитаксиальных слоев шпинели типа NiAl₂O₄. Поскольку Mg и Al имеют одинаковые рассеивающие способности, для Mg-Al СДГ с применением полнопрофильного анализа по методу Ритвельда в рамках структуры шпинели было установлено изменение заполняемости позиций в зависимости от температуры прокаливания. Это позволило установить минимальную и максимальную температуру прокаливания, выше которой сформированный оксид не будет восстанавливать слоистую структуру, так как произойдет расслоение на две фазы MgO и MgAl₂O₄.

Исследование способности к реконструкции показало, что Mg-Al и Mg-Ga системы способны реконструировать исходную слоистую структуру СДГ, причем степень реконструкции зависит от соотношения Mg:Al(Ga). Для Ni-Al системы реконструкции исходной слоистой структуры не происходит.

Установленные структурно-химические трансформации при терморазложении, а так же предложенные модели структуры оксидов позволили определить схему протекания процессов «терморазложение СДГ – гидратация оксида» для рассмотренных катионных составов.

Физико-химические исследования частично выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература:

1. Cherepanova S.V., Tsybulya S.V. Simulation of X-ray powder diffraction patterns for one-dimensionally disordered crystals // Materials Science Forum —2004. —Vol. 443, № 4. — P. 87-90.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РФЭС И СТМ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

А.В. Бухтияров^{а,б}, А.В. Нартова^{а,б}, Р.И. Квон^а, И.П. Просвирин^{а,б}, А.М. Сорокин^а,
В.И. Бухтияров^а

^аИнститут катализа им. Г. К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьев а, 5, Новосибирск, 630090, Россия
E-mail: avb@catalysis.ru

^бНовосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр
энергоэффективного катализа
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия
^вНовосибирский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия

В последнее время одной из фундаментальных задач науки о поверхности в катализе является исследование поверхности функционирующего катализатора. Для этого необходимо получить спектральную информацию о составе адсорбционного слоя на поверхности катализатора, структурную информацию об изменении морфологии наночастиц с одновременным тестированием каталитических свойств изучаемого образца, осуществить управление параметрами протекания реакции (температура, парциальное давление реагентов). Несмотря на эффективность такого подхода, его практическая реализация имеет ряд серьезных методических трудностей, одна из которых заключается в проблеме “разрыва давлений” или “pressure gap” как она называется в международной литературе. Действительно, большинство физических методов исследования поверхности эффективно работают только в условиях высокого вакуума, когда скорость протекания многих каталитических реакций мала. Однако, хорошо известно, что воздействие реакционной среды может приводить к значительному изменению как морфологии, так и зарядового состояния активного компонента, что напрямую отражается на каталитических свойствах изучаемых образцов [1].

Ещё одной проблемой, которая возникает в ходе изучения причин каталитической активности металлов на нанесенных катализаторах, является “размерный эффект” или “material gap”, поскольку перенос данных полученных для массивных объектов (монокристаллы, фольги, порошки) на реальные образцы в значительной степени затруднен. Одним из путей решения данной проблемы является использование модельных катализаторов на планарных носителях с контролируемым размером частиц активного компонента, что позволит изучать изменение их электронных, адсорбционных и каталитических свойств в зависимости от таких параметров, как размер частиц металла, природа носителя, способ приготовления и условия проведения тестирования образца [2].

В данной работе представлены примеры изучения ряда модельных нанесенных катализаторов: Au/AlO_x, Ag/ВОПГ и Pd-Au/ВОПГ, в различных реакциях используя методы и подходы рассмотренные выше.

Каталитические системы, содержащие в качестве активного компонента нанесенные наночастицы золота вместо платины, можно эффективно использовать в каталитическом восстановлении NO в присутствии несгоревших компонентов выхлопных газов автомобильных двигателей, таких как CO, H₂ и углеводороды [3]. Взаимодействие NO с модельными золотыми катализаторами было изучено при помощи методов РФЭС и СТМ [4-6]. В качестве объектов исследования были выбраны два типа образцов – монокристаллы золота с различной структурой поверхности и частицы золота, нанесённые на поверхность тонкой плёнки оксида алюминия, сформированной на поверхности сплава FeCrAl. Методом in-situ РФЭС впервые показано, что при P(NO) > 10⁻² мбар и T > 300 К адсорбция NO на ступенчатых поверхностях монокристалла золота и на частицах золота

нанометрового размера, нанесённых на тонкие плёнки оксида алюминия, приводит к образованию двух азото-содержащих состояний: атомарно адсорбированного азота, $N_{\text{адс}}$, и адсорбированного комплекса со соотношением $N:O = 2$, $N_2O_{\text{адс}}$. Соотношение форм сложным образом зависит от структуры поверхности, размеров золотых частиц, давления NO в газовой фазе и температуры адсорбции. Кроме того, было обнаружено существование размерного эффекта при адсорбции NO на наночастицы золота.

Другой практически важной реакцией является окисление этилена на серебре до этиленоксида, мировое производство которого достигает 20 млн. тонн/год. При изучении механизма этой реакции было показано, что маршруты окисления этилена зависят от природы адсорбированных на серебре форм кислорода. Необходимость двигаться от массивного серебра к нанесенным катализаторам, обусловлена существованием размерного эффекта в образовании этиленоксида. В ходе проведения данных исследований была отработана методика и приготовлена серия образцов $Ag/VO_{\text{ПГ}}$ с варьируемым средним размером частиц активного компонента, устойчивых к спеканию в условиях проведения реакции [7,8]. Методом *in-situ* РФЭС было показано, что на частицах серебра размером около 8 нм в реакционной смеси C_2H_4/O_2 образуется преимущественно кислород в электрофильной форме, тогда как на частицах со средним размером 40 нм образуется также и нуклеофильная форма кислорода. Именно одновременное присутствие этих форм адсорбированного кислорода на поверхности образца с крупными частицами серебра (40 нм) делает его активным в образовании этиленоксида.

Биметаллические системы на основе палладия и золота ($Pd-Au$) являются перспективными катализаторами для широкого класса реакций, таких как: низкотемпературное окисление CO , гидрирование углеводородов, циклотримеризация ацетилен и других [9-11]. При этом именно состав поверхности является ключом к пониманию роли легирования в смешанных металлических катализаторах. Методы РФЭС, в том числе на базе синхротронного излучения, и СТМ были использованы для изучения закономерностей формирования $Pd-Au$ биметаллических частиц на поверхности $VO_{\text{ПГ}}$, что позволило определить оптимальные условия приготовления частиц с заданными характеристиками (средний размер частиц и соотношение металлов) на поверхности планарного носителя.

Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа СО РАН. Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-5340.2014.3).

Литература

1. Knop-Gericke A., Kleimenov E., Havecker M., Blume R., Teschner D, Zafeiratos S, Schlogl R., Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Nizovskii A.I., Bluhm H., Barinov A., Dudin P., Kiskinova M., *Advance in Catalysis*, 2009, 52, 213.
2. Бухтияров В.И., *Успехи химии* 2007, 76, 596.
3. Thompson D.T., *Gold Bull.* 1999, 32, 32.
4. Bukhtiyarov A.V., Kvon R.I., Nartova A.V., Prosvirin I.P. and Bukhtiyarov V.I., *Surface Science* 2012, 606, 559.
5. Bukhtiyarov A.V., Nartova A.V., Kvon R.I., *Kinetics and Catalysis* 2011, 52, 760.
6. Бухтияров А.В., Нартова А.В., Квон Р.И., Бухтияров В.И., *Известия Академии наук. Серия химическая* 2011, 10, 1943.
7. Demidov D.V., Prosvirin I.P., Sorokin A.M., Rocha T., Knop-Gericke A., Bukhtiyarov V.I., *Kinetics and Catalysis* 2011, 52, 855.
8. Demidov D.V., Prosvirin I.P., Sorokin A.M., Bukhtiyarov V.I., *Catal. Sci. Technol.* 2011, 1, 1432.
9. Yi C.W., Luo K., Weiland T., Goodman D.W. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 18535.
10. Chen M.S., Kumar D., Yi C.W. and Goodman D.W., *Science* 2005, 310, 291.
11. Gao F., Wang Y., Goodman D.W. *J. Catal.* 2009, 268, 115.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ IN SITU ИССЛЕДОВАНИЙ МЕХАНИЗМОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Каичев В.В.

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

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) на протяжении многих лет активно применяется в каталитических исследованиях. Первоначально метод РФЭС использовали преимущественно для ex situ анализа химического состава верхних слоев катализаторов, что позволяло отрабатывать методики синтеза, а также изучать процессы дезактивации катализаторов. Метод является элементарно-чувствительным: все элементы, кроме H и He имеют характерный спектр. Интенсивность линий в спектре пропорциональна количеству атомов элемента в зоне анализа; точное положение линий определяется химическим состоянием элементов. В связи с высокой поверхностной чувствительностью (глубина анализа составляет несколько нм) в последние годы все чаще рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию используют в режиме in situ для изучения механизмов гетерогенных каталитических реакций [1-3]. При этом в ходе экспериментов удается изучать не только состояние катализатора, но и природу, а также и концентрацию адсорбированных атомов и молекул.

В докладе будут рассмотрены современные тенденции в области конструирования фотоэлектронных спектрометров, предназначенных для проведения in situ исследований, а также приведены результаты in situ исследований механизмов ряда практически важных каталитических реакций. В частности будут рассмотрены реакции селективного гидрирования углеводородов на палладии, селективного окисления спиртов на оксидных ванадиевых катализаторах [4] и окисления пропана на никеле [5]. Особое внимание будет уделено вопросам совместного использования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с другими методами (методами масс-спектрометрии, газовой хроматографии, XANES и колебательной спектроскопии).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 13-03-00128).

Литература

1. V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, *Top. Catal.* 2005, 32, 3.
2. A. Knop-Gericke, E. Kleimenov, M. Hävecker, R. Blume, D. Teschner, S. Zafeirotos, R. Schlögl, V.I. Bukhtiyarov, V.V. Kaichev, I.P. Prosvirin, A.I. Nizovskii, H. Bluhm, A. Barinov, P. Dudin, M. Kiskinova, *Advances in Catalysis*, 2009, 52, 213.
3. D.E. Starr, Z. Liu, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, H. Bluhm, *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 5833.
4. V.V. Kaichev, G.Ya. Popova, Yu.A. Hesalov, A.A. Saraev, D.Yu. Zemlyanov, S.A. Beloshapkin, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, T.V. Andrushkevich, V.I. Bukhtiyarov, *J. Catal.* 2014, 311, 590.
5. V.V. Kaichev, A.Yu. Gladky, I.P. Prosvirin, A.A. Saraev, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, V.I. Bukhtiyarov, *Surf. Sci.* 2013, 609, 113.

THE APPLICATION OF CHEMISTRY TO KNOWLEDGE IN ENVIRONMENTAL SCIENCE, FOCUSING ON FRESH WATER ORGANISMS

Dr Bryony Tolhurst

School of Pharmacy and Biomolecular Sciences, The University of Brighton,
Cockcroft Building, Lewes Road, Brighton, East Sussex, UK, BN2 4GJ

Knowledge of chemistry can enable progress in biology and environmental science, and vice versa. Here we investigated the hypothesis that biological organisms can be used as a proxy for chemical composition, allowing rapid and cheap assessment of water pollution.

Our model organisms were: 1) the Eurasian water shrew (*Neomys fodiens*), and 2) Macro-invertebrates. Macro-invertebrates indicate the condition of the aquatic environment because some species are tolerant of poor water quality and others are not.

Water shrews prey on macro-invertebrates and therefore their presence also indicates pollution level. We used bait-tube surveys in winter and summer over 3 years at 26 different wetland sites across the region of Sussex, UK with varying water quality - i.e. some were polluted and some were not. Water quality was measured using six direct physical and chemical indicators (dissolved oxygen, pH, water temperature, ammonia, nitrate and phosphate) and an index of biological indicators based on aquatic invertebrate composition – the Biological Monitoring Working Party (BMWP) score.

We found a weak quadratic relationship between NH_3 and dissolved O_2 and water shrew occurrence. Generalized linear models indicate that water shrew presence and frequency of occurrence are more affected by site and season than water quality. Thus, water shrews may be more tolerant of poor water quality than previously envisaged.

Acknowledgements

We would like to thank all the landowners who allowed us to undertake the study and all the students and volunteers who aided the field work. We are especially grateful to Dr. Sara Churchfield for support and advice on the project. The work was funded by the University of Brighton and supported by South East Water and the Sussex Wildlife Trust.

Key References

1. Kosmala, A., Charvet, S., Roger, M.-C. & Faessel, B. (1999). Impact assessment of a wastewater treatment plant effluent using upstream invertebrates and the *Ceriodaphnia dubia* chronic toxicity test. *Water Res.* 33, 266–278.
2. Prenter, J., MacNeil, C., Dicka, J.T.A., Riddella, G.E. & Dunn, A.M. (2004). Lethal and sublethal toxicity of ammonia to native, invasive, and parasitised freshwater amphipods. *Water Res.* 38, 2847–2850.
3. DuPasquier, A. & Cantoni, D. (1992). Shifts in benthic macroinvertebrate community and food habits of the water shrew, *Neomys fodiens*. *Acta Oecol.* 13, 81–99.

ЯМР СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА КАК МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЖЪЯДЕРНОГО РАССТОЯНИЯ

Хабибулин Джалил Фаридович

^a Институт катализа СО РАН

^b Новосибирский Государственный Университет
Новосибирск 63090, пр-кт А.К.Лаврентьева 5, jalil@catalysis.ru

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) в настоящее время является неотъемлемым инструментом исследования строения вещества на молекулярном уровне. Высокая информативность ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердом теле позволяет получать уникальную информацию о локальном окружении магнитных ядер не только в поликристаллических образцах, но и в аморфных и разупорядоченных системах, в том числе катализаторах и биологических системах. Одной из главных задач ЯМР спектроскопии является определение параметров взаимодействий, влияющих на форму линии ЯМР спектра.

В твердом теле в спектрах ЯМР проявляются диполь-дипольные, квадрупольные взаимодействия, анизотропия химического сдвига и др. Одновременное присутствие эффектов этих взаимодействий существенно усложняет ЯМР спектр, его интерпретацию и определение параметров соответствующих взаимодействий. Анализ таких спектров представляет собой задачу, которая в общем случае не имеет решения.

В докладе будет уделено внимание диполь-дипольному взаимодействию магнитных ядер. Экспериментальное определение константы диполь-дипольного взаимодействия позволяет напрямую делать выводы о расстоянии между ядрами, поскольку взаимодействие пары магнитных ядер I и S монотонно зависит от расстояния как r^{-3} .

Первые работы по определению межъядерного расстояния методом ЯМР были проведены в конце 40-х начале 50-х в отсутствие MAS при помощи методики получившей название метод вторых моментов на ядрах ^1H . Уширения ЯМР спектров исследовавшихся индивидуальных соединений были обусловлены только диполь-дипольным взаимодействием, что позволяло с высокой степенью достоверности восстановить пространственную структуру вещества на молекулярном уровне. Особенно велика роль метода вторых моментов при идентификации кристаллогидратов и выяснении способа вхождения и локализации атомов водорода в структурах. Начиная с классической работы Пейка [1] и до настоящего времени число опубликованных по данному вопросу статей непрерывно растет. Специфика объекта привлекает к изучению гидратированных веществ самые широкие круги исследователей - от физиков и химиков до минералогов и биологов. Однако их встречают значительные трудности, в случае присутствия нескольких неэквивалентных атомов метод вторых моментов оказывается малоприменимым из-за отсутствия разрешения в спектре. Более того, этот метод невозможно использовать в случае квадрупольных ядер, а так же эффектов анизотропии магнитного экранирования, поскольку вносят существенный вклад в ширину линии спектра.

В настоящее время развитие ЯМР спектроскопии твердого тела, как в техническом, так и теоретическом планах, позволяет выделить диполь-дипольное взаимодействие в случаях квадрупольных ядер и анизотропии магнитного экранирования. Данная задача требует как знания особенностей импульсных последовательностей, так и пост-обработки полученного массива экспериментальных данных с привлечением

теоретических расчетов. Среди наиболее полезных методик позволяющих изучать диполь-дипольные взаимодействия ядер следует выделить двух-резонансные методики:

SEDOR (Spin Echo DOuble Resonance)

TEDOR (Transferred Echo DOuble Resonance)

REDOR (Rotational Echo DOuble Resonance)

TRAPDOR (TRANsfer of Populations in DOuble Resonance)

REAPDOR Rotational Echo Adiabatic Passage DOuble Resonance)

Методика MAS эффективно усредняет взаимодействия первого порядка по теории возмущений, в том числе диполь-дипольное, с другой существенно повышает разрешение спектра, что позволяет определять константы диполь-дипольного взаимодействия для нескольких типов ядер в случае суперпозиции в спектре. Правильный подбор импульсной последовательности (рис. 1), и корректное построение теоретической кривой рефокусировки диполь-дипольного взаимодействия (рис. 2) дает возможность определять межъядерное расстояние для любой пары «хороших» магнитных ядер.

Развитие методик ЯМР за последние 10 лет существенно повысило точность экспериментально получаемых межъядерных расстояний, которая в ряде случаев сопоставима с точностью рентгеновских методов. В этой связи значительный интерес представляет применение подобных методик для изучения функциональных групп на поверхности носителей катализаторов. Данные методики позволяют получить уникальную информацию о распределении групп, а так же изучить особенности их строения на молекулярном уровне.

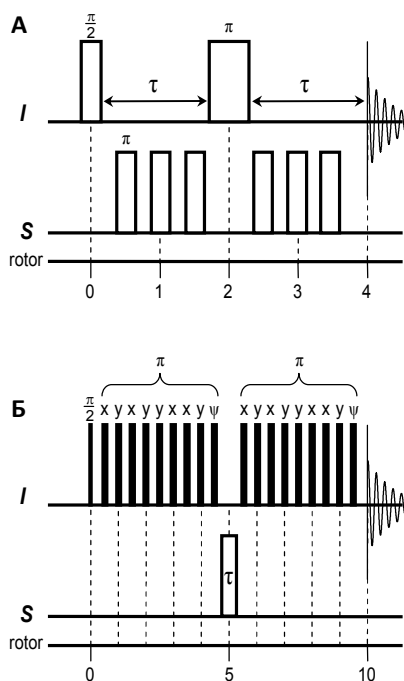


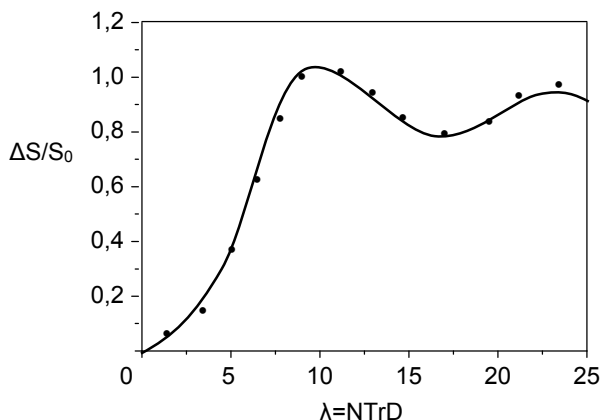
Рисунок 1. Импульсные последовательности
А – TRAPDOR, Б – REAPDOR [2]

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 13-03-00482

Литература

1. G. E. Pake, Nuclear Resonance Absorption in Hydrated Crystals: Fine Structure of the Proton Line. J. Chem. Phys. 16, 327 (1948); doi:10.1063/1.1746878; <http://link.aip.org/link/JCPSA6/v16/i4/p327/s1>
2. O.B. Lapina, D.F. Khabibulin, A.A. Shubin, V.V. Terskikh, Practical aspects of 51V and 93Nb solid-state NMR spectroscopy and applications to oxide materials. Prog in NMR Spec. 53(3) 128 (2008); doi:10.1016/j.pnmrs.2007.12.001

Рисунок 2. Кривая рефокусировки диполь-дипольного взаимодействия в условиях MAS.



УГЛЕВОДНЫЕ БАЗЫ ДАННЫХ – ПРОБЛЕМЫ И РЕШЕНИЯ

Тоукач Ф.В.

ФГБУН Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН; 119991, Москва, Ленинский проспект, 47, тел. : (499)1372944, факс: (499)1355328, e-mail: netbox@toukach.ru

Объем накопленной информации об углеводах многократно превысил уровень, позволяющий ориентироваться в ней без специальных средств. Прогресс гликобиологии во многом зависит от наличия единого информационного пространства данных по структуре, свойствам и функциям углеводов, связанных с таксономией и свойствами их природных источников. Основным средством создания такого пространства являются базы данных (БД) гликомики. Однако, в отличие от геномики и протеомики, информатизация гликомики все еще находится в процессе становления.

Наиболее востребованными являются БД с широким покрытием: GLYCOSCIENCES (импорт Carbbank + углеводы млекопитающих + данные ЯМР), GlycoSuiteDB (O- и N-гликаны млекопитающих), CFG Glycan Database (углеводы млекопитающих из Carbbank и Glycominds), KEGG (импорт Carbbank), GlycoBase-Dublin (N-гликаны + данные масс-спектрометрии), UniCarbKB (Carbbank + GlycoSuite + данные масс-спектрометрии), Bacterial CSDB (бактериальные углеводы + данные ЯМР), а также мета-БД GlycomeDB. Исторически первой универсальной углеводной БД была Carbbank, до 1996-го года претендовавшая на полноту покрытия по всем структурам. Поскольку сбор и оцифровка первичных данных из публикаций – наиболее трудоемкая часть работы по созданию БД, почти все современные проекты в том или ином виде используют данные и идеологию Carbbank.

Критериями оценки углеводных баз данных являются: представленные типы информации, полнота покрытия, качество данных, функциональность, стабильность и производительность, интерфейс пользователя, возможность интеграции с другими БД и внутренняя архитектура. Информация, хранение и обработка которой необходимы для углеводной базы, - это как минимум первичная структура молекул, их таксономические и библиографические аннотации. Часто БД также включают ЯМР и другие экспериментальные данные, генетическую, медицинскую информацию. Из основных БД гликомики, KEGG не имеет таксономических аннотаций, а GlycomeDB – библиографических. В тех базах, где есть спектры ЯМР, ЯМР-покрытие составляет от 5% до 25% структур.

Важнейший фактор полезности БД - полнота покрытия - лимитируется невозможностью автоматизации поиска статей с первичными данными. В настоящее время на полное (>80%) покрытие в рамках выбранного класса соединений претендует только Bacterial CSDB. Покрытие остается актуальным при своевременном обновлении базы. Решение для повышения актуальности данных – это требование редакций журналов размещать описываемые структуры в БД перед публикацией. Такой подход реализован в геномике, но отсутствует в гликомике из-за недостаточной стандартизации языков описания структур.

Из-за невозможности автоматической интерпретации публикаций все химические и биологические БД содержат ошибки: привнесенные операторами, перекочевавшие из других БД, присутствующие в публикациях изначально, возникшие из-за несовершенства архитектуры БД и кода программ. По результатам направленного исследования, в Carbbank ошибочны более 30% данных, а покрытие имеет значительные пробелы. Поскольку большинство проектов использует данные Carbbank, эти ошибки проявляются и в них. Некоторые типы ошибок можно выявить (а иногда - исправить) автоматически, и такой контроль ведется в нескольких базах, однако для достижения высокого качества данных необходим ретроспективный экспертный анализ публикаций.

Функциональность БД – это ее способность обрабатывать поисковые запросы разных типов, комбинировать их в разных логических сочетаниях, уточнять их с использованием

данных других типов. В отличие от простых в реализации схем поиска по библиографии, ключевым словам, фрагментам текстов, таксономии и пр., поиск структур, содержащих указанный фрагмент, а также поиск структур или спектров, «похожих» на указанные, – задача, требующая изощренного программирования. В этой связи становится значимой внутренняя архитектура БД, правильность которой критична для достижения разумной скорости обработки структурных запросов. Ключевые положения проектирования углеводной БД включают использование таблицы связности для внутреннего представления структур, максимально возможную индексацию, минимальное количество свободнотекстовых данных и однозначный контролируемый словарь для множества типов данных, в первую очередь – для названий остатков. Попытка вывести словарь мономеров из зоны ответственности конкретных проектов была сделана в рамках базы MonosaccharideDB.

Возможность правильной обработки структурной информации напрямую связана со способом записи углеводных структур. Несовершенство и несовместимость форматов этих записей долгое время являлись камнем преткновения для развития гликоинформатики. Языки записи структур, используемые для внутреннего представления данных и/или для пользовательского интерфейса, оцениваются по однозначности; по способности обрабатывать максимально возможное число структур (в том числе с неуглеводными компонентами и с поддержкой всевозможных «особых случаев»); по поддержке неполных структур на уровне остатков, конфигураций, позиций замещения, топологии и стехиометрии; по машино- и человекочитаемости; по совместимости с существующими форматами. В настоящее время указанными характеристиками в наибольшей степени обладают языки CSDB Linear и GlycoCT. Однако первый не поддерживает некоторые топологии, а второй нечеловекочитаем.

Сложившиеся представления о качественном продукте гликоинформатики подразумевают, что интерфейс пользователя должен быть интуитивно понятен, хорошо документирован и бесплатно доступен научной общественности через Интернет. Понятность касается в том числе форматов ввода и вывода структур, которым пользователю не придется специально учиться. В этом аспекте чрезвычайно плодотворна реализация ввода фрагментов структур с помощью самостоятельных сервисов, позволяющих любой БД пользоваться интерфейсом других БД. Интеграция с другими проектами подразумевает не только общий интерфейс поисковых запросов, но и возможность автоматического обмена данными, в том числе с неуглеводными базами данных (как минимум NCBI Taxonomy и NCBI Pubmed). Первыми проектами, разработавшими протоколы обмена данными об углеводах, были GLYCOSCIENCES и Bacterial CSDB, после чего стандартизация форматов и разработка web-сервисов гликомики значительно ускорились.

Особняком стоит GlycomeDB, которая не предоставляет собственных данных, но интегрируется со множеством других проектов, импортируя их данные и обеспечивая межпроектную работу в едином интерфейсе. Недостатками является отсутствие возможности работы с библиографической информацией, ограниченность структурной информации только углеводными остатками и временной лаг между обновлениями GlycomeDB и баз-источников данных.

В рамках проекта Bacterial CSDB (с 2005 г.) мы попытались спроектировать архитектуру БД и реализовать ее в программном продукте, который был бы лишен основных недостатков других БД гликомики, а также обеспечить поддержку и регулярное обновление данных. В 2012-м году начата разработка аналогичного продукта по углеводам грибов и растений, что является предпоследним шагом на пути к созданию всеобъемлющей современной базы природных углеводов, которая идеологически заменит собой Carbbank.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 12-04-00324. Содержание лекции и копии иллюстративных материалов находятся по адресу: <http://toukach.ru/rus/glyco-db.htm>

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ЛАЗЕРНОМ И ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

Тренихин М.В.

Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 (Россия)

tremv@yandex.ru

В настоящее время одной из актуальных задач в области нанотехнологий является развитие эффективных методов получения углеродных наноматериалов (УНМ) с предсказуемыми и контролируруемыми размерами и свойствами. Для синтеза углеродных наноматериалов используются такие методы, как ионно-лучевая имплантация, химическое осаждение вещества из газовой фазы, дуговой разряд, ионное, электронное и лазерное облучение.

Методы лазерного и электронного облучения углеродных наноматериалов получили широкое использование в виду ряда преимуществ. Такие способы воздействия обеспечивают непосредственную передачу энергии в облучаемый материал, поэтому практически отсутствуют какие-либо источники загрязнения продуктов в данном процессе. Передаваемая энергия может меняться в широком диапазоне, что позволяет обеспечивать контролируемое температурное воздействие на облучаемый материал. В процессе облучения достигаются высокие скорости абляции углерода и формирования УНМ с контролируемой морфологией и структурой графеновых слоёв. Кроме того, необходимо отметить, что таким способам воздействия свойственны процессы быстрого нагрева первичного вещества до температур, характерных для парообразования и частичного испарения углеродного материала, а также, последующие процессы быстрого охлаждения, сопровождающиеся кристаллизацией в графито- и алмазоподобные наноструктуры. Так, например, первые образцы фуллеренов были получены при испарении графита в процессе лазерного облучения [1]. Известно также, что воздействие миллисекундного импульсного лазерного излучения на сажу, в зависимости от условий проведения эксперимента и мощности импульса, приводит к образованию луковичных [2], графитоподобных частиц или наноалмазов [3]. В работах [4, 5] показано, что в зависимости от размеров первичных глобул технического углерода при электронном и лазерном облучении происходит формирование нанокapsул и розоподобных частиц. Импульсное высокоэнергетическое воздействие на суспензии глобул технического углерода в растворе H_2PtCl_6 приводит к формированию наночастиц платины, диспергированных на углеродных розоподобных структурах (рис. 1).

В докладе будет представлен обзор научных работ последнего десятилетия по синтезу УНМ в процессе электронного и лазерного облучения, а также исследованию их структуры и некоторых свойств комплексом физико-химических методов исследования. При этом основной акцент будет сделан на исследования с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, как одного из наиболее информативных методов изучения различного рода структурных трансформаций при получении УНМ.

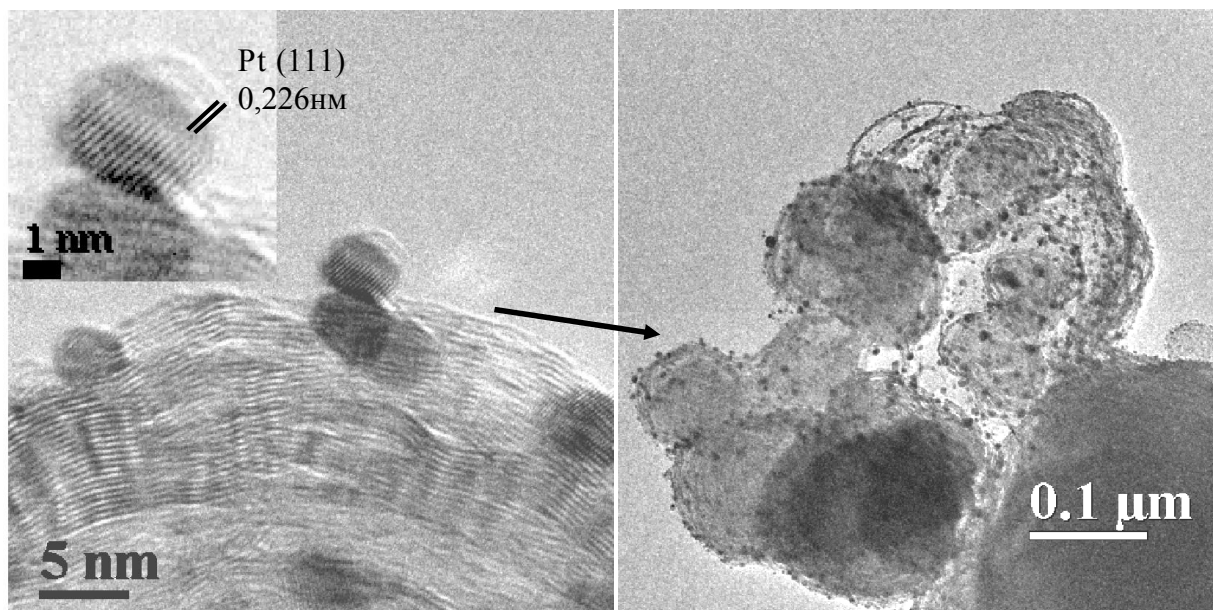


Рис. 1. Наночастицы платины, диспергированные на углеродных розоподобных глобулах

Литература

1. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. Brien et al. *Nature* 1985. 318, 162.
2. T. Seto, A. Inoue, H. Higashi et al. *Carbon* 2014. 70, 224–232.
3. S. Hu et al. *Materials Science and Engineering B*. 2009. 157, 11–14.
4. Ю.Г. Кряжев, Н.Н. Коваль, В.А. Лихолобов и др. *Письма в ЖТФ*. 2012. 38, 7, 1-6.
5. M. V. Trenikhin, Yu. G. Kryazhev, O. V. Protasova et al. *International Multidisciplinary Microscopy Congress*, Chapter 21. (in press).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ

Ю.В. Ларичев, С.А. Полуянов, О.Н. Мартынов

Институт катализа и м. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск,
просп. Лаврентьева, 5
Новосибирский Государственный Университет, 630090 Новосибирск, ул. Пирогова, 2
ООО “Уникат”, 630090 Новосибирск, просп. Лаврентьева, 5
ylarichev@gmail.com

Характерной особенностью тяжелых нефтей является наличие в них асфальтенов, которые можно приблизительно описать набором различных полиароматических углеводородов с алифатическими заместителями, содержащих серу, азот и металлоорганические соединения V, Ni, Fe [1]. Явление самопроизвольной агрегации асфальтенов в нефтях не только затрудняет исследование их структуры и свойств, но и также приводит к серьезным технологическим проблемам: снижению проницаемости нефтеносных пластов, уменьшению производительности нефтяных скважин и трудностям при транспортировке тяжелых нефтей по трубопроводам [2]. Поэтому исследование процессов агрегации асфальтенов в нефтях является важной задачей, имеющей практическое значение. В докладе представлены результаты исследования процессов агрегации асфальтенов методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Растворы асфальтенов были изучены в широком интервале концентраций (0.2-20%) для установления форм-фактора образующихся агрегатов. Обсуждается применимость различных моделей (полидисперсные эллипсоиды, фрактальные агрегаты) для описания малоугловых данных. Для исследования механизмов действия депрессорных присадок на асфальтеновые агрегаты было проведено скрининговое исследование (более 40 различных веществ) влияния природы добавки на агрегативную устойчивость комплексов в модельном толуольном растворе. Были обнаружены как агрегационные, так и дезагрегационные эффекты на комплексы асфальтенов в растворе. В работе обсуждаются причины различного агрегационного влияния добавок и поиск закономерностей типа “структура добавки – агрегационный эффект”.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 64 фонда «Сколково» и компании British Petroleum.

Литература

1. J.Ancheyta, M.S. Rana, E. Furimsky, Hydroprocessing of heavy petroleum feeds: tutorial: Catalysis Today 109 (2005) pp.3-15.
2. Ю.В. Шамрай, В.И. Гусев, В.А. Покровский и др., Предотвращение отложения парафина и асфальто-смолистых веществ в добыче нефти на месторождениях с различными геолого-физическими условиями. М. 1987, 58.

ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ ОМСКОГО РЕГИОНАЛЬНОГО ЦКП СО РАН В РЕШЕНИИ ПРИОРИТЕТНЫХ НАУЧНЫХ ЗАДАЧ

Дроздов В.А.

^аОНЦ СО РАН, г. Омск

^бИППУ СО РАН, г. Омск

Омский региональный центр коллективного пользования уникальным научным оборудованием СО РАН (ОмЦКП СО РАН) является междисциплинарным и его аналитические и исследовательские возможности определяются использованием различных методов исследования состава, структуры, реакционной способности веществ и функциональных материалов нового поколения. При выполнении работ кроме стандартных методик применяются оригинальные, позволяющие значительно расширить возможности имеющихся научных приборов и установок.

В лекции представлены результаты отдельных исследований, проводимых в подразделениях Омского научного центра СО РАН, институтах СО РАН (РАН) и вузах г. Омска, с использованием приборной базы ОмЦКП СО РАН для решения ряда многопрофильных задач по следующим приоритетным научным направлениям и критическим технологиям:

1. Индустрия наносистем. Получение, обработка и диагностика функциональных наноматериалов, в т. ч. на основе углерода.
2. Исследование, разработка и создание новых поколений систем, приборов, устройств и их компонентов на базе технологий нано- и микросенсорной техники.
3. Рациональное природопользование. Углубленная каталитическая переработка газового и нетрадиционного углеродсодержащего сырья с целью получения продуктов основного химического синтеза, нефтехимии и компонентов топлив.
4. Энергоэффективность и энергосбережение. Электрохимические накопители и преобразователи энергии в распределенной и возобновляемой энергетике.
5. Исследование, разработка и создание гибридных, биокomпозитных и медицинских материалов, структур и систем с заданными свойствами и функциями.

Следует отметить, что решение приоритетных научных задач, сформированных по результатам прогноза научно-технологического развития на период до 2030 года, требует существенного повышения эффективности деятельности всех функционирующих центров коллективного пользования уникальным научным оборудованием различного профиля, число которых в настоящее время составляет порядка 300.

РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКС-НОСИТЕЛЬ В ФОРМИРОВАНИИ ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ НА ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

О.Б. Бельская

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук,
Нефтезаводская, 54, 644040, Омск
Омский государственный технический университет, пр. Мира, 11, 644050, Омск
E-mail: obelska@ihcp.ru

При синтезе нанесенных металлических катализаторов стадия взаимодействия предшественника активного компонента с носителем является одной из наиболее важных в многостадийной схеме и может быть определяющей в формировании свойств активных центров катализатора [1-3]. При этом механизм взаимодействия определяется химическим составом предшественника и поверхности носителя.

В работе представлены данные об исследовании процессов закрепления хлоридных комплексов платины на оксиде алюминия и алюмомагниевого носителя. Представлены подходы, позволяющие влиять на прочность взаимодействия металлокомплекс-носитель и тем самым регулировать дисперсное и электронное состояние нанесенной платины. Уделено внимание не только роли химического состава предшественника активного компонента, но и составу адсорбционных центров поверхности оксидных носителей.

В рамках алюмоплатиновой системы показана роль гидролизированных форм хлоридных комплексов Pt(IV), а также соотношения поверхностных групп носителя разной природы на механизм и прочность закрепления предшественника, условия восстановления платины и ее свойства в ряде реакций превращения углеводородов. Рассмотрены подходы к модифицированию адсорбционных свойств поверхности оксида алюминия без изменения химического состава носителя.

При исследовании взаимодействия анионных комплексов платины со слоистыми двойными гидроксидами, являющимися предшественниками соответствующих смешанных оксидов, установлено влияние строения хлоридных комплексов Pt(II) и Pt(IV), а также состава и структуры носителя на механизм закрепления металлокомплексов. Показана роль ионообменных и основных свойств слоистого носителя на локализацию платиновых комплексов и свойства нанесенной платины в реакциях дегидрирования алканов. Рассмотрена возможность модифицирования свойств платиновых центров посредством введения катионов переходных металлов в структуру носителя.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы грантов Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых и ведущих научных школ Российской Федерации (проект НШ- 3631.2014.3).

Литература

1. K.P. de Jong, Synthesis of Solid Catalysts, WILEY-VCH, Weinheim, 2009.
2. G. Mul, J.A. Moulijn, in: J.A. Anderson, M.F. Garcia (Eds.), Supported Metals in Catalysis, Imperial Press College, 2005, pp. 1–31.
3. P. Maki-Arvela, D. Yu. Murzin. Applied Catalysis A: General 451, 2013, 251– 281.

ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ БЕНЗАЛЬДЕГИДА И ФУРФУРОЛА НА КАТАЛИЗАТОРАХ Pd/C И Ru/C. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ И НАНЕСЕННОГО МЕТАЛЛА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Мироненко Р.М., Бельская О.Б., Лавренов А.В., Лихолобов В.А

ИППУ СО РАН, Россия, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

Процессы каталитического гидрирования широко используются как в лабораторной, так и промышленной практике для восстановления функциональных групп в органических соединениях. Селективное гидрирование карбонильных соединений в присутствии нанесенных металлических катализаторов является одним из способов получения спиртов [1]. Среди предложенных катализаторов композиции на основе благородных металлов обладают рядом преимуществ, демонстрируя высокую активность в мягких условиях проведения процесса, а также сохраняя свои свойства при многократном использовании. Для достижения необходимой активности и селективности катализатора принципиальное значение имеют природа металлического компонента и его состояние. Так, известно [2, 3], что реакции гидрирования различных альдегидов являются структурно-чувствительными, активность катализатора зависит от размера частиц нанесенного металла. Не менее важен выбор носителя, поскольку его природа влияет на состояние нанесенного металла, характер адсорбции реагентов, процессы массопереноса. В настоящей работе исследовано влияние природы углеродного носителя и нанесенного металла на активность катализаторов Pd/C и Ru/C в жидкофазном гидрировании бензальдегида и фурфурола.

В качестве носителей были использованы углеродные материалы, различающиеся морфологией: углеродные нанотрубки (УНТ) и технический углерод (ТУ), представляющий собой агрегированные глобулярные частицы. Катализаторы были приготовлены пропиткой углеродных носителей водными растворами хлоридных комплексов рутения или палладия по влагоемкости (рутениевые катализаторы) или в избытке раствора (палладиевые катализаторы). Содержание металла в катализаторах составляло 0.3, 1.0 и 1.5 мас. %. Полученные образцы были исследованы методом термопрограммируемого восстановления, дисперсность нанесенного металла определена методом импульсной хемосорбции молекул CO или O₂. Гидрирование бензальдегида в присутствии полученных катализаторов осуществляли в автоклаве в среде этанола при температурах 40 и 60 °С и давлении водорода 0.5 МПа. Состав продуктов реакции определяли каждый час методом газо-жидкостной хроматографии. Гидрирование фурфурола проводили в водном растворе при температурах 50 и 90 °С и давлениях водорода 0.5 и 2.0 МПа. В данном случае реакцию контролировали, измеряя объем поглощенного водорода, а состав жидкой фазы определяли после завершения реакции и охлаждения.

Гидрирование бензальдегида. При исследовании катализаторов Pd/C и Ru/C было установлено, что природа углеродных носителей влияет на формирование металлических центров и их каталитические свойства в гидрировании бензальдегида. Среди палладиевых катализаторов образец 1 % Pd/УНТ продемонстрировал наибольшую селективность в образовании бензилового спирта (98 мас. %) при полной конверсии бензальдегида (температура 40 °С и давление 0.5 МПа). В образцах, содержащих 0.3 % Pd, количества активных центров недостаточно для осуществления реакции с высокой конверсией. В этом случае преобладают продукты взаимодействия

бензальдегида и растворителя (бензилэтиловый эфир, диэтилацеталь бензальдегида), образующиеся с участием кислотных центров носителя. Увеличение содержания Pd в катализаторах и температуры реакции приводит к росту выхода толуола как продукта гидродеоксигенации. Так, в присутствии катализатора 1.5 % Pd/TU при температуре 60 °C спустя 1 ч после начала эксперимента наблюдалось полное превращение бензальдегида, а мольная доля толуола среди продуктов достигла 0.92.

Рутениевые образцы оказались менее активными в изучаемой реакции по сравнению с палладиевыми катализаторами (при одинаковых условиях реакции), и полного превращения бензальдегида не наблюдалось через 5 ч после начала эксперимента (конверсия до 78 мас. %). При этом гидрирование в присутствии катализаторов Ru/C происходит с образованием преимущественно бензилового спирта, а процессы гидродеоксигенации в толуол полностью подавлены независимо от условий реакции. Наиболее активными в образовании бензилового спирта являются катализаторы на основе УНТ. Так, расчет значений начальной активности (количество бензальдегида, превращенного в бензиловый спирт на металлических центрах в течение 1 ч после начала реакции) показал, что катализатор 1.5 % Ru/УНТ более чем в 2 раза активнее в образовании бензилового спирта по сравнению с 1.5 % Ru/TU. Различия в гидрирующей активности образцов Ru/УНТ и Ru/TU могут быть обусловлены влиянием носителя на дисперсное состояние нанесенного металла, поскольку восстановление предшественника в составе Ru/TU привело к формированию частиц Ru с большей дисперсностью ($D = 61\%$) по сравнению с Ru/УНТ ($D = 37\%$).

Гидрирование фурфурола. При исследовании палладиевых катализаторов в реакции гидрирования фурфурола образец 1.5 % Pd/TU продемонстрировал высокую селективность в образовании фурфурилового спирта (99 мас. %) при степени превращения фурфурола 35 мас. % (температура 50 °C, давление 0.5 МПа). В тех же условиях образец 1.5 % Pd/УНТ, хотя и имел доступную для реактантов поверхность, сопоставимую с образцом 1.5 % Pd/TU, оказался неактивным в гидрировании фурфурола. Однако при повышении температуры до 90 °C (давление 0.5 МПа) после непродолжительного индукционного периода происходило заметное поглощение водорода и селективное образование фурфурилового спирта. В присутствии рутениевых образцов превращения фурфурола не наблюдалось, причем независимо от природы использованного носителя.

При использовании катализатора 1.5 % Pd/TU повышение температуры до 90 °C (давление 0.5 МПа) приводит к возрастанию скорости гидрирования фурфурола и степени его превращения. При этом селективность образования фурфурилового спирта существенно не меняется. Увеличение давления водорода до 2.0 МПа при неизменной температуре (50 °C) позволяет увеличить конверсию фурфурола до 62 мас. %. В этом случае селективность образования фурфурилового спирта остается на высоком уровне (96 мас. %), среди продуктов возрастает доля тетрагидрофурфурилового спирта.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-03-00153а).

Литература

1. S. Nishimura. Handbook of heterogeneous catalytic hydrogenation for organic synthesis. New York: John Wiley & Sons, 2001.
2. F. Pinna, F. Menegazzo, M. Signoretto, P. Canton, G. Fagherazzi, N. Pernicone, Appl. Catal. A. General, 2001, 219, 195.
3. V.V. Pushkarev, N. Musselwhite, K. An, S. Alayoglu, G.A. Somorjai, Nano Lett., 2012, 12, 5196.

ОКИСЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

Таран Оксана Павловна

^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьев а, 5, 630090, г.Новосибирск

^bНовосибирский государственный технический университет, пр. К.Маркса, 630073, г.Новосибирск

Экологическая проблема очистки промышленных сточных вод приобретает в настоящее время все большую остроту во всем мире. В реки России сбрасывается около 2,6 млрд. м³/год неочищенной воды. Значительный объем сточных вод промышленных предприятий (до 50%) поступает на очистные сооружения коммунального хозяйства, не рассчитанные на очистку промышленных стоков. Сточные воды предприятий химической и нефтехимической промышленности содержат большой набор трудноокисляемых токсичных органических соединений (текстильные красители, азотсодержащие вещества, производные фенола и др). Для обезвреживания таких стоков в промышленно развитых зарубежных странах широко используют окислительные технологии. Выбор конкретного метода в каждом случае осуществляется в зависимости от концентрации и объема стоков (рис. 1).

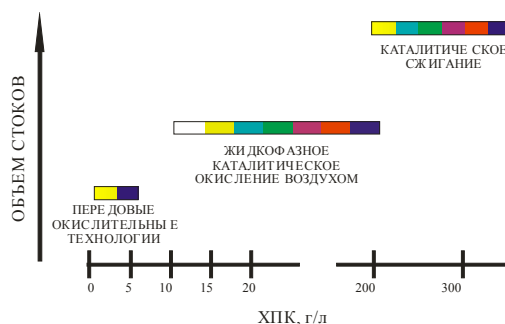


Рис. 1. Применение каталитических технологий обезвреживания сточных вод в зависимости от концентрации и объема стоков [1].

Применение катализаторов в указанных процессах позволяет многократно повысить эффективность окислительной деструкции и значительно снизить температуру, а, следовательно, затраты на изготовление и эксплуатацию оборудования. В Российской Федерации технологии для обезвреживания сточных вод с помощью методов первой и второй групп не применяются, поэтому исследования, направленные на создание таких технологий и катализаторов для них, весьма важны.

Для аэробного окисления предложен ряд каталитических систем на основе переходных металлов (Ru, Pt, Pd, Fe, Cu, Mn) на стабильных в водной среде углеродных и оксидных носителях [2]. Катализаторы, содержащие Fe, Cu, Mn в качестве активных компонентов на оксидных и углеродных носителях, применяются для пероксидного окисления [3]. Тем не менее, остаются проблемы, связанные с использованием указанных катализаторов в промышленности: 1) низкая стабильность в агрессивной водной среде, особенно для катализаторов, содержащих неблагородные металлы; 2) высокая стоимость для катализаторов платиновой группы. С целью решения указанных

проблем нами проведены исследования каталитических свойств и стабильности: 1) углеродных катализаторов различной морфологии в аэробном и пероксидном окислении модельных органических субстратов [4,5]; 2) катализаторов (Ru/C) на основе O- и N-содержащих углеродных носителей в аэробном окислении фенола [6,7]; 3) перовскитоподобных оксидов переходных металлов (Cu, Fe, Co, Mn, Ni) в окислении фенола кислородом воздуха и пероксидом водорода [8]; 4) Cu- и Fe-содержащих цеолитов в пероксидном окислении модельных органических субстратов [9].

Проведенное исследование катализаторов на основе углеродных материалов, содержащих низкие концентрации примесей переходных металлов, в реакциях пероксидного и аэробного окисления в следующие закономерности. Все углеродные материалы, независимо от электронной структуры и морфологии, а также от концентрации O- и N-содержащих групп малоактивны. Графитоподобные материалы существенно ускоряют пероксидное окисление, катализируемое аква-ионами Fe(III). Использование в качестве носителя для катализаторов Ru/C волокнистого углерода, допированного азотом, не вызывающее изменения размеров и/или электронного состояния нанесенных частиц рутения, позволяет повысить не только активность, но и стабильность катализаторов к зауглероживанию поверхности.

Испытания катализаторов LaFeO_3 и LaCuO_3 в процессах аэробного и пероксидного окисления фенола обнаружили их высокую активность. Тесты на вымывание показали: заметный вклад в суммарную каталитическую активность в аэробном окислении смывшихся в раствор ионов активных металлов; преимущественно гетерогенный механизм для пероксидного окисления. Циклические испытания катализаторов показали увеличение каталитической активности во втором цикле, происходящее, по результатам изучения состояния катализаторов после реакции методом РФЭС, за счет гидроксирования поверхности с образованием активных центров. Деактивация (для аэробного окисления) обусловлена как зауглероживанием катализатора (для Fe), так и вымыванием активного компонента (для Cu).

Систематические исследования каталитической активности Cu- и Fe-содержащих цеолитов в процессах пероксидного окисления модельных органических соединений показали, что наиболее активными являются Cu-замещенные цеолиты со структурой ZSM-5, атомным соотношением Si/Al 30 и содержанием меди до 1.5%. Многоцикловые испытания продемонстрировали приемлемую стабильность катализаторов, следовательно, перспективность практического использования. Преимущественно гетерогенный механизм реакции доказан проведением тестов на выщелачивание активного компонента. Изучение электронного состояния ионов меди в исходных и использованных катализаторах методами ЭСДО и ЭПР позволило предположить, что высокую эффективность и стабильность катализаторов Cu-ZSM-5-30 обеспечивают наноструктурированные оксидные кластеры меди, локализованные в каналах цеолита в исходном катализаторе и/или формирующиеся в ходе реакции.

В заключение доклада будут даны оценки перспективности распространения в России каталитических окислительных технологий очистки сточных вод.

Литература

1. R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catal. Today*. 1999, 53, 51–59.
2. Kim K.-H., Ihm S.-K. *J. Hazard. Mater.* 2011, 186, 16-34.
3. E.V. Rokhina, J. Virkutyte, *Critical Reviews Environmental Science Technology*, 2010, 41, 125.
4. O. Taran, E. Polyanskaya, O. Ogorodnikova, et. al. *Appl. Catal. A: Gen.* 2010, 387, 55-66.
5. О.П. Таран, С. Descorme, Е.М. Полянская и др. *Катал из в промышленности*, 2013, 13, 40.
6. О.П. Таран, Е.М. Полянская, О.Л. Огородникова и др. *Кат ализ в промыш.*, 2011, 11, 50-59.
7. Ayusheev A.B., Taran O.P., Seryak I.A. et. al. *Appl. Catal. B: Environ.* 2014, 146, 177-185.
8. Таран О.П., Аюшеев А.Б., Огородникова О.Л. и др. *Журнал СФУ*, 2013, 6, 266-285.
9. Taran O.P., Yashnik S.A., Ayusheev A.B. et. al. *Appl. Catal. B: Environ.* 2013, 140–141, 506.

ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ
ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ АДСОРБЦИИ МОЛЕКУЛ И ИХ РЕАКЦИЙ НА
ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Шор Е.А.,^{а,б} Шор А.М.,^а Наслузов В.А.^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии и химической технологии СО РАН, 660036,
Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

^б ФГАОУ ВПО Сибирский Федеральный университет,
660041, Красноярск, пр. Свободный, 79

Элементарные процессы, происходящие на поверхности твердых тел, представляют интерес во многих областях химии и смежных с ней наук: в катализе, электрохимии, геохимии, металлургии. Наряду с экспериментальными методами, важную, и часто недоступную для опытного измерения, информацию о структуре, характеристиках и превращениях поверхностных комплексов можно получить путем моделирования с применением методов квантовой химии.

В настоящее время при моделировании твердых тел используют два подхода – периодический, учитывающий периодичность решетки кристалла, и кластерный, концентрирующийся на описании локального окружения активного центра и представляющий кристалл в виде конечного фрагмента (кластера). Первый подход, получивший очень широкое распространение и ставший в настоящее время стандартом при расчетах твердых тел, имеет ограничения при моделировании заряженных систем, а также требует больших затрат машинного времени при расчетах высокодиспергированных центров/дефектов. Второй подход лишен указанных недостатков, однако, применение его ограничено либо из-за отсутствия вкладов от всей кристаллической решетки на активный центр (модель изолированного кластера), либо из-за сложности моделирования и параметризации таких взаимодействий (модель внедренного кластера).

Наряду с обзором современных методов моделирования твердых тел, центральное место в докладе будет уделено описанию оригинальной схемы гибридных квантово-химических/молекулярно-механических расчетов (КМ/ММ) [1], относящейся ко второму подходу, разработанной авторами доклада совместно с коллегами из Мюнхенского технического университета. Данный подход, названный ЕРЕ (эластичная и поляризуемая среда - Elastic Polarizable Environment), апробирован при расчетах систем, включающих атомы и кластеры переходных металлов, как на ионных носителях (MgO , Al_2O_3), так и на ковалентных (SiO_2 , цеолиты). Два варианта схемы отличаются способом обработки граничной области между квантово-механическим кластером и молекулярно-механическим окружением. В случае ионных систем используются граничные атомы, представляющие собой безбазисные заряженные центры с остовным псевдопотенциалом. В случае ковалентных систем кластер ограничивают моновалентными псевдопотенциальными атомами с базисом. При моделировании ионных систем в молекулярно-механической области используются заряды соответствующие формальным степеням окисления атомов. ЕРЕ схема для расчета ковалентных систем основана на использовании зарядов, воспроизводящих электростатическое поле реперных квантово-химических расчетов. Граничные псевдоатомы в обоих вариантах ЕРЕ метода подобраны таким образом, чтобы описывать свойства реальных атомов, которые они замещают. Это позволяет свести к

минимуму искажения, неизбежно возникающие при разрыве межатомных связей, как результат внедрения квантово-механического кластера в молекулярно-механическое окружение. Активная область (кластер) рассчитывается в рамках высокоточного метода функционала плотности.

Эффективность метода будет продемонстрирована на примере прикладных расчетов молекул, комплексов [2] и кластеров благородных металлов [3,4], закрепленных на поверхностях оксидов (Рис. 1,2).

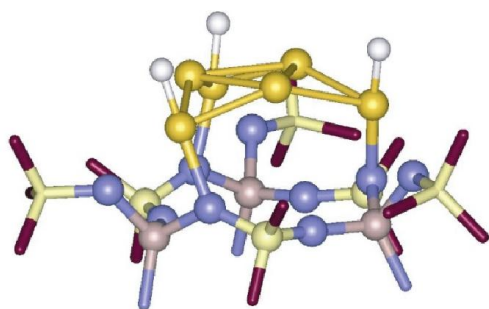


Рис. 1. Кластер золота Au_6H_3 , адсорбированный на поверхности цеолита

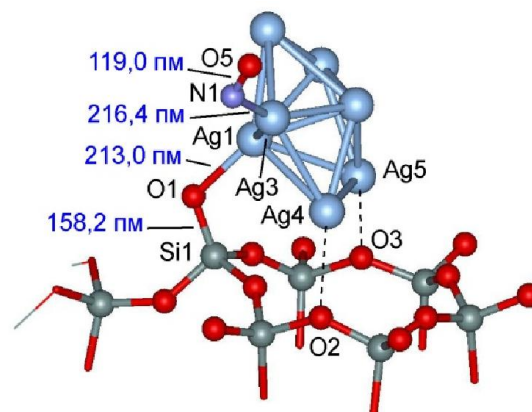


Рис. 2. Адсорбция молекулы NO на кластере Ag_7 , закрепленном на поверхности оксида кремния

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов №37 и №45 Программы фундаментальных исследований Президиума РАН №24 “Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов”.

Литература

1. V.A. Nasluzov, E.A. Ivanova-Shor, A.M. Shor, I.V. Yudanov, N. Rösch, *Kinetics and Catalysis* 2010, 51, 832.
2. H.A. Aleksandrov, E.A. Ivanova Shor, A.M. Shor, V.A. Nasluzov, G.N. Vayssilov, N. Rösch, *Soft Materials*, 2012, 10, 216.
3. G.N. Vayssilov, G.P. Petrova, E.A.I. Shor, V.A. Nasluzov, A.M. Shor, P.S. Petkov, N. Rösch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 5879.
4. A.M. Shor, E.A. Ivanova-Shor, S.S. Laletina, V.A. Nasluzov, N. Rösch, *Surf. Sci.* 2010, 604, 1705.

РЕШЕ ТОЧНЫЕ МОДЕЛИ АДсорбЦИИ СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ С НАПРАВЛЕННЫМИ И КОРОТКОДЕЙСТВУЮЩИМИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯМИ

Горбунов В.А.^а, Акименко С.С.^а, Мышлявцев А.В.^{а,б}, Мышлявцева М.Д.^а, Фефелов В.Ф.^а

^аФГБОУ ВПО «ОмГТУ», 644050, г. Омск, пр. Мира д.11

^бИППУ СО РАН, г. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54

В настоящее время большое внимание уделяется экспериментальному и теоретическому исследованию адсорбции сложных (с точки зрения формы и химической структуры) органических молекул на однородной и неоднородной поверхности твердого тела [1-10]. В основном, это связано с тем, что процесс адсорбции сложных органических молекул на поверхности твердого тела и последующие формирование органического адсорбционного монослоя является одной из ключевых стадий многих гетерогенно каталитических процессов и первой стадией роста функциональных органических плёнок на поверхности металлов и полупроводников. В связи с этим, изучение механизмов адсорбции сложных органических молекул и процессов самосборки соответствующих адсорбционных монослоев, выявление факторов, определяющих возникновение порядка в этих системах, представляет большой интерес как с практической точки зрения (молекулярная электроника, создание химических и биологических сенсоров, органических светодиодов, высокоселективных гетерогенных катализаторов), так и с точки зрения фундаментальной науки о фазовых переходах.

На сегодняшний день, большинство теоретических работ, посвященных исследованию поведения различных органических молекул на поверхности металлов и полупроводников, выполнены с помощью квантово-химических методов, которые не позволяют описать поведение всего межфазового слоя, состоящего из множества молекул по причине нехватки вычислительных мощностей. Современные квантово-химические исследования ограничены рассмотрением нескольких молекул на поверхности небольших металлических и полупроводниковых кластеров. С другой стороны, метод молекулярной динамики, несмотря на многие свои преимущества, имеет один серьезный недостаток – методом молекулярной динамики можно рассчитать эволюцию системы многих частиц на промежутке времени порядка нескольких наносекунд, а многие интересные явления, в частности процессы самосборки и фазовые переходы в адсорбционном слое, имеют гораздо больший временной масштаб. Наиболее адекватным для изучения фазового поведения адсорбционных систем этого типа является подход, основанный на использовании модели решеточного газа в совокупности с методами имитационного моделирования [5-10].

Доклад посвящен современным решеточным моделям адсорбции сложных органических молекул, которые учитывают химическую структуру молекулы адсорбата и направленный характер взаимодействий между различными функциональными группами [5-10]. Указанные факторы: 1) определяющим образом влияют на процесс самосборки органического монослоя и приводят к огромному разнообразию упорядоченных структур образующихся в адсорбционном слое при варьировании внешних параметров, таких как температура, давление, концентрация или электродный потенциал, в случае адсорбции из раствора электролита; 2) существенно влияют на кинетику гетерогенно-каталитических реакций с участием сложных органических

молекул. В докладе дается обзор наиболее удачных и содержательных решеточных моделей указанного типа [5-10]. На примере исследования простейших моделей [8-10] будет показано влияние парных направленных взаимодействий и симметрии расположения функциональных групп в молекуле адсорбата на фазовое поведение равновесного адсорбционного монослоя, а также установлены факторы, определяющие возникновение порядка в этих системах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Гос. контракт № 16.740.11.0762, №14.132.21.1706 и проект №2014/148 в рамках базовой части государственного задания).

Литература

1. O. Ivasenko, D.F. Perepichka, Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 191.
2. H. Liang, Y. He, Y. Ye, X. Xu, F. Cheng, W. Sun, et al., Coord. Chem. Rev. 2009, 253, 2959.
3. L. Bartels, Nature Chem. 2010, 2, 87.
4. R. Gutzler, T. Sirtl, J.F. Dienstmaier et al. J. Am. Chem. Soc. 2010, 132, 5084.
5. F. Silly, U.K. Weber, A.Q. Shaw, et al, Phys. Rev. B 2008, 77, 201408.
6. U.K. Weber, V.M. Burlakov, L.M.A. Perdigao, Phys. Rev. Lett. 2008, 100, 156101.
7. Y. Wang, M. Lingenfelder, S. Fabris, et al, J. Phys.Chem. C 2013, 117, 3440.
8. T. Misiunas, E.E. Tornau, J. Phys.Chem. B 2012, 116, 2472.
9. A. Ibenskas, E.E. Tornau, Phys. Rev. E 2012, 86, 051118.
10. V.A. Gorbunov, S.S. Akimenko, A.V. Myshlyavtsev, V.F. Fefelov, M.D. Myshlyavtseva, Adsorption 2013, 19, 571.

ПРИРОДА АКТИВАЦИИ И ДЕЗАКТИВАЦИИ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И СО

^aМатвеев Андрей Викторович, ^{a,б}Каичев Василий Васильевич

^aИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

^бНовосибирский государственный университет, г. Новосибирск

В связи с постоянным ростом объемов промышленного производства, сопряженного с увеличением выработки энергии, а также непрерывного увеличения количества автомобилей во всем мире, проблема очистки выхлопных газов мобильных и стационарных источников становится все более актуальной. Учитывая, что в процессе нейтрализации выхлопных газов мобильных и стационарных источников в большинстве случаев необходимо дожигать СО и углеводороды, то одной из фундаментальных проблем катализа, на решение которой направлена данная работа, является разработка эффективных катализаторов полного окисления углекислого газа и углеводородов. Благодаря низкой рыночной стоимости и высокой каталитической активности в настоящее время предпринимаются усилия к созданию эффективных катализаторов полного окисления СО и углеводородов на основе палладия. Кроме того, высокая концентрация кислорода в выхлопных газах при определенных условиях может приводить к окислению платины, вызывающему заметное падение активности катализатора. В то же время, в соответствии с литературными данными, палладий как в металлическом, так и в окисленном состоянии обладает достаточно высокой активностью в реакциях окисления СО и углеводородов.

Фундаментальной задачей, решению которой посвящена данная работа, является выявление основных закономерностей активации и дезактивации модельных палладиевых катализаторов нейтрализации выхлопных газов мобильных и стационарных источников (метана, пропана, пропилена, ацетона и этанола), в том числе в присутствии паров воды.

Исследования проведены с применением широкого набора физико-химических методов исследования поверхности, в том числе в режиме *in situ* с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и масс-спектрометрии.

Обнаружено, что в реакциях окисления предельных углеводородов (метан и пропан) на различных типах катализаторов активным компонентом катализатора является объемный оксид палладия PdO, образование которого является необходимым условием для активации катализатора, Рис. 1.

В окислении непредельных и кислород-содержащих углеводородов (пропилен, этанол, ацетон) активным состоянием поверхности является металл, образование значительного количества поверхностного оксида приводит к дезактивации палладия. Объемный оксид палладия не зафиксирован.

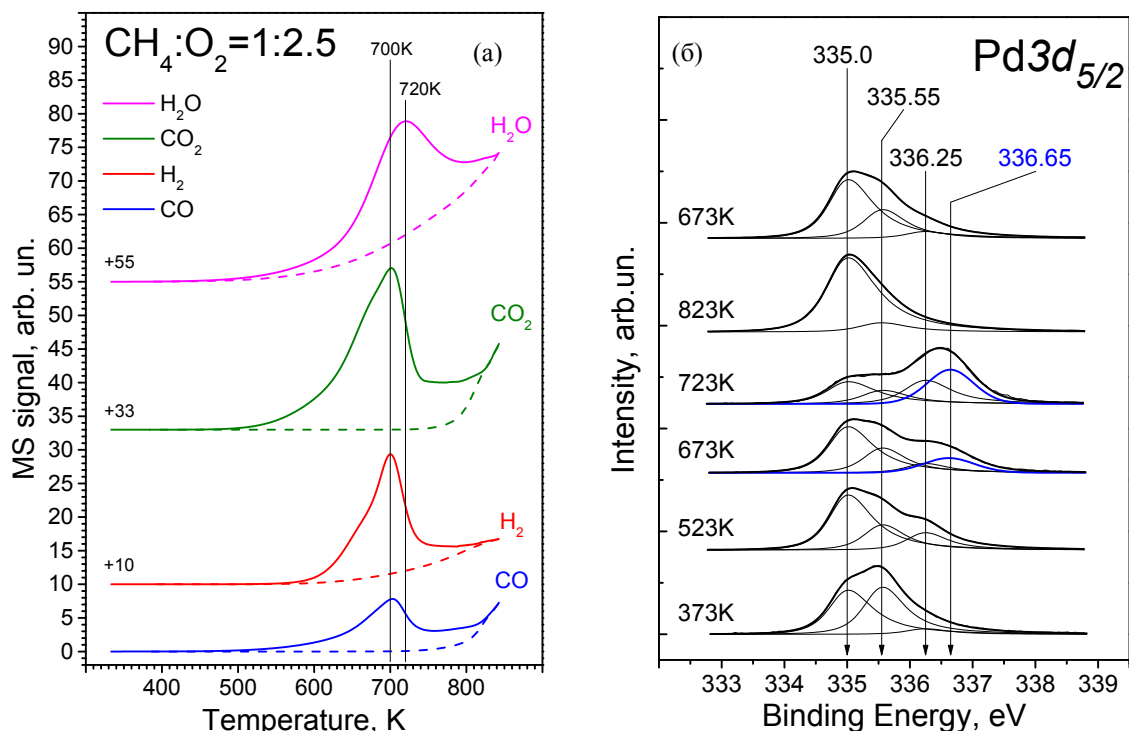


Рис. 1. ТПР спектры (а) и спектры $\text{Pd}3d_{5/2}$ (б), полученные в ходе окисления метана на $\text{Pd}(111)$ 0.3 мбар $p(\text{O}_2)/p(\text{CH}_4) = 2.5$. Сплошная линия соответствует нагреванию, пунктирная – охлаждению.

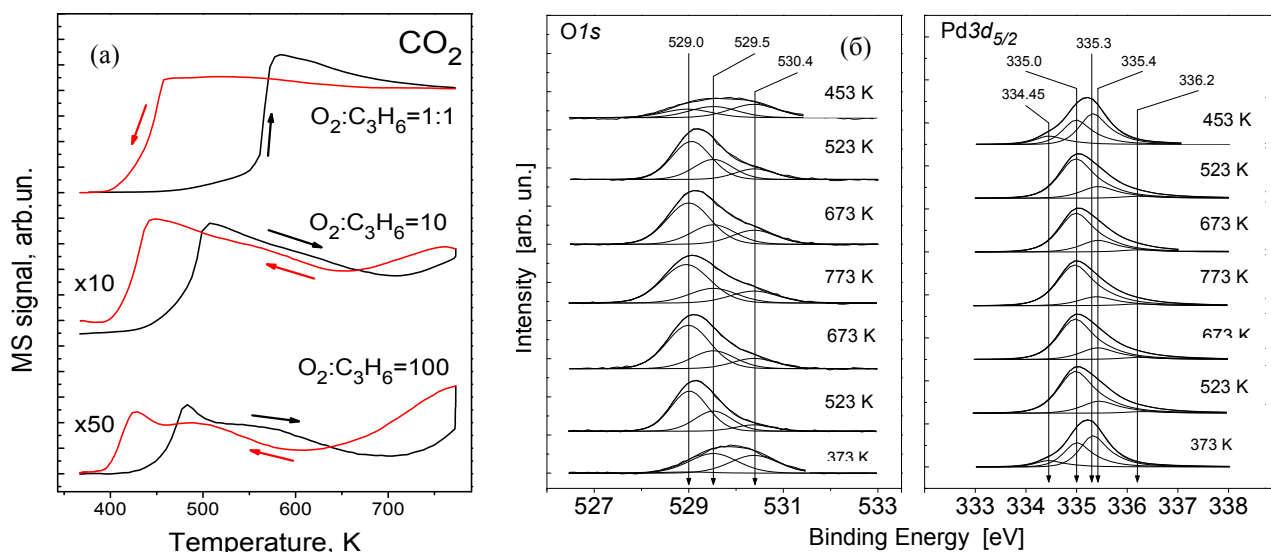


Рис. 2. Данные ТПР (а) и спектры $\text{O}1s$ и $\text{Pd}3d_{5/2}$ (б), полученные в ходе окисления пропилена на $\text{Pd}(551)$. Спектры $\text{O}1s$ и $\text{Pd}3d_{5/2}$ приведены для случая парциального давления пропилена в смеси 5×10^{-4} мбар, кислорода 5×10^{-3} мбар, $p(\text{O}_2)/p(\text{C}_3\text{H}_6) = 10$.

Проведение *in situ* исследований в рамках проекта позволило впервые получить прямые данные о причинах дезактивации палладиевых катализаторов в реакциях окисления углеводородов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00766-а.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА

Булучевский Е.А.

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

На сегодняшний день пропилен является одним из самых востребованных видов сырья для нефтехимического синтеза, поэтому наряду с традиционными способами его получения, такими как пиролиз бензиновых фракций, или глубокий каталитический крекинг вакуумных дистиллятов, в качестве источников пропилена всерьез рассматриваются методы его получения из других легких алкенов, основанные на реакциях метатезиса. В числе таких алкенов особое место занимает этилен, что обусловлено возможностью синтеза этого соединения из ненефтяного сырья – по технологиям пиролиза этана, или дегидратации этанола, полученного биотехнологическими методами.

В настоящее время известны методы получения пропилена из этилена в одну стадию. Все они основаны на последовательном осуществлении на одном полифункциональном катализаторе реакций димеризации этилена, изомеризации образующегося бутена-1 в бутены-2 и метатезиса бутенов-2 с этиленом. В качестве катализаторов таких процессов в литературе рассмотрены системы NiO-Re₂O₇/Al₂O₃ [1], механическая смесь Co/SiO₂ и MoO_x/SiO₂ [2], а также катализаторы на основе мезопористых молекулярных сит типа MCM, модифицированных введением катионов никеля [3], и материалов типа SAPO [4].

В данной работе в качестве катализаторов одностадийного синтеза пропилена из этилена исследованы системы на основе пар NiO-Re₂O₇ и PdO-Re₂O₇, нанесенных на кислотные подложки – В₂O₃-Al₂O₃ и SO₄²⁻/ZrO₂. В проточном интегральном реакторе исследована кинетика процесса синтеза пропилена из этилена и предложена его кинетическая модель.

Показано, что выход пропилена на данных системах определяется скоростью протекания реакции димеризации этилена, а стадии позиционной изомеризации бутена-1 и метатезиса бутенов-2 с этиленом являются термодинамически контролируемыми. При этом палладий обладает более высокой активностью в реакции олигомеризации этилена по сравнению с никелем, а оптимальным носителем для полифункционального катализатора является сульфатированный диоксид циркония. Показана возможность получения пропилена с выходом до 40 мас. %, что делает данную систему перспективной для промышленного использования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-12258 офи_м).

Литература

1. Li Lu, Palcheva R. D., Jens K.-J. // Top. Catal. 2013. In press...
2. Suzuki T. // React.Kinet.Catal.Lett. Vol. 90, No. 1, 61–68 (2007)
3. K. Ikeda et al. / Catalysis Communications 9 (2008) 106–110.
4. H. Oikawa et al. // Applied Catalysis A: General 312 (2006) 181–185.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЯ БИОТОПЛИВА В СИНТЕЗ-ГАЗ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ КИНЕТИЧЕСКИХ РЕЛАКСАЦИЙ

Симонов М.Н.^{а,б}, Мезенцева Н.В.^{а,б}, Садовская Е.М.^{а,б}, Музыкантов В.С.^а, Бобин А.С.^а,
Садыков В.А.^{а,б}

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

^б Новосибирский национальный исследовательский государственный университет,
ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск, 630090

В настоящее время в связи с растущими потребностями в энергии, ужесточением экологических норм и истощением природных ресурсов повышенный интерес представляют исследования по использованию альтернативных источников энергии и возобновляемого сырья. Биотопливо, получаемое путём переработки биомассы, может быть легко использовано не только в существующих двигателях внутреннего сгорания в качестве моторного топлива, но и как сырьё для получения водорода для питания топливных элементов или синтез-газа для получения ценных продуктов химической промышленности. Такие виды биотоплива как этанол и глицерин представляются наиболее перспективным сырьём для получения синтез-газа. Так, в последнее десятилетие ежегодное производство биоэтанола составляло около 90% от мирового рынка биотоплива и уже к 2011 году достигло 84,5 млрд л [1]. Одной из важнейших задач в области катализа и водородной энергетики является создание катализаторов, позволяющих эффективно и без зауглероживания конвертировать этанол в синтез-газ и водород. Однако, для создания эффективных катализаторов необходима информация о природе активных центров катализатора и установление путей превращения реагентов и интермедиатов, т.е. выявление детального механизма реакции. В настоящей работе представлены основные результаты релаксационных, в том числе статических и проточных изотопных кинетических методов, используемых для исследования механизма реакции конверсии этанола в синтез-газ на сложных оксидных катализаторах составов Ru/LaPrMnCrO (перовскит) и Pt/PrSmCeZrO (флюорит).

Кинетические релаксации. Переключение потока через реактор реакционной смеси этанол + вода (этанол + CO₂) на поток, содержащий только один компонент с непрерывным контролем за составом газовой фазы с помощью анализатора по ранее описанным методикам [2] позволило показать, что для нанокompозитных катализаторов на основе перовскитоподобных/флюоритоподобных оксидов с высокой подвижностью кислорода скорость образования водорода в начальный момент контакта катализатора с этанолом близка к скорости его образования в потоке реакционной смеси. При этом, как правило, наблюдалось образование только CO с начальной скоростью, отвечающей скорости превращения молекул этанола в реакционной смеси. В реакции паровой конверсии этанола присутствие в продуктах как CO, так и CO₂ определяется протекающей параллельно реакцией паровой конверсии CO. По мере восстановления катализатора этанолом наблюдалось значительное снижение скоростей образования CO и H₂ до квазистационарного уровня, отвечающего разложению этанола с образованием CO, H₂, CH₄ и углеродистых отложений, стабилизированных на поверхности оксидного носителя. Такая динамика позволяет сделать вывод, что кислород катализатора в его стационарном состоянии принимает участие в разложении молекулы этанола (или

ацетальдегида – быстро образующегося промежуточного продукта) в лимитирующей стадии реакции конверсии этанола в синтез-газ. Взаимодействие окислителей (воды, CO_2) со стационарным катализатором также приводит к его реокислению и образованию H_2 или CO с начальными скоростями, близкими к соответствующим скоростям превращения окислителей в реакционной смеси. Таким образом, механизм реакций трансформации этанола в синтез-газ может быть описан окислительно-восстановительной схемой с независимыми стадиями восстановления катализатора этанолом и реокисления окислителями с сочетанием с параллельно протекающей реакцией паровой конверсии CO .

Изотопные релаксации. Методом SSITKA для катализатора Pt/PrSmCeZrO было проведено исследование механизма и кинетики реакций окисления этанола водой, молекулярным кислородом и двуокисью углерода с использованием метки ^{18}O , а также окисления кислородом дейтерированного этанола $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$. Основная идея экспериментов SSITKA заключалась в следующем: в стационарном режиме протекания реакций производилась замена одного из реагентов на изотопно-меченый, например с $^{16}\text{O}_2$ на $^{18}\text{O}_2$ или с C^{16}O_2 на C^{18}O_2 , и с помощью масс-спектрометра регистрировались изменения доли изотопов ^{16}O и ^{18}O в продуктах реакции CO и CO_2 . Измерение концентрации этанола дополнительно проводили количественно методом ГЖХ.

Результаты исследования реакции окисления этанола кислородом показали, что CO_2 образуется с участием кислорода катализатора, а в катализатор изотопная метка попадает в процессе реокисления поверхности молекулярным кислородом. В то же время, CO является продуктом разложения молекулы этанола/ацетальдегида, в состав которой входит ^{16}O .

Изотопные эксперименты по парциальному окислению этанола с $\text{C}_2\text{D}_5\text{OH}$ показали, что замещение атома водорода на дейтерий в молекуле этанола не влияет на скорость окисления этанола кислородом, т.е. величина кинетического изотопного эффекта в данной реакции близка к 1. Это означает, что лимитирующей стадией реакции для данного образца с высокой подвижностью кислорода является разрыв связи C-C в молекуле спирта или ацетальдегида, что согласуется с данными химических релаксаций.

Анализ динамики изотопных релаксаций в стационарном режиме (SSITKA) позволил оценить константы элементарных стадий реакции и диффузии кислорода в процессе трансформации этанола. Показано, что в условиях реакции коэффициент диффузии кислорода в оксиде снижается в несколько раз в сравнении с состоянием катализатора после его реокисления CO_2 [2], однако, остается достаточно высоким ($\sim 10^{-13}$ cm^2/s при 600 $^\circ\text{C}$) для того, чтобы обеспечить эффективный транспорт кислорода к границе раздела металл-оксид, необходимый для предотвращения зауглероживания.

Работа выполнена при поддержке проектов “BIOGO” 7 Рамочной программы ЕС, РФФИ–CNRS 12-03-93115-НЦНИЛ_а, Интеграционного проекта V.40.8 СО РАН – НАН Беларуси, а также Министерства образования и науки Российской Федерации.

Литература

1. <http://www.ethanolrfa.org/news/entry/global-ethanol-production-to-reach-85.2-billion-litres-in-2012/>
2. A. S. Bobin, V. A. Sadykov, V. A. Rogov, N. V. Mezentseva, G. M. Alikina, E. M. Sadovskaya, T. S. Glazneva, N. N. Sazonova, M. Yu. Smirnova, S. A. Veniaminov, C. Mirodatos, V. Galvita, G. B. Marin, Topics in Catalysis 2013, 56, 958–968.

ГЕТЕРОАТОМНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕФТЕЙ И ПРИРОДНЫХ БИТУМОВ

Коваленко Е.Ю., Герасимова Н.Н., Сергун В.П., Сагаченко Т.А., МинР.С.

Институт химии нефти и СО РАН, 634021, Россия, г. Томск, пр. Академический, 4,
azot@ipc.tsc.ru

Существенными характеристиками нефтяного сырья, поступающего на переработку, являются такие показатели, как плотность, содержание серы, смолисто-асфальтеновых веществ (САВ), твердых парафинов, светлых фракций. В связи с ужесточением требований к качеству горюче-смазочных материалов комплекс перечисленных показателей нуждается в дополнении другими классификационными параметрами. К ним следует отнести распределение и состав низкомолекулярных серу- и азотсодержащих соединений, основная масса которых концентрируется в дистиллятных фракциях. Их присутствие в нефтях негативно влияет на процессы каталитического облагораживания, качество товарных нефтепродуктов, экологическую обстановку [1 - 3].

В докладе представлены результаты изучения низкомолекулярных сернистых и азотистых соединений в нефтях из юрско-палеозойского комплекса Западной Сибири, который в настоящее время является наиболее разрабатываемым источником нефтяного сырья в России. По углеводородному составу исследованные нефти однородны и являются типичными представителями нефтей метанового или нафтено-метанового типа, большую часть которых составляют легкие нефти ($\rho < 870 \text{ г/см}^3$). Содержание САВ в них изменяется в широких пределах (1,8 – 19,6 % масс.). В массиве образцов выделяются группы малосмолистых (в среднем 5,42 % масс.) и смолистых (в среднем 14,24 % масс.) нефтей. По содержанию общей серы (Собщ. 0,04 – 1,41 % масс.) исследованные нефти относятся к малосернистым (в среднем 0,27 % масс.) и сернистым (в среднем 0,72 % масс.). Содержание общего азота (Nобщ.) в нефтях колеблется от следовых количеств до 0,36 % масс.

Согласно данным элементного и функционального анализов малосмолистые нефти содержат в среднем несколько меньше соединений серы (Собщ.; 0,48 против 0,66 % масс.) и азота (Nобщ.; 0,10 против 0,14 % масс.), в том числе сульфидов (Sc.; 0,153 против 0,171 % масс.) и азотистых оснований (Nосн.; 0,019 против 0,033 % масс.), чем смолистые. Для исследованных нефтей наблюдается прямая связь между содержанием общей серы и общего азота. При этом в малосернистых нефтях среднее содержание Sc. и Nосн. также ниже, чем в сернистых (0,064 против 0,165 и 0,022 против 0,037 % масс., соответственно).

Наблюдаемое сегодня изменение структуры запасов углеводородного сырья в сторону увеличения доли высоковязких, аномально вязких нефтей и природных битумов [4], инициирует работы по накоплению информации о таких объектах. В своей работе мы охарактеризовали индивидуальный состав гетероорганических соединений (ГАС) тяжелой нефти (Усинское месторождение, Республика Коми) и природного битума (Ашальчинское месторождение, Республика Татарстан), которые в настоящее время находятся в промышленной разработке. От западно-сибирской нефтей тяжелая нефть и природный битум отличаются повышенными значениями вязкости, плотности (932 и 978 кг/м³), содержания САВ (30,1 и 36,9 % масс.), серы (1,98 и 4,57 % масс.) и азота (0,63 и 1,05 % масс.).

Для характеристики ГАС всех исследованных образцов использовали методы их концентрирования (кислотная экстракция, ЖАХ на модифицированных сорбентах), разработанные в ИХН СО РАН [5] и анализа с помощью масс- и хромато-масс-спектрометрии (ХМС).

По данным масс-спектрометрии низкомолекулярные соединения серы и азота всех изученных образцов представлены типичным набором компонентов: сульфидами, производными тиофена, пиридина, карбазола, тиазола и пиридона, лактамами и гетероциклическими азотсодержащими ароматическими кислотами и эфирами. Их большую часть составляют алкилпроизводные циклических сульфидов, тиаинданов, дибензотиофена, карбазола, бензо- и дибензохинолинов, тиофенохинолинов и бензохинолонов. Смолистые образцы характеризуются большей долей дибензопроизводных хинолинов, хинолонов и тиофенов, сернистые – большей долей тиофенохинолинов, сульфидов, тиаинданов и дибензотиофенов.

Методом ХМС установлено, что преобладающие типы соединений представлены дибензотиофеном и карбазолом и их $C_1 - C_4$ алкилгомологами, $C_1 - C_6$ бензо[h]хинолинами, $C_1 - C_4$ дибензохинолинами, $C_2 - C_4$ тиофенохинолинами, бензохинолоном и его матилпроизводными, алкилзамещенными тиабцикло[4,4,0]деканами и тиатрицикло[8,4,0,0]тетрадеканами. Среди них присутствуют структуры с метильными, этильными и пропильными заместителями, при этом для дибензохинолинов и тиофенохинолинов характерны структуры только с метильными заместителями. Однозначно идентифицированы: 1-; 2-; 3- и 4-метилдибензотиофены и карбазолы; 4,6-; 2,6-; 3,6-; 2,7-; 2,8-; 3,7-; 1,3-; 1,7-; 1,9-; 3,4-диметил- и 2-этилдибензотиофены, 1,8-; 1,3-; 1,6-; 1,7-; 1,4-; 1,5-диметил- и 1-; 3-; 4-этилкарбазолы, 2-метил-; 2,3- и 2,4-диметил-, 2,4,6-триметилбензо[h]хинолины; 3-н-пентил-2-тиабцикло[4,4,0]декан и 2-этил-11-диметил-3- тиатрицикло[8,4,0,0]тетрадекан. Высокая доля в смеси термодинамически стабильных изомеров (4-метил-; 2,6-диметилбензотиофены, 1,8-диметилкарбазол, 2,4-диметил- и 2,4,6-триметилбензо[h]хинолины) осложняет протекание каталитических процессов облагораживания прямогонных дистиллятов [2].

Отрицательную роль играет и совместное присутствие сернистых и азотистых соединений. Наличие производных хинолина снижает эффективность разложения дибензотиофенов в процессах гидрообессеривания. Такую особенность низкомолекулярных ГАС следует учитывать при переработке сернистых нефтей, в которых содержание дибензотиофеновых и хинолиновых соединений повышено.

Совокупность полученных данных позволяет полагать, что с учетом особенностей состава легких и тяжелых нефтей и природных битумов для их переработки могут быть использованы единые технологические схемы.

Литература

1. И.В. Гончаров, Т.А. Бабичева, А.Н. Бодак и др. Нефтехимия, 1985, 25, 3, 333.
2. Е.И. Багрий, А.И. Нехаев, Нефтехимия, 1999, 39, 2, 83.
3. О.В. Климов, Нефтепереработка и нефтехимия, 2010, 3, 33.
4. Р.Х. Муслимов, Рациональное освоение недр, 2010, 1, 46.
5. Н.Н. Герасимова, Е.Ю. Коваленко, В.П. Сергун, Т.А. Сагаченко, Р.С. Мин, Нефтехимия, 2005, 45, 4, 243.

НИТРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КОМПОЗИТАХ СУЛЬФАТИРОВАННЫЙ ПЕРФТОРПОЛИМЕР/УНВ

Коскин А.П.^а, Мишаков И.В.^{а,б}, Ведягин А.А.^{а,б}

^а Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия

^б Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, 630092, Россия

Нитрование ароматических соединений – крупнотоннажный промышленный процесс. В промышленности процесс нитрования проводят в жидкой фазе с использованием смеси кислот в качестве нитрующего агента ($\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$, 1:3). Основным недостатком данной технологии связан с необходимостью утилизации больших количеств разбавленной серной кислоты [1]. Другим недостатком стандартного гомогенного нитрования является загрязнение целевого нитробензола (NB, Рис.1) нитрофенолами (NPs, 2000 ppm), образующимися в результате побочной реакции окисления ароматического кольца [2].

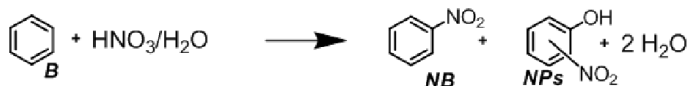


Рис.1 Реакция нитрования бензола.

Процесс гетерогенно-каталитического нитрования на твердых кислотах является более экологичным методом синтеза ароматических нитросоединений. В данной работе в качестве твердых кислот для газофазного нитрования бензола испытывались композиты состава сульфатированный перфторполимер/углеродные нановолокна. Содержание нитрофенолов в сыром нитробензоле составило менее 400 ppm, что существенно ниже аналогичного показателя для гомогенного нитрования смесью кислот.

Для синтеза композитов использовалась серия УНВ отличающихся методом приготовления, морфологией волокон и пористыми характеристиками ($60\text{-}400 \text{ м}^2/\text{г}$) [3]. Сульфатированный перфторполимер (СФП) наносили на поверхность углеродного носителя методом пропитки по влагоемкости (из раствора полимера в низкомолекулярных спиртах), либо смешением носителя с чистым полимером с последующей сушкой. Концентрацию кислотных центров оценивали по содержанию серы в образцах и, исходя, из данных обратного титрования синтезированных образцов органическими основаниями. Газофазное нитрование проводили по стандартной методике [4,5] с использованием азеотропного раствора азотной кислоты в качестве нитрующего агента. Выход нитробензола определяли газохроматографически (Кристалл-2000М, НР-5); концентрацию нитрофенолов по ВЭЖХ (Agilent-1200, SE-30). В качестве образцов сравнения использовали 10-20 вес.% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ [6].

Было показано, что композиты СФП/УНВ существенно устойчивее к процессу вымывания SO_3H -групп, который характерен для образцов $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$. Несмотря на низкую площадь поверхности чистый нафийон достаточно активен в реакции нитрования, однако его устойчивость к дезактивации также оказалась низкой из-за низкой площади поверхности ($0.02 \text{ м}^2/\text{г}$). Образцы композитов, содержащие количество сульфоперфторполимера ниже 15 вес.% окислялись в атмосфере азотной кислоты ($160\text{-}170^\circ\text{C}$) с образованием оксидов NO_x и CO_2 . При нагрузках нафийона выше указанного количества поверхность УНВ, предположительно, полностью инкапсулирована слоем полимера, устойчивого к окислению. Наиболее активный образец содержал 20 вес.% полимера и был приготовлен методом пропитки по влагоемкости.

Таблица 1. Нитрование бензола на $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SiO}_2$ и композитах Нафион/ SiO_2 , Нафион/УНВ.

Кисл.фаза, загрузка, вес. %	Носитель	$S_{\text{уд}}^2$, м ² /г	STY_{NB}^2 , г/г _{кат} /ч	Содержание нитрофенолов, ppm
-	УНВ ¹	403	0	-
-	SiO_2	792	следы	-
H_2SO_4 , 10	SiO_2	770	3.78, дезакт.	245
Нафион, 100	-	0.02	3.41, дезакт.	380
Нафион, 10	УНВ	322	2.94, дезакт.	233
Нафион, 20	УНВ	217	3.31	243

¹ Приготовлен разложением пропан-бутановой смеси на Ni-Cu/ Al_2O_3 (700 °C) [3].

² Параметр STY_{NB} (мг NB на г катализатора за час реакции; производительность катализатора) рассчитывали из данных газовой хроматографии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-31833).

References

1. V. Bahvalov, Chemistry for Sustainable Development 2003, 11, 439.
2. O.V. Kozlova, A.G. Bazanov, N.G. Zubritskaya, Russ. J. of Org. Chem. 2010, 46, 1095.
3. I.V. Mishakov, R.A. Buyanov, V.I. Zaikovskii, I.A. Streltsov, A.A. Vedyagin, Kinet. Catal. 2008, 49, 868.
4. A.P. Koskin, K.S. Golohvast, I.G. Danilova, A.A. Vedyagin, I.V. Mishakov, Chemistry for Sustainable Development 2013, 3, 239.
5. A.P. Koskin, A.A. Vedyagin, I.V. Mishakov, Book of Abs. German-Russian conference on fundamentals and applications of nanoscience, Berlin, 2012, 66.
6. J.L. Chen, W.G. Cheng, H.F. Liu, Q.S. Lin, L.H. Lu, Chinese Chemical Letters 2002, 13, 311.

ПРОЦЕССЫ И КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ
ПРЯМОГОННЫХ ФРАКЦИЙ И БЕНЗИНОВ КАТАЛИТИЧЕСКОГО
РИФОРМИНГА

Смоликов Михаил Дмитриевич

^a Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

^b Омский государственный технический университет, Омск, пр. Мира, 11

В составе нефтеперерабатывающей промышленности России в 2012 году действовало 25 крупных НПЗ, 8 «средних» НПЗ и более 200 мини-НПЗ. Совокупный объем первичной переработки нефти составил 265,7 млн т, а выпуск автомобильных бензинов составил 38,1 млн т. В том числе в 2012 году бензинов по маркам было выпущено: Аи-80 - 7,4 %, Аи-92 - 67,4 %, Аи-95 - 24,3 % и Аи-98 всего 0,9 %.

В настоящее время требования по качеству к производимым на НПЗ России автомобильным бензинам определены Техническим регламентом [2] и до 31 декабря 2014 года выпускаемый в оборот бензин должен удовлетворять требованиям класса-3. Основные требования ограничивают содержание ароматических углеводородов не более 42 % об. И отдельно содержание бензола не более 1 % об. Приостановлено требование технического регламента, запрещавшее выпускать в оборот бензин с октановым числом ниже 95 пунктов по ИМ [2]. Однако это временная мера, обусловленная техническим состоянием отечественных НПЗ. Глубина переработки в России составила 71,2 % [1] и по 18 заводам этот показатель существенно ниже. Поэтому перед большинством НПЗ России, особенно средней и малой мощности, стоит задача в короткие сроки добиться качественного улучшения производимых бензинов. Улучшения качественные показатели товарных бензинов в нужном направлении возможно путем внедрения в существующую технологическую цепочку производства высокооктановых компонентов – изомеризацию прямогонной фракции $n\text{C}_{7-10}$ и риформинга фракции 85-180⁰С, новых технологий – изомеризации прямогонной фракции 70-105⁰С; гидроизомеризации бензолсодержащей фракции ($n\text{C}_{7-10}$) риформата; селективного гидрокрекинга n-парафиновых углеводородов в риформинг-бензине (или изомеризате); комбинированием процессов изомеризации, риформинга с селективным гидрокрекингом непревращенных низкооктановых n-парафинов.

В работе рассмотрены катализаторы и процессы для получения высокооктановых компонентов бензинов, удовлетворяющих требованиям технического регламента по содержанию ароматических углеводородов и отдельно бензола. Включение процессов получения высокооктановых, экологических компонентов бензинов в общую технологическую цепочку с существующими заводскими технологиями переработки прямогонных бензиновых фракций дает ряд преимуществ: уменьшается содержание ароматических углеводородов; практически полностью удаляется бензол; возрастают октановые числа продуктов.

Литература

1. Мир нефтепродуктов 2013, №4, с. 41-45. Протокол №112 заседания Правления Ассоциации нефтепереработчиков и нефтехимиков от 7 февраля 2013 г.
2. Постановление правительства РФ от 7 сентября 2011 г. № 748 «О внесении изменений в технический регламент «О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту»

ДЕЗАКТИВАЦИЯ ЦЕОЛИТ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НЕОКИСЛИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНА

Козлов В.В., Восмерилов А.В., Коробицына Л.Л.

Пр-т Академический, 4, Томск, 634021, Россия

В последние годы помимо традиционных процессов переработки нефти, особое внимание привлекают новые технологии получения ценных химических продуктов из альтернативного сырья, зачастую дешевого или не нашедшего рационального применения: газовых конденсатов, природного и попутного газов, отходящих нефтезаводских газов, ШФЛУ, метанола. Проведенные исследования показывают, что наиболее эффективными для этих процессов являются катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов семейства пентасил. Благодаря особенностям химического состава, строгой кристаллической структуре, способности к избирательной сорбции веществ с определенным размером молекул (молекулярно-ситовая селективность), уникальным кислотным свойствам поверхности, пентасилы гораздо более активны, селективны и стабильны в целом ряде нефтехимических процессов, чем применяемые до настоящего времени системы – оксиды металлов, нанесенные металлические и гомогенные катализаторы.

В то же время непрерывно растет интерес к изучению фундаментальных аспектов формирования поверхности твердых тел под воздействием тех или иных физико-химических процессов. Особенно актуальны исследования, направленные на изучение свойств нанокластеров металлов, равномерно распределенных по поверхности и объему носителя, в связи с широким спектром их возможного применения в различных областях науки и техники, в том числе, в качестве высокоселективных катализаторов для получения целого ряда ценных продуктов.

Под действием жестких условий проведения процессов и компонентов реакционной смеси катализаторы быстро теряют свою активность. Исследование процесса дезактивации катализаторов в конверсии метана представляет значительный научный и практический интерес. В связи с этим целью настоящей работы являлось изучение каталитической активности вольфрамсодержащих цеолитных катализаторов в процессе неокислительной дегидроароматизации (ДГА) метана, а также изучение процесса их дезактивации.

Катализаторы были приготовлены путем механического смешения цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 и наноразмерного порошка W, полученного методом электрического взрыва проводника в среде аргона. Содержание нанопорошка W в катализаторе варьировали от 3,0 до 10,0 % мас. Испытания образцов проводили в процессе конверсии метана при температуре 750 оС, объемной скорости подачи сырья 1000 ч⁻¹ и небольшом избыточном давлении.

Наибольшая конверсия метана достигается на цеолите, содержащем 8,0 % вольфрама. Поэтому именно этот образец катализатора использовался в дальнейших исследованиях.

Кислотные характеристики (по данным термодесорбции аммиака, рис.1.) сильно изменяются со временем работы катализатора – происходит снижение концентрации кислотных центров обоих типов и силы высокотемпературных центров. В начале процесса наибольшие изменения связаны с уменьшением концентрации слабых кислотных центров катализатора. После 60 минут работы катализатора наиболее существенно изменяется концентрация сильных кислотных центров, и после 420 минут

работы на ТД-спектре образца практически отсутствует высокотемпературная форма десорбции аммиака, имеется лишь небольшое плечо, которое тянется от низкотемпературного десорбционного максимума. Это не позволяет определить максимум пика для II формы десорбции аммиака. Общая концентрация кислотных центров цеолитного катализатора за 420 минут работы снижается почти в 4 раза, что связано с блокировкой его активных центров углеродными отложениями. Снижение

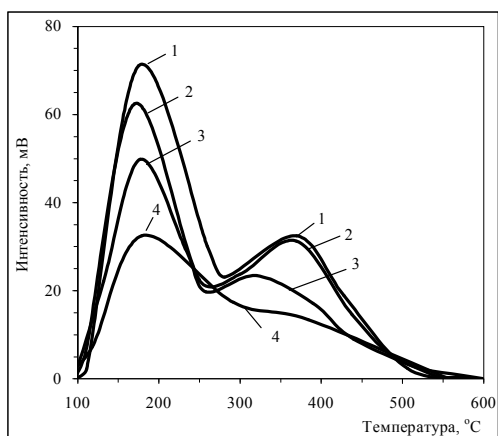


Рис. 1. ТД-спектры исходного (1) и обработанного метаном катализатора 8,0 % W/HZSM-5 в течение 10 (2), 60 (3) и 420 (4) минут.

кислотности катализатора и особенно уменьшение силы и концентрации сильных кислотных центров приводит к практически полной дезактивации катализатора за 420 минут работы (конверсия метана не превышает 4 %).

Одной из причин потери активности катализатора в процессе конверсии метана является образование на его поверхности конденсированных углеродных отложений, блокирующих активные центры.

С увеличением продолжительности работы катализатора количество образующегося на нем кокса растет (таблица). Однако эта зависимость носит не линейный характер, так, например, при увеличении времени работы катализатора (или количества пропущенного метана) в 6 раз масса кокса возрастает в 11,42 раза, а при последующем увеличении продолжительности

процесса в 7 раз содержание кокса повышается лишь в 2,68 раза.

Таблица – Изменение массы катализатора 8,0 % W/HZSM-5 после ДГА метана

Время работы, мин	Относительное количество пропущенного метана	Изменения массы, %		
		вода	кислород	кокс
10	1	- 4,83 (115 оС)	+ 0,01 (440 оС)	- 0,26 (540 оС)
60	6	- 2,33 (125 оС)	+ 0,01 (410 оС)	- 2,97 (555 оС)
420	42	- 2,41 (100 оС)	+ 0,01 (370 оС)	- 7,96 (615 оС)

Примечание. В таблице приведены изменения масс по отношению к массе «чистых» (после выжигания кокса до 800-1000 оС) катализаторов. В скобках приведены соответствующие температуры максимумов пиков на кривых ДТГ.

Таким образом, на начальной стадии процесса конверсии метана идет образование на поверхности катализатора слабоконденсированных коксовых отложений. Далее, по мере работы катализатора, происходит наращивание и повышение степени конденсированности продуктов уплотнения, которые постепенно блокируют его активные центры, приводя к потере активности. В то же время можно отметить невысокую температуру конца горения кокса для дезактивированных катализаторов – 750 оС, что свидетельствует об образовании углеродных продуктов с относительно невысокой степенью поликонденсации, и окислительная регенерация зауглероженного катализатора не вызывает серьезных затруднений и не приводит к разрушению кристаллической структуры цеолита.

Устные доклады

Углеродные и неорганические материалы

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ АЗОТОМ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

В.В. Болотов^а, Н.А. Давлеткильдеев^а, Д.В. Стецько^а, К.Е. Ивлев^а, И.А. Лобов^б

^аОмский научный центр СО РАН, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

^бОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского, 644077, г. Омск, пр. Мира, 55А

Исследования электрических свойств углеродных нанотрубок (УНТ) методом электростатической силовой микроскопии (ЭСМ), опубликованные в литературе, практически полностью выполнены на одностенных УНТ. Имеются единичные работы, посвященные ЭСМ исследованию многостенных УНТ [1] и совсем отсутствуют данные по ЭСМ легированных УНТ. Целью данной работы являлось установление особенностей ЭСМ контраста для многостенных УНТ, легированных азотом.

УНТ синтезировались методом CVD в результате пиролиза паров толуола (для нелегированных) или ацетонитрила (для легированных) при 850°C с добавлением ферроцена в качестве катализатора. Концентрация азота в полученных УНТ составила около 4 ат. %.

В качестве образцов использовались УНТ, осажденные на подложку p⁺-Si/SiO₂ с толщиной окисла 140 нм. ЭСМ измерения проводились на атомно-силовых микроскопах MFP-3D SA (Asylum Research) и Solver Pro (NT-MDT) в двухпроходном режиме в атмосфере сухого азота. Между зондом и слоем p⁺-Si подложки прикладывалось напряжение -5..+5 В.

Контраст полученных ЭСМ изображений демонстрирует проводящий характер как нелегированных, так и легированных УНТ (рис. 1). Светлый ореол вокруг УНТ обусловлен дополнительным к емкостной связи зонд-подложка электростатическим взаимодействием зонда с нанотрубкой, благодаря наличию в ней свободных носителей заряда. Темный контраст от нанотрубки внутри ореола связан с частичным экранированием проводящей нанотрубкой емкостной связи зонд-подложка.

На основе результатов работы [2] разработана теоретическая модель, учитывающая электростатическое взаимодействие зонда с УНТ и качественно описывающая наблюдаемую форму профиля ЭСМ сигнала (рис. 1, вставка).

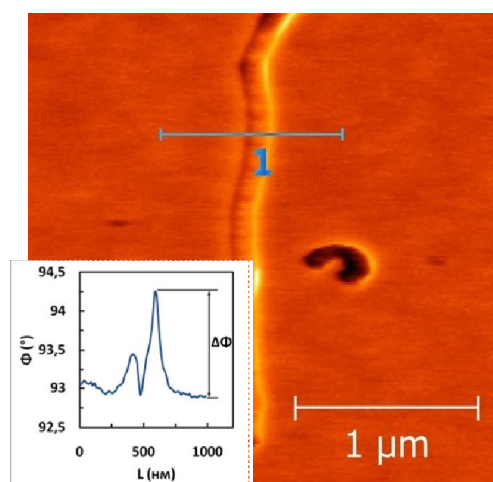


Рис. 1. ЭСМ изображение легированной азотом УНТ диаметром 20 нм при смещении на зонде -5В (на вставке показаны профиль ЭСМ изображения вдоль линии 1 и измеряемая величина ЭСМ сигнала (фазовый сдвиг) $\Delta\Phi$).

Анализ зависимостей ЭСМ сигнала от величины и полярности приложенного напряжения с учетом коррекции сдвига, обусловленного внешней контактной разностью потенциалов между зондом и подложкой, позволил установить, что для легированных УНТ всегда наблюдается усиление ЭСМ сигнала при отрицательном смещении на зонде (рис. 2). Для нелегированных УНТ различия в ЭСМ контрасте при изменении полярности смещения либо не наблюдается, либо имеется незначительное увеличение ЭСМ сигнала при положительном смещении на зонде (рис. 2).

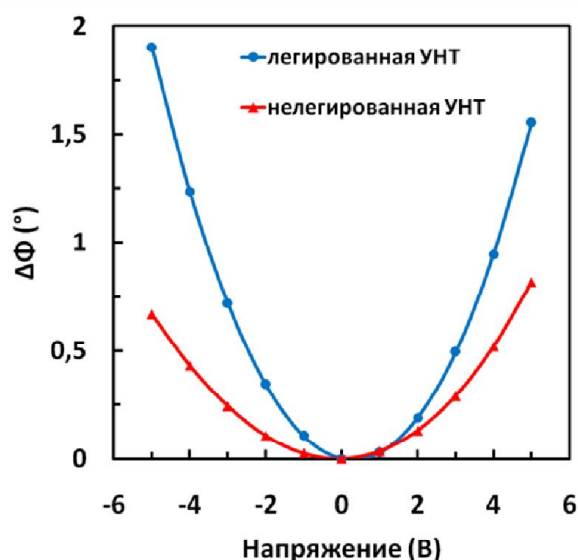


Рис. 2. Зависимость величины ЭСМ сигнала от приложенного смещения к зонду для легированной УНТ диаметром 20 нм и нелегированной УНТ диаметром 19 нм.

Наблюдаемое в легированных УНТ усиление ЭСМ сигнала при отрицательном смещении на зонде обусловлено наличием внешней контактной разности потенциалов между зондом и легированной нанотрубкой. При этом нанотрубка находится под дополнительным положительным потенциалом относительно зонда, для компенсации которого, необходимо приложить дополнительное положительное смещение к зонду. Величина такого смещения для исследованных УНТ лежит в диапазоне от 0,2 до 0,8 В. Увеличение контактной разности потенциалов может быть связано с уменьшением работы выхода электронов из УНТ, которое в свою очередь является следствием роста уровня Ферми при легировании УНТ азотом.

Литература

1. M. Zdrojek, T. Melin, H. Diesinger, D. Stievenard, W. Gebicki, L. Adamowicz. J. Appl. Phys., 2006, 100, 114326.
2. C. Staii, A.T. Johnson Jr., N.J. Pinto. Nano Lett., 2004, 4, 859-862.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ПОЛИМЕРОМ ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ СВОЙСТВ

Дроздецкая М.С., Пьянова Л.Г., Седанова А.В., Лихолобов В.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук
(ИППУ СО РАН),
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54; e-mail: medugli@ihcp.ru

В настоящее время остро стоит проблема сохранения здоровья человека в связи с ухудшением экологического состояния окружающей среды и развитием различных инфекционных заболеваний. Поэтому разработка эффективных сорбционных материалов с антибактериальными свойствами, по-прежнему, актуальна. Данные материалы могут использоваться для сорбции патогенных микроорганизмов различной молекулярной массы.

Наибольший интерес представляют углеродные сорбенты, модифицированные веществами с антибактериальными свойствами.

Известно, что углеродные материалы проявляют высокую сорбционную активность в отношении патогенных микроорганизмов низкой и средней молекулярной массы и вырабатываемых ими токсинов.

Химическое модифицирование нанопористой структуры углеродного сорбента нетоксичными, биосовместимыми, биodeградируемыми полимерами, обладающими антибактериальными свойствами, позволяет повысить эффективность антибактериального действия сорбента. Это способствует подавлению роста патогенной микрофлоры различной природы, в том числе устойчивой к антибиотикам, и сорбции вырабатываемых микроорганизмами токсинов. Одним из таких модификаторов, отвечающих требованиям медицины, является гликолевая кислота и продукты ее поликонденсации, проявляющие антибактериальные свойства.

Изучив литературные данные и отработав условия поликонденсации гликолевой кислоты в расплаве в отсутствие растворителя, проведено модифицирование поверхности углеродного гемосорбента водным раствором гликолевой кислоты с ее последующей поликонденсацией при термообработке.

Процесс модифицирования включает несколько стадий: пропитка гранул углеродного гемосорбента 10-50% водным раствором гликолевой кислоты (ГК) в статических условиях в течение 8 часов при комнатной температуре ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) при соотношении гемосорбент : р-р модикатора ГК 1:1; сушка в течение часа при $105 \pm 2^\circ\text{C}$ и последующая термообработка углеродного гемосорбента, пропитанного гликолевой кислотой при температуре $195 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 1 часа и при температуре $225 \pm 5^\circ\text{C}$ – не менее 5 часов.

Модифицированный углеродный гемосорбент представляет собой гранулы округлой формы, содержит полигликолевую кислоту, характеризуется удельной адсорбционной поверхностью менее $250 \text{ м}^2/\text{г}$ и общим объемом пор менее $0,50 \text{ см}^3/\text{г}$.

Изучены физико-химические свойства модифицированного гемосорбента (рельеф и морфология поверхности, элементный состав, удельная площадь поверхности, объем пор и др.).

Проведены стендовые микробиологические испытания исследуемых образцов модифицированного гемосорбента в Центральной научно-исследовательской лаборатории Государственного бюджетного учреждения высшего профессионального образования «Омской государственной медицинской академии» Министерства здравоохранения и социального развития Российской Федерации (ЦНИЛ ОмГМА).

Впервые установлено, что углеродный гемосорбент, модифицированный продуктами поликонденсации гликолевой кислоты, проявляет не только антибактериальные, но и антимикотические свойства по отношению к антибиотикорезистентным штаммам патогенных дрожжеподобных грибов рода *Candida*: *Candida albicans* и *Candida krusei*.

Таким образом, синтезированный углеродный материал представляет интерес для аппликационной медицины при лечении различных инфекционных заболеваний.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ И ХИМИЧЕСКИХ ОБРАБОТОК НА ДЕФЕКТНЫЙ СОСТАВ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК

В.В. Болотов^а, В.Е. Кан^а, Е.В. Князев^а, Р.К. Макушенко^а

^а Омский научный центр СО РАН, пр. К. Маркса, 15, г. Омск, 644024, РФ

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются одним из наиболее перспективных материалов для применения в электронной технике. Известно, что электронная структура МУНТ зависит от их морфологии и состава. Большое влияние на электронные свойства МУНТ оказывает введение дефектов – при синтезе путём легирования или при последующих обработках. Большое количество работ посвящено исследованию свойств МУНТ при введении дефектов пучками ионов и элементарных частиц. Настоящая работа посвящена исследованию влияния дефектов в МУНТ на электронные свойства при термических обработках на воздухе и при химических обработках

Слои МУНТ синтезировались методом CVD на кремниевых подложках при разложении толуола. Полученные таким образом МУНТ свободны от легирующей примеси, что позволяет исследовать дефекты, вводимые при обработках. Катализатором служили частицы железа, получаемые при разложении ферроцена, содержащегося в реакционной смеси. Химическая обработка производилась путём погружения в концентрированную соляную кислоту (30%) продолжительностью до 60 ч. последующими промывкой в дистиллированной воде и сушкой на воздухе. Термообработки проводились на воздухе при температуре 390 °С в течение 3 часов. Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) производились на микроскопе JEOL JSM 6610. Спектры ЭПР измерялись на спектрометре BRUKER EMX Plus в X-диапазоне при комнатной температуре. Спектры КРС получены при использовании возбуждающего лазера с длиной волны 1064 нм на рамановской фурье-спектрометре BRUKER RFS-100/s со спектральным разрешением 3 см⁻¹.

Результаты исследования методом РЭМ показали, что исходные слои содержат МУНТ с диаметрами 70-110 нм, на поверхности нанотрубок присутствуют округлые скопления. После химической обработки уменьшилось содержание округлых скоплений, уменьшалась дисперсия в значениях среднего диаметра МУНТ, составляющего 80-100 нм, присутствуют тонкие МУНТ с диаметром около 30 нм. Термическая обработка приводила к утонению нанотрубок до 50-80 нм и практически полной очистке поверхности МУНТ от округлых скоплений. Слои, прошедшие комплексную кислотно-термическую обработку содержат большое число тонких МУНТ с диаметром около 30 нм, средний диаметр нанотрубок составляет 40-50 нм.

Результаты спектроскопии КРС (см. Рисунок 1а) показали присутствие большого числа углеводородных включений в исходных слоях. После обработок они полностью удаляются из слоя МУНТ. Присутствие обертоновой G'-полосы свидетельствует о высокой

степени упорядоченности графеновых слоёв в стенках МУНТ. Как видно из Таблицы 1, химическая и термическая обработки приводят к сдвигу максимума G-полосы в высокочастотную область. Это можно интерпретировать как повышение степени графитизации образцов, что происходит, по-видимому, из-за очистки образцов от примесных фаз углерода и продуктов синтеза МУНТ. Соотношение интенсивностей D- и G-полос, I_D/I_G , служит характеристикой дефектности графитоподобных материалов [1]. Анализ спектров КРС показал, что химические и термические обработки приводят к росту дефектности нанотрубок.

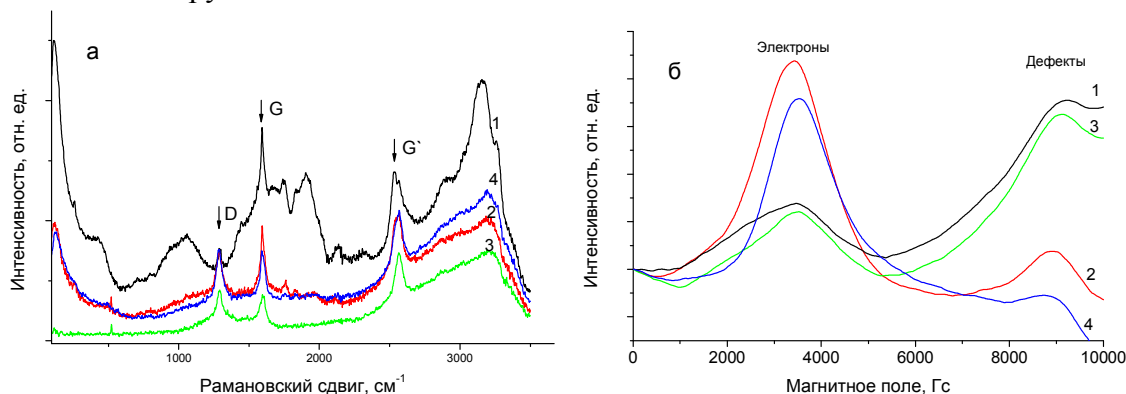


Рис. 1. Спектры КРС (а) и ЭПР (б) слоёв МУНТ, полученных методом CVD: 1 – исходный слой; 2 – после термической обработки ($T=3900^{\circ}\text{C}$, воздух, 3 ч.); 3 – после химической обработки (HCl , 30%, 60 ч.); 4 – химическая и термическая обработки.

В спектрах ЭПР (см. Рисунок 1б) присутствуют два основных пика, относящихся к свободным электронам и, вероятно, к локальным дефектам в графеновых плоскостях. В результате химической обработки изменения дефектного состава и концентрации свободных электронов не происходит. Термическая обработка приводит к значительному росту концентрации свободных носителей и снижению концентрации дефектов.

Таблица 1. Результаты анализа D- и G-полос в спектрах КРС слоёв МУНТ

Образец	I_D/I_G	D-полоса			G-полоса		
		X_c, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}	Площадь пика, Отн. ед.	X_c, cm^{-1}	FWHM, cm^{-1}	Площадь пика, Отн. ед.
Исходный	0.158	1291	28	0.01	1593	34	0.06
Обработка в HCl	0.843	1290	38	0.03	1598	45	0.03
Термообработка	1.136	1287	54	0.05	1596	37	0.04
Обработка в HCl + термообработка	1.354	1287	48	0.06	1596	39	0.05

X_c – положение максимума пика КРС, FWHM – ширина на полувысоте пика КРС

Данные спектроскопии КРС и ЭПР свидетельствуют в пользу предположения о том, что при химической обработке происходит преимущественно очистка слоёв МУНТ от примесей и продуктов синтеза, а при термообработке происходит термический распад

части структурных дефектов в стенках МУНТ и увеличение концентрации свободных электронов [2].

Авторы благодарят Стенькина Ю.А. за синтез образцов.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 12-08-00533.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. B.S. Elman, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, E.W. Maby, H. Mazurek, Phys. Rev. B 1981, 24, 1027.
2. В.В. Болотов, В.Е. Кан, П.М. Корусенко, С.Н. Несов, С.Н. Поворознюк, И.В. Пономарева, В.Е. Росликов, Ю.А. Стенькин, Р.В. Шелягин, Е.В. Князев, ФТТ 2012, 54, 154.

ИЗУЧЕНИЕ БИОСПЕЦИФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Пьянова Л.Г., Седанова А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54; e-mail: medugli@ihcp.ru

Сорбционная терапия - метод эфферентной медицины, основанный на применении пористых медицинских материалов, способных при контакте с биологической жидкостью (биологические системы, физиологические жидкости, такие как кровь, плазма, лимфа и др.) адсорбировать токсичные вещества экзогенного и эндогенного происхождения (токсины) и выводить их из организма.

Основным препятствием широкому применению многих сорбентов для извлечения из биологических жидкостей токсичных веществ является многокомпонентность, метастабильность биологических жидкостей организма и их несовместимость с чужеродными поверхностями материалов. Так, например, контакт нативной крови с биологически несовместимыми материалами может привести к активации ее свертывающей системы, выделению фибрина и последующему тромбозу крови. Кроме того, при гемосорбции сопутствуют такие опасные явления, как сорбция и разрушение наиболее чувствительных форменных элементов крови (эритроциты, лейкоциты, тромбоциты).

Таким образом, при разработке сорбентов для извлечения токсинов из биологических жидкостей необходимо, чтобы они по своим качественным характеристикам соответствовали медицинским требованиям, а их поверхность была активна по отношению к токсинам.

При создании сорбентов с антибактериальными, антимикотическими и др. свойствами необходимо предварительно изучить их биологическую активность по отношению к патогенным микроорганизмам на тест-системах.

В докладе приводятся результаты медико-биологических и физико-химических испытаний углеродных сорбентов медицинского назначения, разработанных в институте, для оценки их биоспецифических свойств.

Оценку антибактериальных и антимикотических свойств сорбентов проводили с использованием микробиологических методов исследований. Антибактериальные свойства сорбентов исследовали по отношению к патогенным микроорганизмам: *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae*, *Escherichia coli*, *Streptococcus agalactiae*, а также к смесям культур. Антимикотические свойства материалов изучали по отношению к антибиотикорезистентным дрожжеподобным грибам рода *Candida albicans* и *Candida krusei*. Культуры являлись клиническими штаммами, выделенные из патологического материала. Предварительно тест-микроорганизмы исследованы на чувствительность к современным антибиотикам (диски с антибиотиками компании Becton Dickinson and Company USA, производство Ireland, Venex, Limited).

Физико-химические исследования биологических сред до и после контакта с углеродными сорбентами проводили с использованием просвечивающей и атомно-силовой микроскопии. Методы просвечивающей и атомно-силовой микроскопии были выбраны как перспективные методы бионанотехнологии, позволяющие исследовать особенности структуры поверхности микроорганизмов различных групп, а также установить их структурные изменения после контакта с углеродными сорбентами. Представленные результаты исследований получены впервые. Установлено, что разработанные углеродные сорбционные материалы обладают биоспецифическими свойствами и могут быть использованы в медицинской практике для профилактики и лечения гнойно-септических заболеваний.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

ФОРМИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕНИЯ

Солодовниченко В.С.^а, Кряжев Ю.Г.^б, Мартыненко Е.С.^а,
Дроздов В.А.^б, Арбузов А.Б.^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки и углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук
г. Омск, ул. Нефтяная, 54

^б Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр
Сибирского отделения Российской академии наук
г. Омск, пр. Маркса, 15

Известно, что карбоцепные полимеры с системой сопряжения – поливинилены – способны легко вступать в межцепную конденсацию с замыканием конденсированных ароматических систем, что дает возможность их использования в качестве прекурсоров углеродных материалов [1, 2].

По нашему мнению особое внимание следует уделить реакционноспособным поливиниленам, в частности полихлорвиниленам, образующимся при

дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров винилового ряда, содержащих в среднем более одного атома хлора в элементарном звене, например, полимеров и сополимеров винилиденхлорида. Атомы Cl полихлорвинилена должны обладать повышенной подвижностью вследствие стабилизации цепью полисопряжения свободных ионов, образующихся при диссоциации связи C – Cl.

Ранее сообщалось, что полученные дегидрохлорированием полихлорвинилены обладают способностью к трансформации в углеродные материалы (карбонизация) при необычно низких температурах (200 - 400 °C) [3].

Для исследования процесса превращения полимерного материала в углеродный была предварительно разработана методика нанесения на кремниевую подложку углеродных слоев, образующихся при низкотемпературной карбонизации полихлорвиниленов при использовании в качестве прекурсоров углерода ПСС, образующихся при дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров под действием оснований [4]. В качестве исходного полимерного материала использовался хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) с содержанием Cl 61,5 % масс.

В результате серии предварительных экспериментов были определены условия нанесения на кремниевые подложки равномерных покрытий из ХПВХ толщиной от 20 нм до 5 мкм «сухим» методом из разбавленных растворов (10^{-4} – 10^{-2} % масс.) полимеров в тетрагидрофуране с выдержкой при 50 °C до постоянной массы. Дегидрохлорирование нанесенных полимеров с целью синтеза полихлорвиниленов осуществляли путем обработки насыщенным раствором КОН в смеси изопропанол – диметилсульфоксид 5:1 при 20 °C.

Образование полисопряженных систем в слоях в процессе дегидрохлорирования было подтверждено методом УФ – спектроскопии.

Для трансформации полимерного слоя в слой аморфного углерода кремниевые подложки с нанесенным покрытием термообработывали в токе CO₂ в две стадии: при 200 °C в течение 1 ч, затем при 400 °C в течение 1 ч. После указанных обработок не было отмечено нарушения цельности покрытий и их отслаивание от подложек.

Исследование образующихся углеродных слоев проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии. Образцы имеют однотипную морфологию первичных частиц и структуру графеновых слоёв, наблюдаются конгломераты частиц произвольной формы, размер первичных частиц варьируется в диапазоне 50 до 1000 нм. На тонких участках образца проявляется структура графеновых слоёв, обладающая высокой степенью разупорядоченности.

Данные спектроскопии КР также показывают, что в процессе низкотемпературного синтеза углеродных структур при нагреве полихлорвиниленов происходит образование сильно разупорядоченного углеродного депозита.

Формирование углеродной структуры также подтверждается данными СНО анализа поливинилена, на разных стадиях термообработки (таблица 1). Приведенные данные согласуются с результатом спектроскопии КР: после выдержки при 200 °C материал представляет собой обогащенную углеродом структуру (с содержанием C более 60 %). Нагрев при температуре 400 °C приводит к развитию процессов формирования углеродного скелета, продукт термообработки в этом случае представляет собой углеродсодержащий материал с содержанием C более 85 %.

Таблица 1. Элементный анализ поливинилена на разных стадиях термообработки (CO₂)

Условия термообработки	Содержание элемента, % масс.		
	С	Н	О
-	46,1	4,0	4,0
200 °С, 2 ч	65,4	3,4	7,8
400 °С, 2 ч	87,8	4,9	7,3

Таким образом, реакционноспособные предшественники углеродных структур – хлорсодержащие полимеры с системой сопряжения – являются перспективными прекурсорами углеродных структур, формирующими при низкотемпературной карбонизации слои аморфного углерода.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. С. В. Колесов, В. Н. Салимгареева, Вестник Башкирского университета. 2008, 1. 27.
2. Берлин, А.А. Химия полисопряженных систем. М.: Химия, 1972, 271 с.
3. Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, И.В. Анисеева. Известия вузов. Серия химия и химическая технология, 2013, 4, 90.
4. В.С. Солодовниченко [и др.] // Материалы XIV Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», 26-30 апреля. - Москва, Клязьма, 2010 г. - С.53.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ И ИЗМЕНЕНИЯ ТЕКСТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНЕЗЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ПЭГ

Горбунова О.В., Бакланова О.Н., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Свельева Г.Г.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54; e-mail: Oхana_Gorbunova@inbox.ru

Перспективным подходом для синтеза пористых кремнеземных материалов и регулирования их текстурных характеристик является золь-гель метод с добавлением структуроуправляющих агентов (СА), которые вводятся до стадии формирования золя и удаляются в процессе прокаливании. Как правило, для синтеза кремнеземных материалов в качестве СА в основном используют сложные амфифильные соединения способные формировать в растворе мицеллы и более сложные пространственные структуры. Предлагаемая работа посвящена использованию в качестве СА неионогенный, водорастворимый полимер полиэтиленгликоль (ПЭГ), для которого не характерна вышеуказанная способность. Однако, известно, что ПЭГ понижает диэлектрическую проницаемость растворителя и влияет на скорость реакции гидролиза кремнеземного

предшественника, а также при определенных условиях формирует флуктуационную сетку зацеплений макромолекул и флокулирует кремнеземные частицы. Указанные свойства могут оказывать влияние на формирование пористой структуры в процессе золь-гель синтеза, поэтому их можно использовать для направленного получения кремнеземных материалов с заранее заданными текстурными характеристиками.

Синтез пористых кремнеземных материалов проводили следующим образом: готовили раствор ПЭГ с заданной молекулярной массой и концентрацией, перемешивали при температуре 50 °С. Использовали ПЭГ с молекулярной массой 400, 1300, 3000, 6000, 20000, 100000, 200000, концентрацию раствора полимера изменяли в широком диапазоне (0.0001÷0.1 моль/л). В готовый раствор вводили тетраэтоксисилан, перемешивали и оставляли при комнатной температуре на 24 часа. Затем, образец фильтровали, промывали дистиллированной водой, высушивали и прокаливали на воздухе. Для исследования образцов использовали физико-химические методы, среди которых - термический анализ, низкотемпературная адсорбция азота, газовая пикнометрия, просвечивающая и растровая микроскопия.

Анализ полученных результатов показал, что в зависимости от комбинации молекулярной массы и концентрации раствора ПЭГ могут быть получены микропористые и мезопористые кремнеземные материалы. Установили, что с использованием раствора ПЭГ-400 и -1300 независимо от концентрации формируется мезопористый кремнезем. Использование разбавленных и концентрированных растворов ПЭГ-3000, -6000, 20000, -100000, -200000 также приводит к образованию мезопористых материалов. В области промежуточных концентраций ПЭГ происходит формирование микропористого кремнезема с долей микропор 90-95%. Образование микропор обусловлено присутствием в растворе флуктуационной сетки зацеплений макромолекул ПЭГ, которая ограничивает рост частиц кремнезема и приводит к их более плотной упаковке. Кроме того, ПЭГ препятствует их схлопыванию в процессе сушки. Выявленные закономерности обобщены и показаны на диаграмме (рис. 1) [1].

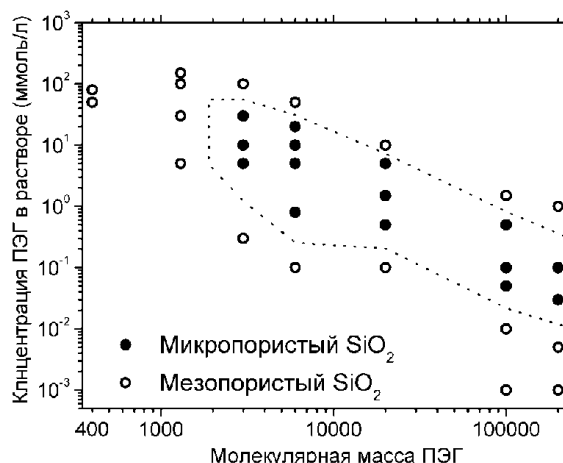


Рис. 1. Диаграмма отражающая зависимость пористой структуры кремнеземных материалов, от концентрации растворов ПЭГ и его ММ. Пунктирная линия не имеет физического смысла и только представляет собой гид для глаз.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. O.V. Gorbunova, O.N. Baklanova, T.I. Gulyaeva, M.V. Trenikhin, V.A. Drozdov, *Microporous and Mesoporous Materials* 2014, 190, 146.

СИНТЕЗ ПОРОШКА АЭРОГЕЛЬНОГО ТИПА НА ОСНОВЕ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Кохановская О.А., Раздьяконова Г.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск

Углеродные аэрогели – это сравнительно новый класс углеродных материалов, обладающих огромной электропроводностью при высокой пористости, перспективных для создания химических источников тока: аккумуляторных батарей и суперконденсаторов. Описанию их синтеза на основе технического углерода посвящено мало работ [1,2]. Авторы предыдущих исследований изучали возможность получения углеродных аэрогелей на основе низкодисперсного технического углерода. В нашем исследовании изучен синтез порошков аэрогельного типа на основе высокодисперсного технического углерода термоокисленного *in situ* в реакторе П 399-Э в сравнении с низкодисперсным П 701. Характеристика образцов технического углерода представлена в таблице 1.

Таблица 1 - Физико-химические свойства образцов технического углерода

Показатели	П 399-Э		П 701
	900 °С	1000 °С	
Исходный образец			
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	716		26
Насыпная плотность ρ_n , г/см ³	220		470
Газифицированный образец			
Относительная плотность, $\rho_{отн}$ (ρ_k/ρ_n)	0,44	0,42	0,32
Достигнутая наименьшая насыпная плотность ρ_k , г/см ³	97	92	150
Время газификации t, мин	840	220	315
Удельная площадь поверхности по БЭТ, м ² /г	1285	1290	808
Достигнутый наибольший обгар, %	88	88	Не достигнуто
Скорость выгорания, мг/(г·с)	177	661	483

Синтез низкоплотных порошков аэрогелевого типа осуществляли в лабораторной установке путём высокотемпературной газификации образцов технического углерода в атмосфере CO₂. Используемый метод газификации технического углерода предполагает выборочное удаление в виде газообразных продуктов окисления углерода изнутри его глобулярных частиц с получением капсулоподобной полый структуры глобул после газификации.

Экспериментальное исследование реакции газификации технического углерода углекислым газом осуществляли в диапазоне температур 700-1100 °С. Нижняя граница соответствует термодинамической температуре начала реакции углерода с углекислым газом, верхняя - определена экспериментально. Рассчитанная по методике стандарта [3] реакционная способность технического углерода П 399-Э составила при разных температурах (в скобках) 77 см³/г·мин (1000 °С), 17 см³/г·мин (900 °С) и 0,9 см³/г·мин (800 °С). Из данного диапазона рациональная для управления процессом температура газификации технического углерода находится в диапазоне 900 °С - 1000 °С. Действительно, при заданной температуре газификации образца технического углерода марки П 399-Э 700 °С выделение СО незначительно, а при 1100 °С образец практически мгновенно прогорает.

Скорость выгорания (мг/(г·с)) технического углерода П 399-Э, рассчитанная как тангенс угла наклона прямолинейной зависимости убыли массы (мг/г) от времени реакции газификации (с) при повышении температуры на 100 °С возрастает примерно в 3,7 раза. Это указывает на активированный характер процесса газификации.

В литературе имеются сведения о том, что высокодисперсные марки газифицируются медленнее, чем низкодисперсные [4]. Однако, в нашем эксперименте это не подтвердилось. При одинаковой температуре высокодисперсный П 399-Э выгорает с большей скоростью, чем низкодисперсный П 701 (табл.1). Вероятно, полученный

результат обусловлен особенностями внутренней микроструктуры - длиной и кривизной углеродных слоёв, дефектностью слоёв. Так глобулы высокодисперсного технического углерода обладают большим количеством дефектов, большей кривизной и меньшей протяженностью углеродных слоёв [5,6].

С увеличением степени обгара (Y , %) всех образцов технического углерода их относительная плотность $\rho_{отн}$ монотонно снижается (рис. 1). При достижении степени обгара 88% у технического углерода П 399-Э $\rho_{отн}$ резко возрастает. Наблюдаемое увеличение $\rho_{отн}$ может быть обусловлено осыпанием образовавшейся капсулоподобной поллой оболочки.

Наличие капсулоподобной поллой структуры углеродных глобул после газификации подтверждено с помощью ПЭМ на приборе JEM 2100 «JEOL» (рис. 2).

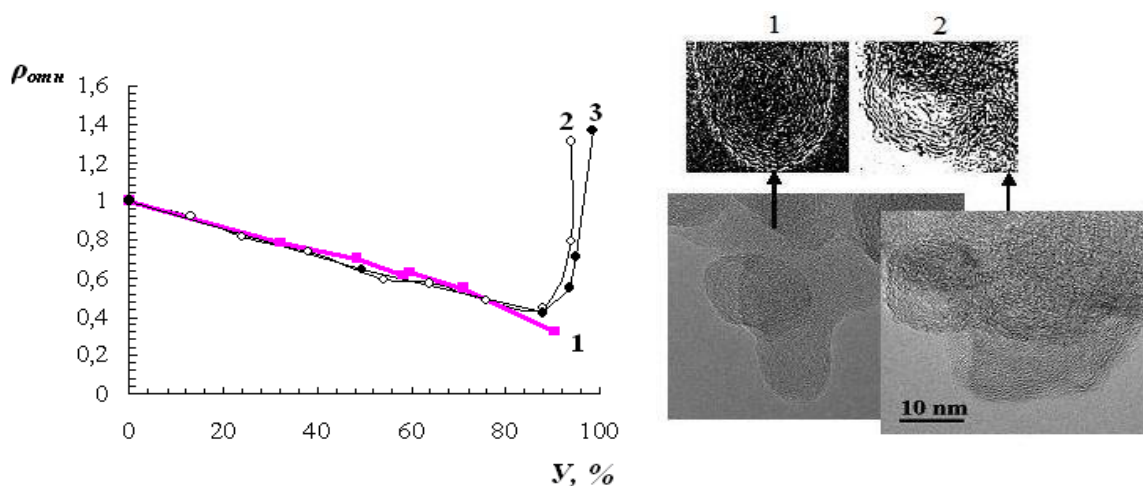


Рис.1. Зависимость относительной плотности частиц технического углерода: П 701 при 1000 °С (1) и П 399-Э при 900°С (2), при 1000 °С (3) от обгара

Рис.2. ПЭМ-изображения образца технического углерода П 399-Э до (1) и после (2) газификации в среде CO₂

Достигнутые значения ρ_k образца технического углерода П 701 при обгаре 91% в 1,6 раза выше, чем ρ_k образца технического углерода П 399-Э.

Таким образом, в данном исследовании получен порошок аэрогелевого типа на основе технического углерода П 399-Э с насыпной плотностью 92 кг/м³.

Полученный порошкообразный углеродный аэрогель может быть использован в составе композиционных аэрогелевых материалов на основе разных полимеров.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. J. Fricke, T. Tillotson, Thin Solid Films 1997, 297, 212.
2. С.С. Ставицкая, В.Е. Гоба, А.Н. Томашевская, Н.Т. Картель, Укр. хим. журнал 2006, 5, 31.
3. ГОСТ Р 54250-2010 Кокс. Определение реакционной способности кокса (CRI) и прочности кокса после реакции (CRS)
4. В.С. Соловьев, Н.Д. Сенин, Б.Н.Смирнов, Л.С. Тянь [и др.], в кн.: Производство и свойства углеродных саж. Вып. 1. Под ред. Сурувикина В.Ф. 1972, 96.
5. Тренихин М.В., Кряжев Ю.Г., Коваль Н.Н. и др. // Каучук и резина 2013, 3, 30
6. Vander Wal R.L, Tomasek A.J, Pamphlet M.I et al. // J Nanopart Res 2004, 6, 6, 555

РАЗРАБОТКА СПОСОБА НАНЕСЕНИЯ НА КРЕМНИЕВУЮ ПОДЛОЖКУ ПОЛИМЕРНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ СЛОЕВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НАНОЭЛЕКТРОНИКЕ

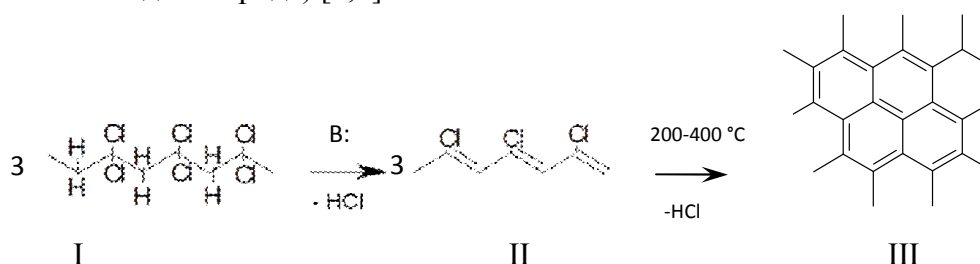
Е.С.Мартыненко¹, В.С.Солодовниченко¹, А.Б.Арбузов¹, О.В.Иващенко¹, Ю.Г.Кряжев²

1 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, 644040, Омск, Нефтяная, 54.

2 - Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, 644024, Омск, проспект Маркса, 15.

Согласно литературным данным, слой аморфного углерода (АУ) проявляет свойства химического сенсора, изменяя свои электрофизические свойства при адсорбции различных соединений (например, NO₂, NH₃ [1]). В недавних исследованиях ИППУ СО РАН [2] была показана возможность низкотемпературного синтеза АУ исходя из полихлорвиниленов - реакционноспособных полимеров с системой сопряжения, образующихся при дегидрохлорировании карбоцепных хлорполимеров (хлорированный поливинилхлорид и полимеры винилиденхлорида) под действием оснований. Растворимость хлорполимеров в органических растворителях позволяет наносить слои полимерного прекурсора АУ на различные подложки. Настоящая работа посвящена получению слоев АУ на кремниевых подложках, являющихся основой современной микроэлектроники.

На основе проведенных исследований предлагается методика нанесения слоев АУ, включающая в себя следующие стадии: нанесение исходного полимера из его раствора на кремниевую подложку, проведение дегидрохлорирования под действием основания в нанесенном слое хлорполимера(I) и последующая термообработка при температурах 200 - 400 °С, приводящая к межцепной конденсации полихлорвиниленовых цепей(II) с формированием графеновых структур(III). Такая последовательность операций соответствует следующей схеме трансформации хлорполимера в АУ (на примере поливинилиденхлорида) [2,3]:



Образование полисопряженных систем в слоях в процессе дегидрохлорирования было подтверждено УФ - спектроскопией. После 30 минут дегидрохлорирования регистрируются полосы поглощения при 225; 306 и 339 нм, что соответствует наличию 2, 5 или 6 сопряженных С=С связей.

Образование АУ в результате термообработки нанесенного на подложку полихлорвинилена было подтверждено методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Из приведенных на рис.1 результатов следует, что термообработанные образцы имеют однотипную морфологию первичных частиц. При этом наблюдаются конгломераты частиц произвольной формы. Размер первичных частиц варьируется в диапазоне 50 - 1000 нм. На тонких участках образца проявляется структура графеновых слоёв, обладающая низкой степенью упорядоченности. Согласно энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) содержание углерода в полученных слоях составляет более 90%.

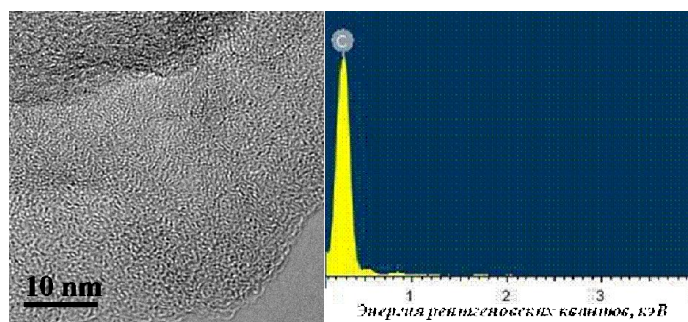


Рис.1. Результаты ПЭМ-ЭДС углеродного слоя, полученного термообработкой покрытия на основе дегидрохлорированного хлорированного поливинилхлорида.

Исследование слоев АУ методом КР - спектроскопии также показывают, что в процессе низкотемпературного синтеза углеродных структур при нагреве дегидрохлорированного ХПХВ происходит образование углеродного материала (рис. 2). Об этом свидетельствует появление широких полос при 1335 и 1590 см^{-1} , наблюдаемых в спектрах графитоподобных материалов – так называемые D- и G- полосы соответственно. Отношение интенсивностей D-и G-полос превышает 1, что указывает на образование разупорядоченного углеродного материала [4].

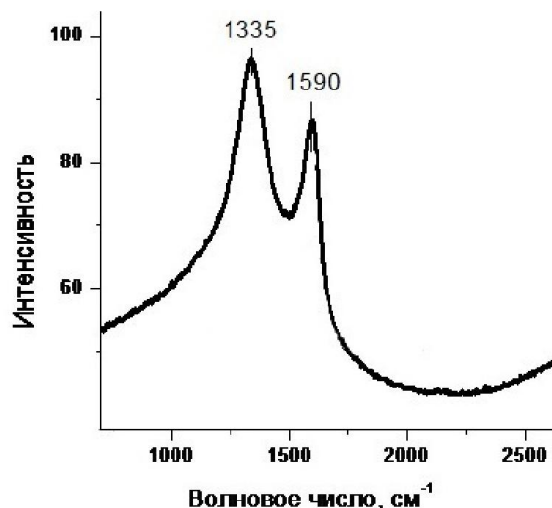


Рис. 2. КР - спектры углеродного слоя, полученного термообработкой покрытия на основе дегидрохлорированного хлорированного поливинилхлорида.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. V. Kumar, A.M. Zaitsev. Carbon, 50 (2012) 5008-5016
2. Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, Н.В. Антоничева, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов, В.А.Лихолобов. Эволюция структуры и сорбционных свойств дегидрохлорированных хлорполимеров при их термопревращениях. // Физикохимия поверхности и защита материалов.– 2009.- № 4.- С. 366-370.
3. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С. Низкотемпературный синтез sp^2 - углеродных структур с использованием полихлорвиниленов – реакционноспособных полимеров с системой сопряжения // Химия твердого топлива, 2012, № 5. С. 54-61
4. Букалов С.С. и др. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 углеродных материалов методами микро-спектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии // Рос. хим. ж. 2006. Т. 50. № 1. С. 83-91.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА АКТИВНЫМИ ФОРМАМИ КИСЛОРОДА

Маратканова Е. А., Раздьяконова Г. И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

Использование различных видов технического углерода в качестве наполнителей композиционных материалов основано на поверхностных явлениях, происходящих на разделе фаз. Эти явления зависят от функционального состава, гидрофильно-гидрофобных свойств, рельефа и энергии углеродной поверхности. Для получения технического углерода с высокими ионообменными свойствами, компонентов твердых ракетных топлив, наполнителей пластмасс с электроизоляционными свойствами, красителей полимеров в массе и т.д. требуется развитие технологий его окисления.

Основными функциональными группами на поверхности дисперсного технического углерода (ТУ), синтезированного путём термоокислительного пиролиза углеводородов являются кислородсодержащие (КФГ). КФГ могут служить активными центрами для селективной адсорбции ионов металлов из растворов [1], снижают гидрофобность углеродной поверхности, выступают в качестве активных центров в различных каталитических реакциях [2] и служат центрами модификации поверхности путем прививки или поверхностной реакции.

К наиболее перспективным окислителям относятся водные растворы перекиси водорода. В данном исследовании выбраны в качестве окислителей H_2O_2 и озон как эффективные для синтеза КФГ на поверхности углерода, не засоряющие продукт гетероатомами, и не изменяющие геометрические свойства окисленного ТУ.

О влиянии условий окисления технического углерода H_2O_2 и озоном на его рН и концентрацию КФГ в доступной литературе информации мало, поэтому целью данной работы является поиск методов окисления печного технического углерода при низких температурах, приводящих к генерации кислотных групп.

Объектами исследования служили образцы технического углерода разной дисперсности (табл.1).

Таблица 1.- Физико-химические свойства образцов технического углерода

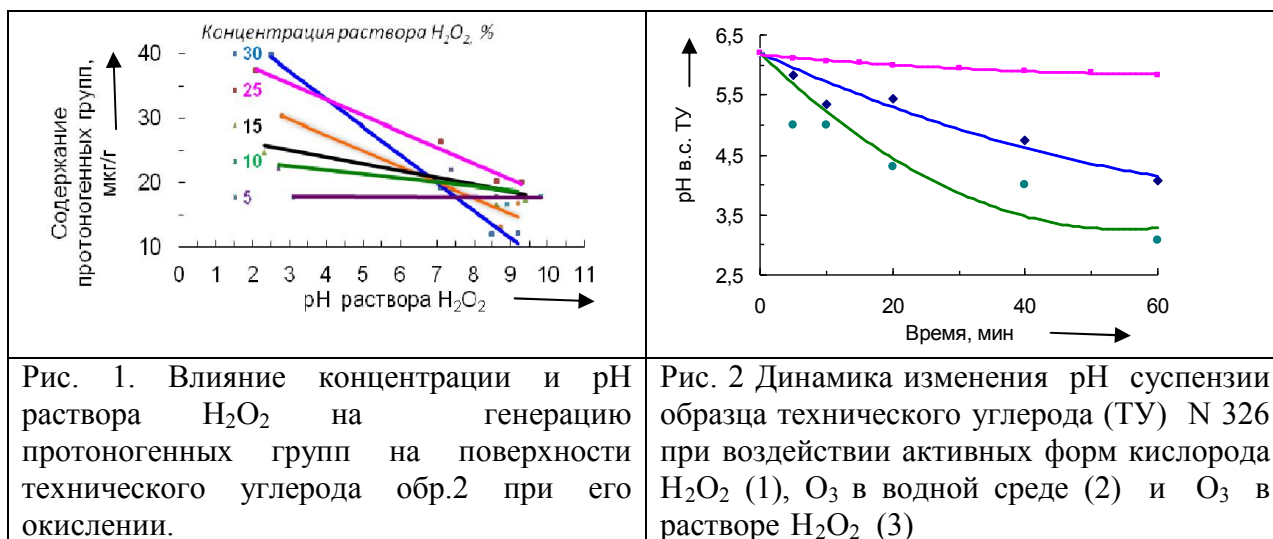
Наименование показателя	Значение показателя	
	обр.1	обр.2
Удельная площадь поверхности, m^2/g внешняя STSA	75	110
	77	173
Абсорбция дибутилфталата, $cm^3/100 g$	94	125
рН водной суспензии	6,8	7,5

Окисление образцов проводили в лабораторных условиях. Во вращающийся реактор помещали технический углерод, добавляли воду или 2 %-ный раствор перекиси водорода в соотношении по массе 1:1, озон из озонатора ($400 cm^3/ч$), выдерживали заданное время, полученный технический углерод высушивали и охлаждали.

Содержание кислорода в “активной” форме рассчитывали по сумме его количества в виде карбоксильных и фенольных групп. Сумму карбоксильных (сильнокислотных, $-COOH$) и фенольных ($-OH$) – определяли реакцией ионного обмена с $NaOH$, отдельно карбоксильных – с Na_2CO_3 [3, 4].

Результат ы. Изучены закономерности изменения концентрации кислотных групп от концентрации раствора H_2O_2 в диапазоне 5 - 30 % и рН раствора H_2O_2 в диапазоне от 10

до 2. Показано, что наибольшая концентрация протоногенных групп достигается в сильнокислотном диапазоне при pH 30 %-ного раствора H_2O_2 (рис. 1).



Таким образом, подбирая условия окисления – pH и концентрацию перекиси водорода, можно получать разновидности функционализированных видов технического углерода. Однако, использование концентрированных растворов перекиси водорода довольно сложно при практическом применении, а разбавленная H_2O_2 неэффективна (рис.2). Поэтому для усиления действия H_2O_2 , добавили к ней другой кислородсодержащий окислитель. Из литературы известно, что смесь окислителей активнее каждого из них, что объясняется образованием активных форм кислорода. При воздействии их на технический углерод можно ожидать ускорения гетерогенной реакции. Для проверки этого предположения изучено изменение pH суспензии технического углерода в среде 2 %-ной перекиси водорода, в которую пропускали озон с расходом $400 \text{ см}^3/\text{ч}$. При генерации кислотных групп pH водной суспензии технического углерода понижается до 2,5-3,5 ед. Действительно, окисление отдельно перекисью водорода или озоном приводит к снижению pH водной суспензии технического углерода на 0,3 и 2 ед. соответственно, а добавление озона к перекиси водорода - на 3 ед., что косвенно подтверждает предположение об образовании более активных форм кислорода в смеси окислителей, и указывает на эффективность их применения.

Закключение. Таким образом, окисление технического углерода 30-20% растворами перекиси водорода в сильнокислотной среде приводит к генерации кислотных групп. Но значительно эффективнее окисление смесью кислородсодержащих окислителей. Совместное действие перекиси водорода и озона существенно, на 3 ед, снижает pH водной суспензии технического углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства промышленности и торговли Российской Федерации в рамках Федеральной целевой программы №2 и государственного контракта № 12208.1007999.13.012.

Литература:

1. L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla // In: Radovic LR, editor. Chemistry and physics of carbon. - New York: Marcel Dekker, 2000. - V. 27. -P. 227–405.
2. Rodri'guez-Reinoso, F. Carbon. - 1998. – №3, V.36. - P. 159–175.
3. Черонис Н.Д., Ма Г.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М.: Химия, 1973. 463 с.
4. Boehm H.P. // Carbon. 2002. V. 40. P. 145.

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ФОРМОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО СОРБЕНТА ВНИИТУ-1

Лихолобов В.А., Пьянова Л.Г., Бакланова О.Н., Матюшенко Т.Н.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54; e-mail: medugli@ihcp.ru

Сорбционная терапия (гемосорбция, энтеросорбция, аппликационная сорбция) основана на применении пористых медицинских материалов, способных при контакте с биологической жидкостью адсорбировать на своей поверхности токсины различной природы и выводить их из организма.

Аппликационная сорбция (вulnerable сорбция) является одним из перспективных методов сорбционной терапии. Во время контакта сорбционного материала с раневой поверхностью из ран и раневых полостей извлекаются токсические вещества микробных клеток, бактериальных токсинов и др. Этому способствуют развитая пористая структура углеродных сорбентов и их биосовместимость с биологическими жидкостями.

В настоящее время углеродные сорбенты применяются в сорбционной терапии, но не всегда возможно использовать их в классическом виде (гранулы, порошки, волокно и др.), особенно для аппликационной медицины. Поэтому необходимо разрабатывать технологии изготовления углеродных сорбентов различных форм для расширения их области применения.

Наибольший интерес представляет гранулированный сорбент углеродный ВНИИТУ-1, обладающий уникальными свойствами.

В данной работе приведены результаты по отработке и оптимизации технологических параметров изготовления формованного углеродного сорбента ВНИИТУ-1. Формованный углеродный сорбент ВНИИТУ-1 изготавливается в виде цилиндров диаметром 8-10 мм с внутренним каналом 4-5 мм, длиной от 40 до 65 мм.

Изготовление формованного сорбента проводится в несколько стадий:

- смешение пластичной углеродной пасты;
- формование углеродных экструдатов диаметром 8-10 мм или 3-4 мм;
- сушка формованных углеродных экструдатов;
- карбонизация углеродных элементов в среде инертного газа (аргона);
 - науглероживание (уплотнение) углеродных элементов в среде углеводородного газа (пропана);
 - активация науглероженных углеродных элементов в окислительной среде (водяной пар);
- отмывка формованных углеродных сорбентов от пыли, сушка.

Формованный углеродный сорбент ВНИИТУ-1 является перспективным аппликационным материалом для акушерства.

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ТВЕРДОФАЗНОГО ПРОДУКТА ВОЗДЕЙСТВИЯ АНОДНЫХ МИКРОРАЗРЯДОВ НА ВОДНО-СОЛЕВЫЕ ЭМУЛЬСИИ ПЕНТАДЕКАНА

Сырьева А.В.^а, Калинина Т.А.^б

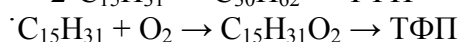
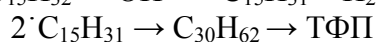
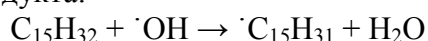
^аИнститут проблем переработки углеводородов СО РАН,
644018, г. Омск, ул. 5-я Кордная, 29

^бОмский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
644077, г. Омск, пр. Мира, 55А

Анодный микрозаряд возникает в системе вентильный металл (Al, Ti, Ta, Zr, Nb и др.) – оксид металла – раствор электролита и сочетается в себе пробой не только анодной оксидной пленки, но и образующегося газового пузырька. В небольшой области разряда (менее 1 мм) в течение времени порядка 10^{-3} с наблюдаются высокие напряжения, плотности тока и температуры. По оценке в статье [1] энергия единичного разряда составляет 5000 ккал/моль Al_2O_3 . В результате высокоэнергетического воздействия анодных микрозарядов на водно-солевые системы образуются различные газо- и жидкофазные продукты, а при обработке эмульсий углеводородов еще и твердофазные [2]. В работе [3] было исследовано влияние следующих факторов на образование твердофазных продуктов (ТФП): количества подведенной энергии, концентрации углеводорода в эмульсии, длины цепи углеводородного радикала (пентадекан, тридекан, декан), разных классов углеводородов (предельные и ароматические), концентрации раствора карбоната натрия, природы электролита (Na_2CO_3 и $Na_2B_4O_7$). В этой же работе рассматривались научные основы технологии очистки сточных вод от органических примесей анодными микрозарядами. В результате такой очистки образовывался твердофазный продукт, который можно было легко отделить от очищаемой воды. Но дальнейшее использование ТФП, к сожалению, не было рассмотрено. Поэтому для поиска способа применения твердофазного продукта необходимо было продолжить изучение его свойств и закономерностей образования.

В последующей работе [4] было предложено использовать эмульгатор для получения более концентрированных эмульсий, а также было исследовано влияние природы и концентрации электролита (Na_2CO_3 , K_2CO_3 , $(NH_4)_2CO_3$, $Na_2B_4O_7$) на процесс образования и свойства ТФП. Приготовление эмульсии проводили следующим образом: смешивали раствор электролита с пентадеканом и пальмитиновой кислотой, используемой в качестве эмульгатора, затем получали эмульсию с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН-1 (22 кГц). Приготовленную эмульсию обрабатывали анодными микрозарядами, генерируемыми на электроде из алюминиевого сплава АМг6. Образовавшийся твердофазный продукт отделяли от эмульсии, промывали четыреххлористым углеродом и высушивали при 60 °С. Более подробно методика эксперимента описана в работе [4].

Согласно ранее предложенной физико-химической модели [3] при росте газоплазменного пузырька эмульгированный углеводород растекается по его поверхности, где при взаимодействии углеводорода с образующимися ОН-радикалами и происходит образование твердофазного продукта:



В соответствии с этой моделью присутствие акцепторов ОН-радикалов в системе может влиять на скорость образования твердофазного продукта, что и было подтверждено экспериментально. Для растворов $Na_2B_4O_7$ наблюдалась наибольшая скорость образования ТФП, поскольку тетраборат-ион, в отличие от карбонат-иона, не обладает акцепторными свойствами [5].

Начальные энергетические выходы ТФП оказались на порядок меньше выхода продукта, полученного без эмульгатора. Вероятно, пальмитиновая кислота, стабилизируя образующуюся эмульсию, препятствует попаданию пентадекана в зону разряда, что и приводит к снижению выхода ТФП. Тем не менее, именно благодаря использованию эмульгатора возможно получение концентрированных и устойчивых эмульсий с помощью маломощных ультразвуковых установок и, следовательно, образование твердофазного продукта при обработке таких эмульсий анодными микроразрядами.

По ИК-спектрам, растворимости, данным термического анализа твердофазные продукты, полученные в присутствии пальмитиновой кислоты в разных растворах электролитов, схожи с продуктом, полученным без эмульгатора. Отличием явилось большее содержание кислорода в ТФП при использовании пальмитиновой кислоты согласно данным элементного анализа. При наблюдении в микроскоп высушенного ТФП в работе [3] было обнаружено, что твердый продукт состоит из тонких пластинок, толщиной не более 300 – 400 нм. Учитывая нанодисперсность, а также то, что ТФП не плавится и не растворяется в известных растворителях, можно предположить перспективность его использования в качестве модификатора полимеров при получении композиционных материалов.

Твердофазный продукт, образующийся в присутствии пальмитиновой кислоты, был использован при получении полимерных композиционных материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ). Чистый ПТФЭ имеет низкую износостойкость, что существенно ограничивает область его применения в экстремальных условиях. Для устранения этого недостатка зачастую прибегают к структурной модификации ПТФЭ введением различных наполнителей. Методика приготовления и испытания композитов с ТФП подробно описана в работе [4]. Было получено, что при введении в состав композита ПТФЭ – скрытокристаллический графит от 1 до 3,5 мас. % твердофазного продукта скорость изнашивания образца достоверно уменьшается. При изучении влияния различных модификаторов (углеводородное волокно, скрытокристаллический графит, ТФП) на скорость изнашивания композита с помощью полного факторного эксперимента также было установлено снижение износа при использовании ТФП.

Таким образом, твердофазный продукт, получаемый при воздействии анодных микроразрядов на эмульсии углеводородов, представляет собой частично окисленный поликонденсат пентадекана со сложной пространственной структурой и может быть использован в качестве модификатора ПТФЭ с целью улучшения его износостойкости. Особенно перспективно использование ТФП, образующегося при очистке сточных вод от тяжелых эмульгированных углеводородов анодными микроразрядами.

Литература

1. T. B. Van, S. D. Brown, G. P. Wirtz, *Am Ceram. Soc. Bull.* 1977, 6, 563.
2. Т. А. Калинина, А. М. Сизиков, Л. Т. Бугаенко, *Химия высоких энергий* 2001, 5, 393.
3. Т. А. Калинина, Дис. ... канд. хим. наук 2005.
4. А. В. Сырьева, Дис. ... канд. хим. наук 2012.
5. А. К. Пикаев, С. А. Кабакчи, *Реакционная способность первичных продуктов радиолитического разложения воды* 1982.

РАЗРАБОТКА КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ГАЗОВОЙ СМЕСИ "ВОДОРОД - МЕТАН"

Лучихина В.С.^{а,б}, Чесноков В.В.^{а,б}, Чичкань А.С.^а

^а Институт катализа СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

^б Новосибирский государственный технический университет,
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

Одно из важнейших направлений современной науки связано с проблемами селективного разделения компонентов газовых и жидкостных смесей. Технология керамических мембран и их применение в газоразделении, в очистке газов и в мембранном катализе развивается быстрыми темпами, но промышленное производство керамических мембран и их практическое применение в России находится на начальном этапе [1]. Керамические мембраны обладают рядом преимуществ перед полимерными: высокой термической стабильностью, химической инертностью и высокой механической прочностью [2].

Поэтому задача разработки керамических мембран актуальна.

Разработан состав и технология изготовления пористой алюмосиликатной керамики на основе оксида алюминия с использованием углеродных наноматериалов. Проведены исследования физико-технических и фильтровальных характеристик полученных образцов керамики.

Мембраны, приготовленные на основе гиббсита подвергнутого термохимической активации (продукт ТХА), не подходят для разделения газов, так как содержат значительное количество макропор. Исследования проницаемости мембран показали что, разделение газов не происходит. Возникает необходимость снизить пористость и размер пор, чтобы повысить селективность газоразделения водородосодержащих смесей. Чтобы повысить спекаемость образцов часть продукта ТХА была заменена на компонент стеклорой. Для создания нанопористых мембран предлагается введение в них углеродных нанотрубок (УНТ) с диаметром 3-5 нм. Углеродные нанотрубки были синтезированы методом каталитического разложения природного газа (рисунок 1) для дальнейшего применения в технологии получения керамических мембран.

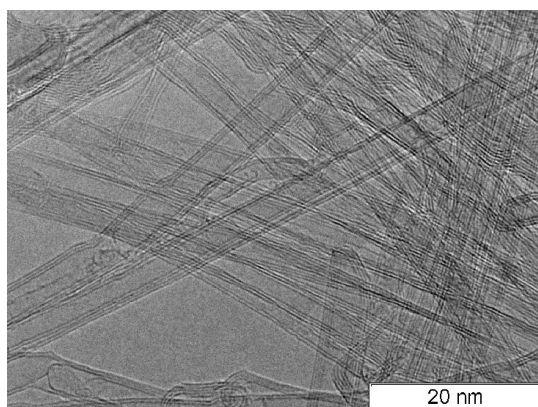


Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок УНТ

Для повышения селективности выделения водорода предлагается введение палладия. Было выбрано два способа нанесения палладия на образец:

- 1) Пропитка раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ мембраны Al_2O_3 - $(\text{УНТ}-\text{SiO}_2)$
- 2) Пропитка раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ углеродных нанотрубок с последующим их введением в алюмосиликатную матрицу (рисунок 2).

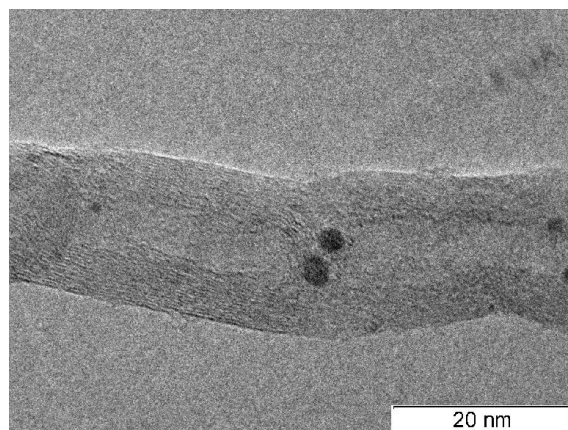


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок УНТ после нанесения 25мас.% Pd

Мембраны были прокалены и восстановлены в токе водорода при температуре 700 °С в течение 30 минут.

Были проведены испытания на газопроницаемость.

Испытания образцов, у которых часть продукта ТХА была заменена на компонент стеклобой, показали, что факторы разделения для газовых смесей H_2 - CH_4 и He - C_2H_6 увеличиваются. Наилучшие результаты получены для образца № 12-74.1 (62мас.% продукт ТХА–35% стеклобой -3%(УНТ+Pd)) мембраны.

Фактор разделения мембраны № 12-74.1 по отношению к водороду для H_2 - CH_4 смеси равен 2,2.

Дополнительная пропитка мембраны № 12-74.1 нитратом палладия привела к увеличению массы таблетки на 15%.

Фактор разделения мембраны № 12-74.1+15% Pd по отношению к водороду для H_2 - CH_4 смеси равен 3. Следует отметить, что максимальный фактор разделения при реализации механизма по диффузии Кнудсена для H_2 - CH_4 смеси равен $(m_{CH_4}/m_{H_2})^{0,5}=2,8$. Как установлено, фактор разделения по водороду превышает эту величину. Следовательно, можно сделать вывод что перенос газа через мембрану № 12-74.1+15% Pd осуществляется по двум механизмам – механизму растворения-диффузии водорода в палладии и механизму диффузии Кнудсена.

В ходе выполнения данного исследования были разработаны составы алюмосиликатной керамики и изготовлены опытные образцы на основе оксида алюминия с применением углеродных нанотрубок.

Исследования свойств образцов показали, что замена части продукта ТХА на компонент стеклобой и введение в образец палладия снижает пористость и уменьшает размер пор, что приводит к увеличению фактора разделения мембраны газовой смеси H_2 - CH_4 .

Литература

1. С.М. Азаров и др. Стекло и керамика №3.2008 – 4с.
2. Г.Г. Каграманов, Е.С. Лукин ; Международный Научно-Технический Журнал. – Киев, 2004. – №6. – С. 23-29.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ СИЛИКАТ СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИЛАПАТИТОВ

Зайц А.В., Голованова О.А., Бердинская М.В.

Омский государственный университет имени Ф. М. Достоевского
просп. Мира, 55А, Омск, 644077

Одной из областей применения гидроксилapatита (ГА) является изготовление имплантатов для ортопедии и травматологии, где применяются методы ионно-плазменного, магнетронного и электрохимического нанесения ГА на металлические изделия, поэтому температурное поведение таких материалов в различных процессах является важным свойством. Результаты термического анализа [1] свидетельствуют о том, что чистый ГА термически менее устойчив по сравнению с его анион-замещенными формами, в том числе и кремний-замещенного гидроксилapatита (Si-ГА). Ранее нами было показано, что в процессе образования кремний-замещенного гидроксилapatита имеет место разрыхление кристаллической решетки гидроксилapatита и повышение степени ее дефектности, что в свою очередь способствует лучшей резорбируемости, а, следовательно, и биоактивности гидроксилapatита, модифицированного в форму Si-ГА [2].

Цель данной работы является выявление закономерностей и особенностей термического воздействия на ГА различной стехиометрии, полученных осаждением из модельного раствора внеклеточной жидкости типа SBF, $\text{SBF} + \text{SiO}_4^{4-}$ при варьировании концентрации силикат-ионов.

В качестве исходных объектов исследования были выбраны образцы кремний-замещенного гидроксилapatита с концентрацией силикат-ионов 0,5;1,0;1,5;2,5;5,0%. В качестве основных соединений - поставщиков силикатных групп были выбраны Na_2SiO_3 и тетраэтоксисилан (ТЭС), как наиболее часто используемые. Массовое содержание кремния в исходном растворе составляло 0,5, 2,5 и 5,0%. Термический анализ проводили в течение 2 часов при варьировании температурах в диапазоне 200, 400, 600, 800 и 1000⁰С. По окончании времени эксперимента твердые фазы анализировали рентгенофазовым анализом. Морфологию осадков изучали с помощью микроскопа МБР-1.

Как видно из полученных термических кривых (рис.1, 2) в интервале температур 100-1000⁰С наблюдается уменьшение массы образцов Si-ГА. Наибольшее уменьшение массы соответствует диапазону температур 25-400⁰С, что связано с удалением адсорбционной и кристаллизационной воды и легколетучих примесей (для образцов с органической добавкой кремния).

В интервале температур 600-1000⁰ происходит дальнейшее удаление карбонат-ионов из структуры апатита, а также частичное разложение кальций-избыточного ГА с образованием стехиометрического соединения и фазы β-трикальция фосфата [3].

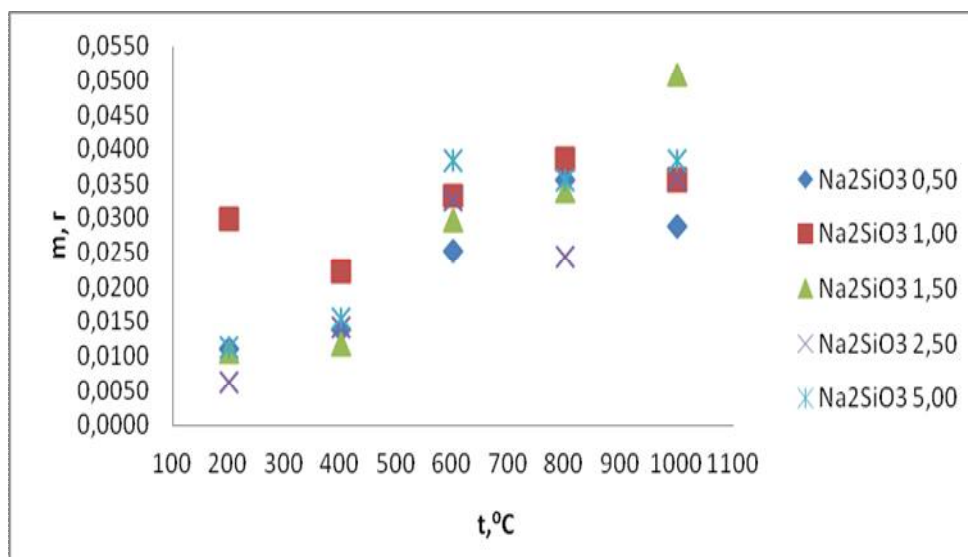


Рис. 1 Термогравиметрические кривые образцов ГА с различным массовым содержанием кремния в форме Na_2SiO_3 .

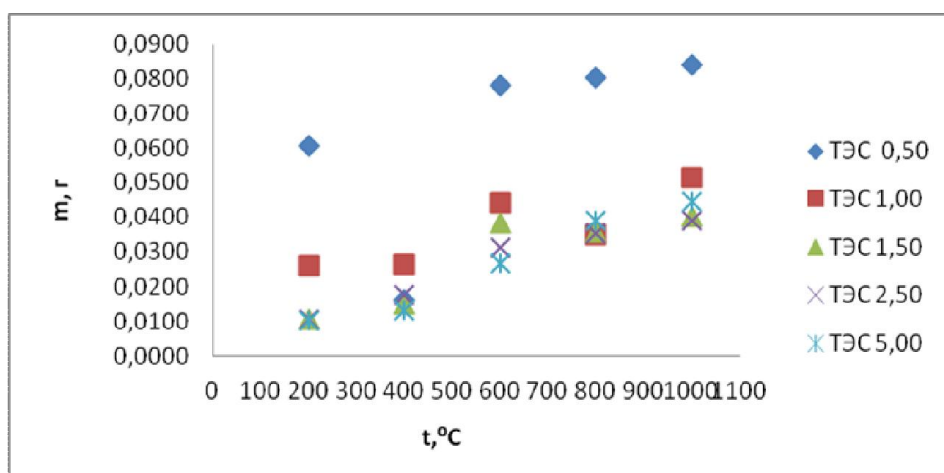


Рис.2 Термогравиметрические кривые образцов ГА с различным массовым содержанием кремния в форме тетраэтоксисилана

Таким образом, в результате исследования процесса термогравиметрии кремний-замещенного гидроксиапатита установлено, что термическая стойкость образцов возрастает с увеличением количества кремния в Si-ГА, а наибольшее потеря массы соответствует диапазону температур 25-400°C.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ, в рамках государственного задания ВУЗам в части проведения научно-исследовательских работ на 2014–2016 гг., проект № 2953.

Литература

1. Богданова Е.А. Физико-химические свойства биоактивных композиционных материалов на основе фосфатов кальция и кремнийорганических соединений // Автореф. дис. ции на соискание ученой степени кандидат а химических наук, Екатеринбург. 2012. С. 13-14.
2. Бердинская М.В. Зайц А.В., Голованова О.А. Синтез и исследование биорезорбируемости кремний-замещенного гидроксилатапатита. Бутлеровские сообщения. 2014 Т.37. №1. С.48-54.
3. Солоненко А.П., Голованова О.А., Фильченко (Бердинская) М.В. и др. // Вестник Омского университета . 2012. №2. С. 135-138.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ АЗОТДОПИРОВАННЫХ МУНТ В СЛЕДСТВИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ИМПУЛЬСНЫХ ИОННЫХ ПУЧКОВ

Корусенко П.М.^a, Болотов В.В.^a, Несов С.Н.^a

^a Омский научный центр СО РАН, 644018, 5 кордная 29, Омск, Россия.

E-mail: korusenko@obisp.oscsbras.ru

Слои МУНТ ориентированные перпендикулярно подложке хорошо себя зарекомендовали в качестве чувствительной матрицы для элементов микро-, наноэлектроники (газовые сенсоры, эмиттеры, суперконденсаторы, нанопровода) благодаря уникальной электронной структуре и возможности изменения ее в широких пределах. Однако формируемые слои УНТ зачастую не обладают требуемым набором физико-химических свойств и в большинстве случаев требуется их модифицировать для придания необходимых характеристик. Одним из перспективных методов физического модифицирования слоев МУНТ является применение импульсных ионных пучков, способное за счет сильно неравновесных процессов возникающих за достаточно короткий промежуток времени (~60 нс), градиентов температуры и давления, а также последующих ударных волн изменять электронную структуру отдельных МУНТ с возможным формированием новых фазовых состояний [1].

Облучение слоев ориентированных МУНТ проводилось импульсными ионными пучками в ТГУ со следующими параметрами: состав пучка H⁺ – 15%, C⁺ – 85%, энергия 300 кэВ, длительности импульса 60 нс, плотность тока ~20 А/см², количество импульсов от 1 до 10. Исследование трансформации электронной структуры анализируемых образцов осуществлялось с применением поверхностно чувствительных методов XPS и XANES реализованных на станции RGL Российско-Германского канала синхротронного излучения электронного накопителя BESSY II, а также XPS на аналитическом комплексе LAS 3000 (Riber) в Омском научном центре.

Анализ XPS линий основных уровней углерода C1s, кислорода O1s, Fe 2p XANES линии C KLL показал значительное изменение электронной структуры МУНТ в анализируемом слое после облучения углерод-протонным импульсным пучком. Зарегистрировано изменение формы линии C1s у основания со стороны больших энергий связи и увеличение FWHM на 0,2 эВ (FWHM линии C1s исходных слоев МУНТ 1,7 эВ) при однократном воздействии импульсных ионных пучков. В XANES спектре К-края углерода наблюдается увеличение интенсивности π^* и σ^* состояний, особенности E и F за краем поглощения объединяются, что характерно для атомов углерода, находящихся в sp³ состоянии.

Наибольшие изменения наблюдаются в образце, облученным десятью импульсами. В XPS спектрах углерода данного образца зафиксировано значительное увеличение FWHM линии ~2,3 эВ, смещение максимума линии C1s в сторону больших энергий на 0,2 эВ относительно спектра исходных слоев МУНТ (284,6 эВ), рост интенсивности высокоэнергетического компонента, уменьшение значения D параметра оже-линии C KVV. Все эти изменения обусловлены формированием новых структурных состояний на поверхности отдельных МУНТ, увеличивающие долю атомов углерода, находящихся в тетраэдрической ориентации [1]. Формирование данных структур возможно из сильно дефектных поверхностных слоев МУНТ, что хорошо согласуется с данными, полученными из XANES спектроскопии. Исследование методом высокоразрешающей ПЭМ показало, что в результате десятикратного воздействия импульсными ионными пучками происходит сворачивание поверхностных слоев отдельных МУНТ в структуры типа онионов и бареллей, а также формирование тонких УНТ с диаметром от 1-10 нм, не обладающих бамбукообразной структурой, характерной для азотдопированных УНТ.

Размеры данных УНТ позволяют утверждать, что они содержат малое количество графеновых слоев, а часть из них, по-видимому, является одностенными или двухстенными нанотрубками.

Предположительно формирование структур типа онионов и бареллей связано со сворачиванием поверхностных сильно дефектных слоев МУНТ из-за возникающих термомеханических напряжений, обусловленных воздействием импульсных ионных пучков. Образование тонкостенных УНТ, по-видимому, происходит из пароплазменного облака углерода, возникающего непосредственно после облучения. Катализатором роста данных трубок могут выступать частицы железа, находящиеся на поверхности и приповерхностных областях исходных МУНТ.

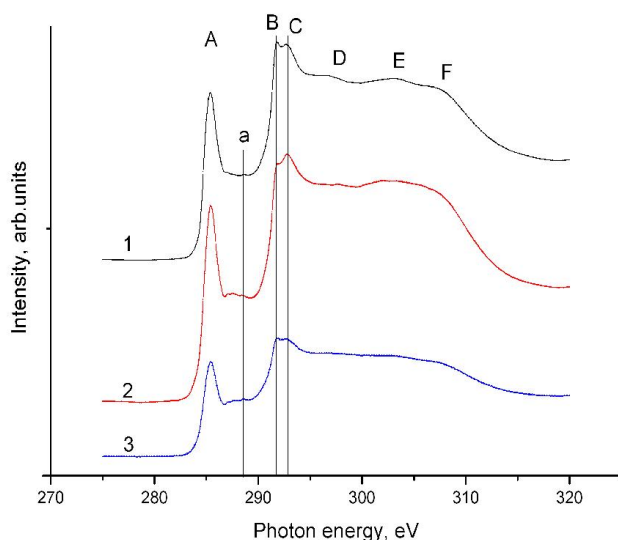


Рис. 1. XANES K-край поглощения углерода для исследуемых образцов: 1) исходные слои МУНТ; 2) слои МУНТ, облученные 1 импульсом; 3) слои МУНТ, облученные 10 импульсами

Литература

1. В.В.Болотов, П.М.Корусенко, С.Н.Несов, С.Н.Поворознюк, ФТТ, 56, 802

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ИЗ РАСТВОРОВ, МОДЕЛИРУЮЩИХ СОСТАВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

Солодянкина А. А., Голованова О. А.

Омский государственный университет имени Ф. М. Достоевского
просп. Мира, 55А, Омск, 644077

Процессы кристаллизации малорастворимых соединений всегда привлекали внимание исследователей [1, 2]. Интерес вызван тем, что данные соединения входят в состав патогенных минералов и являются болезнями организма человека, например, артериосклероз – заболевание, связанное с отложением солей кальция в сосудах. Кроме того, изучение данных соединений вызывает интерес при синтезе перспективных биоматериалов [3]. Сведения о кристаллизации патогенных и физиогенных малорастворимых соединений из биологических жидкостей весьма малочисленны [4].

Основной сложностью при изучении таких систем является их состав. Биологические жидкости состоят из множества компонентов, как неорганических, так и органических [5].

За последние годы увеличился процент патогенного минералообразования в кровеносных сосудах, сердечных клапанах. Это связано с целым рядом факторов как экзогенного характера, так и эндогенного [1, 6]. Поэтому, изучение процессов кристаллизации малорастворимых соединений образующихся в организме человека с целью профилактики и предотвращения заболеваний является актуальным направлением научных исследований.

Для изучения кристаллизации раствора, моделирующего состав плазмы крови [5], были приготовлены растворы, содержащие ионы, совместное присутствие которых не дает малорастворимых соединений.

После сливания эквивалентных объемов растворов определяли следующие показатели: периоды индукции, оптическую плотность, электропроводность, остаточную концентрацию кальция. Для определения периодов индукции был использован визуальный метод.

Известно, что неорганические и органические добавки влияют на процесс кристаллизации [7,8]. Для изучения их влияния использовали растворы с пересыщением 10, во время приготовления растворов вводили добавки ионов магния, аланина и глюкозы.

По окончании времени эксперимента твердые фазы отфильтровывали, высушивали и анализировали рентгенофазовым анализом. Морфологию осадков изучали с помощью микроскопа МБР-1.

В результате исследования выявили, что по мере увеличения степени пересыщения модельного раствора время индукции уменьшается. По полученным значениям периодов индукции рассчитали общий порядок реакции и удельную поверхностную энергию. Получено, что с увеличением пересыщения растет значение поверхностной энергии.

Установлено, что ионы магния промотируют процесс нуклеации, причем данный эффект снижается при увеличении концентрации добавки. В свою очередь, аланин и глюкоза достаточно сильно ингибируют скорость стадии зародышеобразования (в ≈ 50 раз). Для выбранных пересыщений (5, 10, 20, 30, 40) был снят ряд кинетических кривых при варьировании рН раствора. Полученные кинетические кривые были обработаны и, графическим методом определен порядок реакции роста кристаллитов. Наиболее адекватно описывает кинетику роста в изучаемой системе, уравнение для реакции второго порядка. Исходя, из этого были, рассчитали константы скорости. Отмечена зависимость константы от рН, и величины пересыщения, но при этом порядок значений констант отличается незначительно. По нашему мнению зависимость констант от рН связана с формой нахождения фосфат-ионов в растворе. В диапазоне рН от 7 до 8 присутствуют гидрофосфат- и дигидрофосфат-ионы, поэтому в данном диапазоне рН могут кристаллизоваться октофосфат кальция (рН = 5.5-7.0), кальций дефицитный гидроксиапатит (рН = 6.5-9.5) и аморфный фосфат кальция (рН = 5-12), что подтверждает сложность протекающих процессов.

По аналогии с процессом нуклеации, для изучаемых добавок были получены кинетические кривые. Все добавки уменьшают концентрацию ионов кальция в исходном растворе. При увеличении концентрации ионов магния в растворе увеличивается остаточная концентрация кальция.

Для аланина и глюкозы обратная зависимость: чем больше концентрация аланина и глюкозы в растворе, тем меньше остаточная концентрация ионов кальция. Для аланина характер зависимости концентрации кальция от времени такой же, как для магния (постепенное увеличение).

Рентгенофазовый анализ полученных твердых фаз показал, что в полученных осадках при небольших пересыщениях (3-20) кристаллизуется октофосфат кальция, а при больших пересыщениях (20-50) – октофосфат кальция с примесями гидроксиапатита.

Таким образом, в результате работы был определен порядок и константа нуклеации ($n = 1.6$; $k = 88.61$) фосфатов кальция образующихся в модельном растворе плазмы крови. Определены порядок и константы процесса роста кристаллов фосфатов кальция,

образующихся в модельном растворе плазмы крови. Проведено сравнение типов микрокристаллизации модельных растворов плазмы крови для систем с различным исходным пересыщением. В составе твердой фазы обнаружено присутствие октокальцийфосфата и кальций-дефицитного гидроксиапатита. Было изучено влияние добавок на процесс кристаллизации модельных растворов плазмы крови.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 13-05-90432-Укр_ф_а).

Литература

1. Баринов С.М. Тенденции в разработке керамических и композиционных материалов на основе фосфатов кальция. Российский химический журнал. 2009. ЛП. №2. С.123-130.
2. Герк С.А., Голованова О.А., Клушин В.А. Фазовый, элементный, аминокислотный и структурный состав физиогенных минералов. Бутлеровские сообщения. 2012. Т.32. №12. С.80-89.
3. Голованова О.А. Биоминеральные композиты из организма человека: теория, практика, перспективы. Бутлеровские сообщения. 2011. Т.24. №3. С.113-122.
4. Голованова О.А. Особенности патогенного минералообразования. Вестник Томского государственного университета. 2008. №313. С.215-224.
5. Биохимия. Под ред. Е.С. Северина. М.: ГЭОТАРМед. 2003. 356с.
6. Голованова О.А. Патогенные минералы в организме человека. Омск. 2007. 396с.
7. Голованова О.А., Пунин Ю.О., Высоцкий А.С., Ханнанов В.Р. Влияние неорганических и органических примесей на нуклеацию одноводного оксалата кальция. Химия в интересах устойчивого развития. 2011. №19. С.501-508.
8. Голованова О.А., Ачкасова Е.Ю., Пунин Ю.О., Желяев Е.В. Основные закономерности кристаллизации оксалата кальция в присутствии аминокислот. Кристаллография. 2006. Т.51. №2. С.376-382.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ – УНВ/УГЛЕРОДНЫЕ МАКРОВОЛОКНА

Токарева И.В.^а, Мишаков И.В.^{а,б}, Корнеев Д. В.^в

^а Институт катализа им. Борекова СО РАН, пр. ак. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

^б Новосибирский государственный технический университет, пр. Карла Маркса 20, Новосибирск, 630073

^в Государственный научный центр вирусологии и биотехнологии «Вектор», р.п. Кольцово Новосибирской области, 630559

В век нанотехнологий, инноваций и постоянно набирающего темп научно-технического прогресса наиболее востребованными становятся материалы, обладающие уникальными свойствами. Ярким примером подобных материалов являются углепластики, состоящие из полимерной матрицы и углеродных макроволокон, играющих роль армирующей добавки. Их основные характеристики: низкая плотность, дешевизна, простота обработки и формования, а также коррозионная устойчивость.

Как правило, углеродные макроволокна, получаемые пиролизом полимерного предшественника, характеризуются сравнительно гладкой поверхностью (близкой к геометрической), которая нуждается в дополнительном модифицировании с целью увеличения степени адгезии в системе «армирующая добавка/полимерная матрица» [1]. Существуют различные подходы к модифицированию макроволокон: частичное окисление поверхности (травление в кислоте, плазменная обработка, электроокисление), а также методы химической «пришивки» [2]. В то же время известно, что большинство вариантов обработки поверхности ведут к нарушению структуры материала и как следствие к ухудшению механических характеристик углеродных макроволокон [3].

Поэтому нами предлагается метод обработки, заключающийся в зауглероживании поверхности макроволокна углеродными нановолокнами (УНВ). Результат модифицирования представлен на рисунке 1.

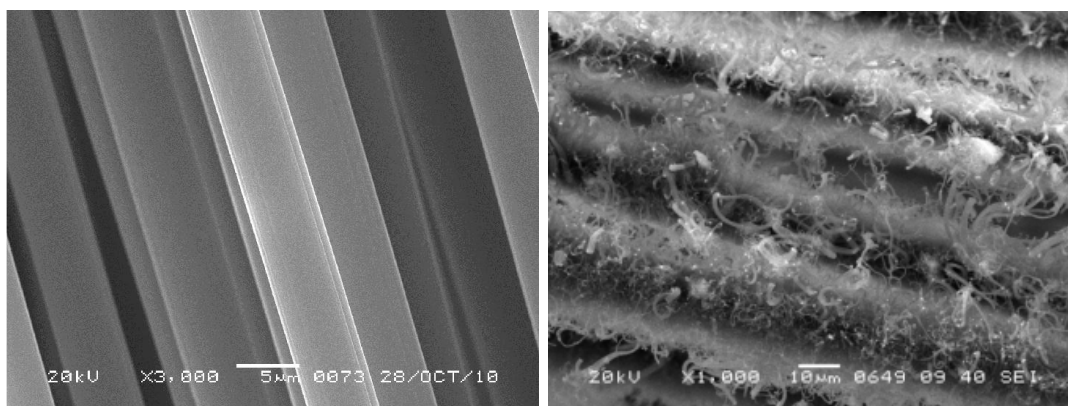


Рис. 1. Снимки СЭМ исходного образца макроволокна (слева) и углерод-углеродного композита УНВ/МВ (справа)

В ходе исследования была разработана методика модифицирования поверхности различных типов углеродных макроволокон (фибра, нить и ткань) с целенаправленным получением нановолокон необходимой длины и морфологии.

Показано, что предложенная методика позволяет эффективно модифицировать любые варианты изделий из углеродных волокон путем нанесения на их поверхность УНВ.

Была изучена кинетика разложения различных углеводородов в гравиметрической проточной установке с весами Мак-Бена. Особое внимание было уделено возможности переработки хлорорганических отходов и попутных нефтяных газов с получением углерод-углеродных композитов УНВ/МВ при использовании никель и никель медных катализаторов. Было показано, что введение добавки меди в состав катализатора приводит к образованию дисперсных сплавных частиц Ni-Cu и стабилизирует работу катализатора (рис.2).

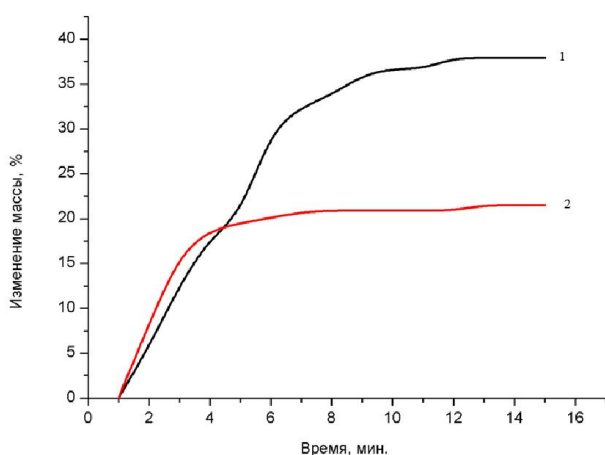


Рис. 2. Рисунок 1. Кинетика роста УНВ в условиях разложения смеси C2-C4 в зависимости от состава катализатора, 600 °С: 1 - 2.5 % (Ni-Cu)/МВ, 2 – 2.5 % Ni/МВ

Установлено, что при нанесении 15-20% УНВ происходит существенное увеличение внешней поверхности углеродных макроволокон (таб. 2).

Таблица 2. Текстурные характеристики композитов УНВ/МВ, полученных при разложении различных углеводородов. Исходный образец: УКН-М 5000

N	Катализатор	УВ-сырье	Т реакции, °С	Выход УНВ, г/Г _{МВ}	S _{ВЕТ} , м ² /г	
					Исходный образец	После модифицирования
1	2,5 % Ni	Этилен	600	0,3	1.8	25
2		C ₂ -C ₄	700	0,2		6

Было показано, что композиты, содержащие поверхностно-модифицированный наполнитель, характеризуются улучшенными физико-механическими свойствами (~ 20 % по сравнению с исходным ПЭ80) при сохранении достаточной эластичности материала.

Литература

1. Симамура С. Углеродные волокна. М.: Мир, 1987.
2. Zhang R.L., Huang Y.D., Liu L., Tang Y.R., Su D., Xu L.W. Applied Surface Science, 2011, 257, 3520
3. Zhang R.L., Huang Y.D., Su D., Liu L., Tang Y.R. Materials and Design, 2012, 34, 649

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ГЛОБУЛЯРНОГО УГЛЕРОДА ТЕРМООБРАБОТАННОГО ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Ю.В. Суровикин, А.Г. Шайтанов, В.А. Дроздов, И.В. Резанов, И.В. Муромцев

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

Одним из актуальных направлений применения наноразмерных углеродных порошков являются автономные электрохимические системы для получения и хранения электрической энергии, отличающиеся различным принципом действия и выполняемыми задачами. Работа является продолжением исследований по развитию физико-химических основ процесса получения электропроводного наноглобулярного углерода, изучению его свойств и созданию ряда новых углеродных функциональных материалов – электропроводящих компонентов активных масс электродов различных конструкций.

В работе приведены результаты исследования структурных изменений и свойств нанодисперсного глобулярного углерода (НДГУ) после термоокислительного воздействия водяным паром. Проведена термоокислительная обработка неэлектропроводных образцов НДГУ марок П145, П234 и П514. Свойства и структурные характеристики полученных образцов исследованы в сравнении с электропроводными НДГУ П267Э, Printex XE2b, Vulcan XC-72, Ketjen EC.

Ранее обнаружено, что термоокисление водяным паром частиц П145 приводит к снижению на порядок величины электрического сопротивления [1]. Настоящие исследования показывают, что зависимость электросопротивления от степени его сжатия для термоокисленного (при степени термоокислительной обработки η от 25 до 80 %) порошка П 145 имеет аналогичный вид, как для серийных электропроводных порошков П 267Э, Printex XE2b, Ketjen EC, так и для неэлектропроводных П234 и П514, подвергшихся активации водяным паром при таких же степенях термоокислительной обработки. При этом сопротивление частиц П145 снижается до значений, соответствующих сопротивлениям частиц сверхэлектропроводных

порошков, какими считаются Printex XE2b и Ketjen EC. Если сравнивать сопротивление термоокисленных порошков П 145 с сопротивлением порошков серийных отечественных марок П514 и П234 и, в том числе, электропроводной П 267Э, то оно имеет меньшие значения. Причем, установлено, что снижение электросопротивления от степени термоокислительной обработки для П145 происходит быстрее по сравнению с другими образцами НДГУ и сопровождается наиболее сильным ростом удельной адсорбционной поверхности, достигающей значений до 1800 м²/г.

Применение современных структурных методов исследований позволило установить, что изменения электросопротивления частиц П145 и других термоокисленных образцов коррелирует с одним из основных параметров, получаемых с помощью спектрального метода КР и характеризующего происходящие изменения в микроструктуре частиц, – отношением интенсивностей I_D/I_G полос D и G. При использовании метода РСА показано, что основные изменения в микроструктуре углеродных наночастиц, ответственных за снижение сопротивления под влиянием глубины термоокисления связаны с увеличением размеров области когерентного рассеяния в направлении кристаллографической оси а (L_a). При этом наблюдается подобие происходящих структурных изменений как при термоокислении (η от 25 до 80 % и T=1200 К), так и при чисто термическом нагреве (T=1000 – 2600 К) [2].

В результате установления взаимосвязи между электрическим сопротивлением материала и отношением интенсивностей D и G полос в КР спектре, а также между этим отношением и степенью окисления или температурой термообработки (образования) наноразмерных углеродных порошков, появляется возможность целенаправленного влияния на уровень их электропроводности, размеры частиц и микроструктурные характеристики.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. Суровикин В.Ф., Шайтанов А.Г., Суровикин Ю.В. и др. Влияние термоокислительной обработки частиц технического углерода на их структурные характеристики и электропроводность // Материалы VIII Междунар. научно-техн. конф. «Динамика систем, механизмов и машин». Омск: Изд-во ОмГТУ, 2012. С. 234.
2. Gruber T., Zerda T.W., Gerspacher M. // Carbon. 1994. V. 32. № 7. P. 1377.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПИРОЛИЗА ЭТИЛЕНА НА ПОВЕРХНОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ОБРАЗОВАНИЕМ ЛАТЕРАЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Красников Д.В.^{а,б}, Кузнецов В.Л.^{а,б}, Шуваева М.А.^а, Мосеев С.И.^а, Ищенко А.В.^а, Ткачев Е.Н.^в, Аникеев О.Б.^в, Романенко А.И.^{б,в}, Бокова-Сирош С.Н.^г, Образцова Е.Д.^г

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьев а 5, Новосибирск

^бНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск

^вИнститут неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, пр. Лаврентьева 3, Новосибирск

^гИнститут общей физики им. А.М. Прохорова РАН, ул. Вавилова 38, Москва

Свойства многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), полученных методом каталитического CVD, значительным образом зависят от наличия примесей и

концентрации дефектов в графеновой структуре. Аморфный углерод, полиароматические углеводороды (ПАУ) и фрагменты графеновых структур наиболее часто встречаются на поверхности МУНТ. В настоящей работе мы исследовали пиролиз этилена на поверхности МУНТ в условиях, характерных для синтеза нанотрубок методом каталитического CVD (600-750°C, давления реагентов,). Выбор этилена обусловлен его распространённостью в качестве субстрата при синтезе МУНТ.

На основании данных формальной кинетики протекания процесса были развиты предположения о его механизме и получено формальное кинетическое уравнение брутто-реакции. Было показано, что скорость реакции пропорциональна площади поверхности нанотрубок, а порядок реакции по этилену близок к 2. Наблюдаемая энергия активации процесса (~260 кДж/моль) оказалась близка к соответствующему значению порога для реакции образования радикалов в результате столкновения двух молекул этилена ($C_2H_5^*$ и $C_2H_3^*$ ~250 кДж/моль). Радикальный механизм процесса, протекающий через образование ПАУ, также подтверждается большим количеством полиароматических углеводородов, обнаруженных в отходящих газах методом ГХМС. Влияние на протекание реакции других компонентов было также исследовано. Полученные данные могут быть использованы для оптимизации параметров работы промышленных реакторов синтеза МУНТ с псевдооживленным слоем катализатора.

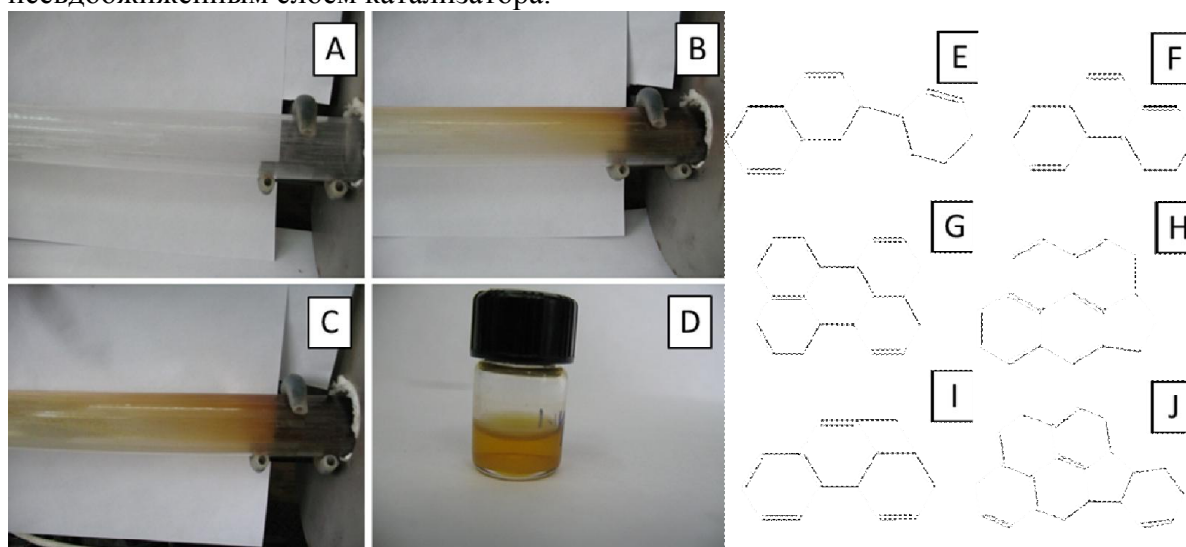


Рис. 1. Фотографии выхода из горячей зоны трубчатого реактора при времени науглероживания ($T=7340C$) А – 0, В – 1, и С 2 часа. D – раствор веществ, конденсировавшихся на стенках реактора, в пентане. E-J вещества, обнаруженные с помощью ГХМС.

С помощью комплекса физико-химических методов, включающего в себя газовую хроматографию, анализ поверхности методом БЭТ, ПЭМ высокого разрешения, КР спектроскопию, РФА на синхротронном излучении и исследования температурной зависимости проводимости, нам удалось охарактеризовать новые углерод-углеродные композиты с позиций их структуры и свойств. Было показано, что образовавшиеся отложения состоят из хлопьевидных фрагментов sp^2 -углерода, которые, в свою очередь, образуют слоистую структуру с высокой степенью разупорядоченности (отложения рентгеноаморфны) (рис.1).

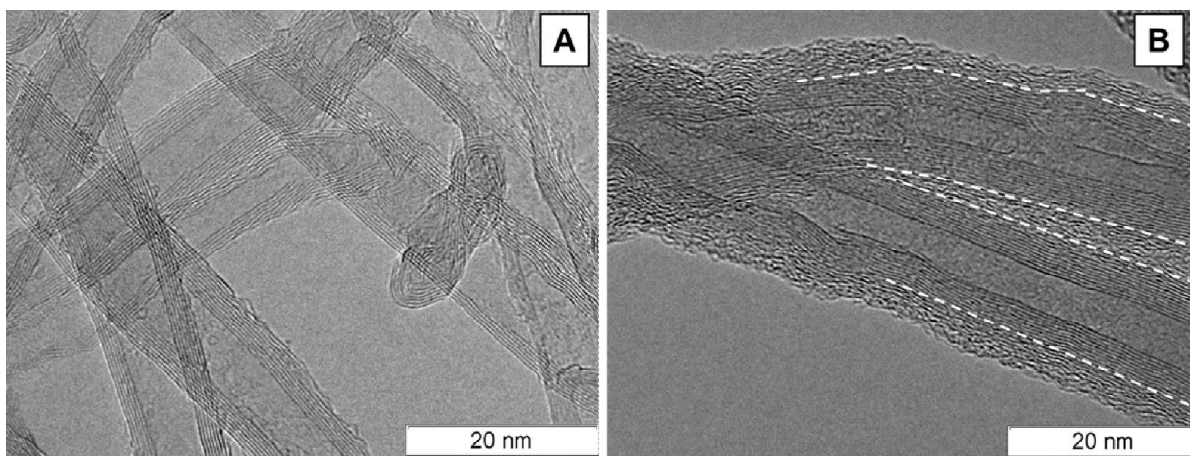


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ высокого разрешения исходных МУНТ (А) и МУНТ обработанных этиленом в течение 2 часов при 734 °С (В). Примерные границы «МУНТ/углеродные отложения» выделены белым пунктиром.

Таким образом, полученные углерод-углеродные композиты можно рассматривать, как МУНТ с высокой степенью дефектности внешних слоев и модифицированными свойствами. При длительной обработке МУНТ этиленом можно добиться значительного увеличения диаметра системы «нанотрубка-отложения» (вплоть до удвоения относительного исходного диаметра), что в свою очередь позволяет варьировать такие свойства материала, как плотность, площадь поверхности и т.п. При вариации времени и температуры обработки МУНТ можно модифицировать электропроводность, окислительную устойчивость и дефектность поверхности нанотрубок. Поэтому процесс разложения этилена на поверхности МУНТ может рассматриваться как газофазная функционализация последних, который не разрушает вторичную структуру нанотрубок и может быть использован для двух и трехмерных структур (массивы и шарики) углеродных материалов.

Работа выполнена при использовании оборудования ЦКП СЦСТИ и при финансовой поддержке Минобрнауки России.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ БОРИДОВ АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Тузов АЮ., Федоров С.Г., Гусейнов Ш.Л.

ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС 111123, ш. Энтузиастов, 38, Москва, Россия

В ФГУП «ГНИИХТЭОС» создана установка, позволяющая получать нанодисперсные порошки боридов алюминия в количестве до сотен килограмм методом электродуговой плазменной переконденсации смеси микронных порошков бора и алюминия. При этом образуется смесь боридов алюминия, состоящая из известных - диборида алюминия (AlB_2) и додекаборида алюминия (AlB_{12}), а также в смеси могут присутствовать наночастицы сплавов бора и алюминия. Было найдено, что в зависимости от соотношения бора и алюминия микронного размера в исходной смеси можно получать бориды алюминия разного состава.

Целью данной работы было исследование характеристик получаемых плазменной переконденсацией нанодисперсных порошков боридов алюминия, определение возможности их использования в ВЭМ с целью привлечения внимания разработчиков ВЭМ к этим продуктам, позволяющим повысить энергетическую эффективность этих композиций.

Были исследованы три образца боридов алюминия: БА-34, БА-43 и БА-62, отличающиеся друг от друга удельной поверхностью и соотношением бора и алюминия в нанопорошке.

Теплоту сгорания определяли с помощью калориметра С-200 фирмы ИКА. Экспериментальные образцы состояли из смеси 20% нанопорошка металла и 80% порошка полиэтилена с размером частиц менее 0,5 мкм.

Для сравнения были определены также теплоты сгорания смесей полиэтилена с наноалюминием (н-А1), нанобором (н-В), микронным алюминием АСД-4 и бором аморфным ($V_{ам}$).

Из найденной экспериментально теплоты сгорания таблетки из металла и полиэтилена (Ме/ПЭ) вычитали теплоту сгорания полиэтилена и определяли теплоту сгорания металла и содержание активного металла. Как видно из таблицы теплота сгорания боридов алюминия близка к расчетной величине.

Нами было проведено исследование свойств композитов, полученных на основе стехиометрической смеси наноразмерных порошков боридов алюминия (н-БА), а также алюминия (н-А), бора (н-В), и фторопласта Ф-42В (ФП) при нагреве до температур 600-800°C.

Композиты н-БА/ФП, н-А/ФП, н-В/ФП и получали при интенсивном перемешивании порошков нанодисперсных металлов в растворе фторопласта Ф-42В в ацетоне. После испарения ацетона получали пленку толщиной 0,5-2 мм, которую измельчали на специальной мельнице фирмы ИКА MF10 с просеиванием частиц через сито с размером ячеек 0.25 мм.

Термогравиметрическое исследование композитов показало, что их термодеструкция довольно значительно отличается от термодеструкции фторполимера Ф-42В в аргоне и на воздухе. Следует отметить, что при малой скорости нагрева (в нашем случае 10°C в минуту) не наблюдается высокоскоростной взрывной реакции, что согласуется с литературными данными. Однако нами было отмечено, что при скорости нагрева 20°C в минуту происходит бурная реакция с выбросом продуктов реакции из кюветы. При поджоге порошка композита н-А/ФП (пламенем газовой горелки с поддувом воздуха или раскаленной нихромовой проволокой, через которую пропущен электроток) на воздухе происходит его бурное сгорание с образованием хлопьев углерода.

По сравнению с композитами на основе наноалюминия и нанобора композиты на основе наноборидов алюминия и Ф-42В имеют температуру начала разложения ниже на 30-100°C, причем чем больше содержание алюминия в бориде алюминия, тем раньше начинается разложение. Композиты БА/Ф имеют более широкий интервал наибольшей скорости потери массы. Кроме того, потеря массы сопровождается двумя, а в случае БА-62, тремя экзотермическими процессами.

Таким образом все композиты начинают разлагаться при температуре на 20-50°C ниже температуры начала разложения Ф-42В, что свидетельствует о начале взаимодействия наноразмерных порошков металлов с фторопластом уже в интервале температур 350-400°C. В интервале 420-520°C в реакцию успевает вступить до 40-42% Ф-42В, остальная часть деполимеризуется, не успев вступить в реакцию. Активность металлов в исследованном интервале температур примерно одинакова.

Было проведено исследование скорости горения смесей на основе нанопорошков алюминия, боридов алюминия, кремния с фторопластом при их стехиометрическом соотношении. Эксперименты по измерениям скоростей горения проводились в тонкостенных (1 мм) стальных (нержавеющая) трубках с внутренним диаметром 10 мм

длиной 120 мм (см. рис.2). Исходные смеси загружались порциями в трубки и слегка уплотнялись. Инициирование проводилось электрическим нагревом нихромовой нити. Скорость процесса измерялась по регистрации свечения продуктов реакции с помощью световодов. Состав н-АI/ФП горит в режиме взрывного горения с достижением скорости более 300 м/с, нарастание сигнала до максимального значения 12-15 мкс. Состав н-БАI-62/ФП горит с вдвое меньшей скоростью 150 м/с, при этом сигналы ступенчатую форму, что свидетельствует о постепенном (возможно стадийном) развитии процесса. Трубки после этих опытов покрыты большим количеством углерода, что свидетельствует о достаточно полном реагировании смеси. Состав на основе алюминия горит со скоростью 310 м/с, на основе бориды алюминия – 150 м/с.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что смеси наноразмерных порошков бора и алюминия, а также наноразмерные порошки боридов алюминия представляют большой интерес в качестве компонентов высокоэнергетических композиционных материалов, позволяющих повысить их энергетическую эффективность.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТА SnO_x /МУНТ, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Болотов В.В., Корусенко П.М., Несов С.Н.

ОНЦ СО РАН, Омск, 5-я Кордная 29

E-mail: nesov@obisp.oscsbras.ru

Методами TEM, AES, XPS, XANES исследована трансформация фазового состава и электронной структуры оксидов олова в композите SnO_x /МУНТ, сформированном методом магнетронного напыления олова на слои вертикально ориентированных азотсодержащих углеродных трубок в условиях последовательного вакуумного отжига.

Установлено, что металлоксидный компонент покрывает отдельные МУНТ в виде пленки, толщина которой изменяется на различных участках от 3 – 10 нм и не обладает кристаллическим строением (Рис.1).

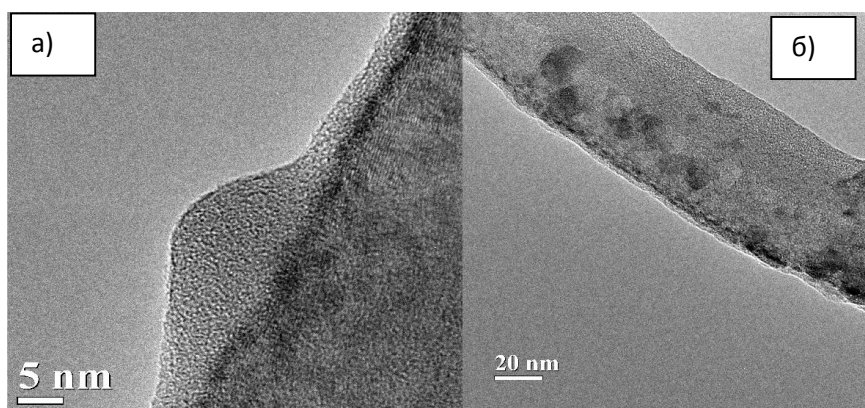


Рис. 1а),б). ПЭМ изображение композита SnO_x /МУНТ с различным увеличением.

Кроме того, на границе контакта пленки с поверхностью трубки наблюдается контрастный переходный слой толщиной до 3 нм, что позволяет предположить возможное химическое взаимодействие аморфной металлоксидной пленки с поверхностью МУНТ.

Спектр XANES М-края поглощения олова обладает достаточно интенсивным предкраевым резонансом, имеющим два локальных энергетических максимума А1 и А2 и высокоинтенсивным резонансом С, которые характеризуют поверхностные состояния и оборванные химические связи в решетке оксида [1]. Резонанс В, характеризующий объемную составляющую оксида олова, представлен широкой неразрешенной линией, что подтверждает аморфную структуру металлоксидного компонента.

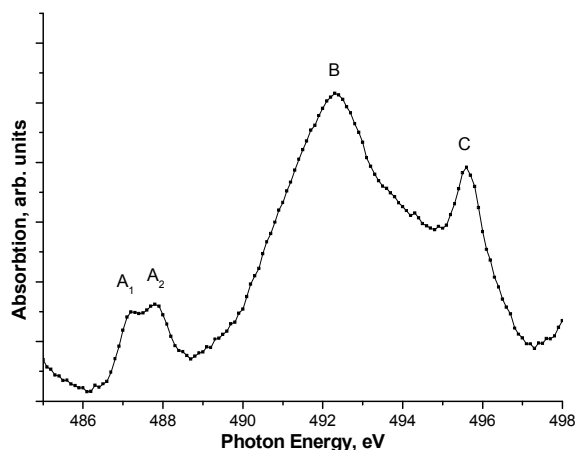


Рис.2. TEY спектры XANES М-края поглощения олова композита SnOx/МУНТ

Толщина анализируемого слоя методом XANES при исследовании К-края поглощения углерода составляла 10-15 нм. Учитывая толщину металлоксидной пленки на поверхности МУНТ (3-10 нм) можно утверждать, что в спектр края поглощения углерода будет входить сигнал от контрастирующего слоя (Рис.1), предположительно содержащего продукты химического взаимодействия аморфного слабоокисленного металлоксидного компонента и верхних слоев МУНТ.

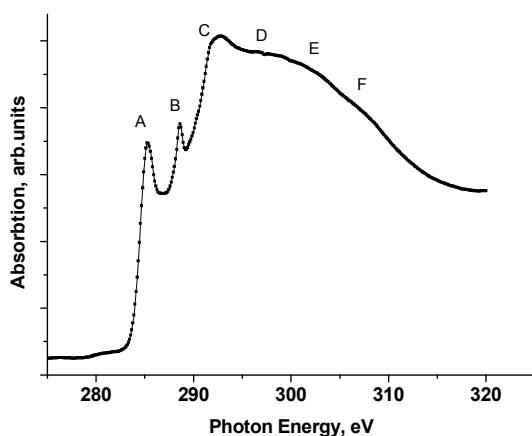


Рис.3. TEY спектры XANES К-края поглощения углерода композита SnOx/МУНТ

Как видно из Рис.3. в спектре XANES между основными резонансами поглощения А и С, характеризующих соответственно π^* и σ^* - электронные подсистемы углеродных трубок, формируется дополнительный резонанс С, связанный по-видимому с

формированием химически связанных комплексов Sn-O-C. Формирование таких комплексов возможно при гибридизации валентных электронов решеточного кислорода оксида и поверхностных атомов углерода МУНТ [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 14-02-31649 мол_a

Литература

1. Болотов В.В., Корусенко П.М., Несов С.Н. и др., ФТТ 2013, 55, № 6, 1197.
2. Jia Y., Meng F.-L., Zhang M.-Y., Guo Z. et. al. // RSC Adv. 2012, 2, 1942.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ИОНАМИ АРГОНА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЕВ ОРИЕНТИРОВАННЫХ МУНТ

В.В. Болотов, В.Е. Росликов, В.А. Сачков, С.Н. Поворознюк

Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук
644040 Омск, Россия

Целью данной работы было исследование влияния облучения ионами аргона на электрофизические свойства слоёв МУНТ. Согласно теоретическому анализу введение точечных дефектов в структуру нанотрубок приводит к изменению проводимости и дает возможность регулировать соотношение между нанотрубками с полупроводниковым и металлическим характером проводимости. Исходные слои МУНТ полученные методом CVD, после синтеза подвергались термообработке на воздухе при $T=390^{\circ}\text{C}$, в результате чего происходит удаление из слоев МУНТ аморфного и микрокристаллического углерода, образующихся в процессе синтеза. Это приводит к уменьшению плотности объемной сетки слоя МУНТ, удалению из слоя шунтирующих перемычек в слое, уменьшению количества мест пересечения индивидуальных МУНТ и, как следствие, к росту сопротивления слоя в целом.

Исследованы электрофизические свойства слоёв МУНТ, прошедших обработку пучком ионов аргона (15 КэВ) разной длительности. Для исследований применялись сплошные слои МУНТ с захороненными электрическими контактами. Захороненные контакты представляют собой трехслойную структуру, состоящую из последовательно напыленного слоя хрома методом термического распыления и слоев молибдена и слоя никеля методом магнетронного распыления на окисленную поверхность кремниевой подложки. Последний, верхний слой никеля являлся пленочным катализатором в процессе синтеза МУНТ, в области металлического контакта и обеспечивал сплошность синтезируемого углеродного слоя на всей поверхности подложки. В качестве подложки использовались структуры Si/SiO₂ с термическим окислом. Изучалась поперечная проводимость слоя МУНТ-от поверхности к захороненному контакту.

Вольт-амперные характеристики слоёв МУНТ имели линейный характер, температурная зависимость сопротивления после облучения носила выраженный активационный характер (Рисунок 1). При этом с ростом дозы облучения наблюдался более активационный характер температурной зависимости сопротивления слоя. Полученный результат свидетельствует в пользу того, что в процессе облучения, вследствие влияния дефектов в стенках МУНТ, происходит перестройка электронной структуры соответствующая увеличению полупроводниковой фракции в составе слоев.

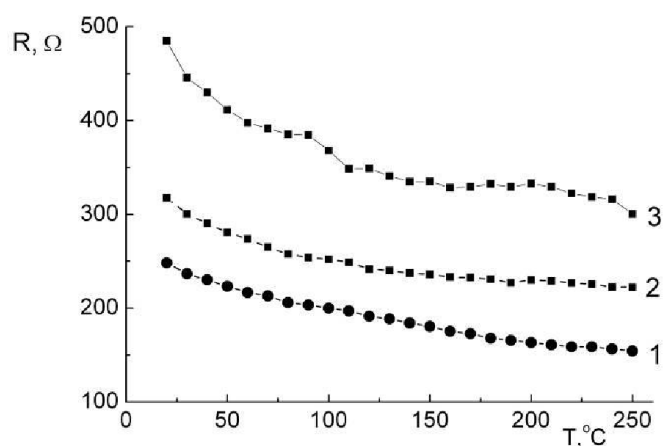


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивления слоёв МУНТ: 1 - исходные слоёв МУНТ (отжиг на воздухе при $T=390^{\circ}\text{C}$, $t=120$ мин.); 2 – после облучения ионами Ar^+ , $E=15\text{кэВ}$, $t=6$ мин.; 3 – после облучения ионами Ar^+ , $E=15\text{кэВ}$, 12 мин

Авторы выражают благодарность Ю.А. Стенькину за получение исходных слоёв МУНТ

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ САПРОПЕЛИ НА ИХ СВОЙСТВА

Кривонос О.И., Плаксин Г.В.

Федеральное государственное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (Омск), Россия

Сапропель – вещество биологического происхождения, образующееся на дне пресноводных водоемов в результате естественных процессов бактериального разложения продуктов животного и растительного происхождения, происходящих при малом доступе кислорода. Уникальность свойств сапропеля обусловлена экологической чистотой и богатым органо-минеральным составом [1]. Уже на сегодняшний день интенсивно развиваются направления по переработке сапропелей и получения экологически чистых, инновационных материалов в различных областях экономики. Термическая обработка сапропелей позволяет получать макропористые углерод-минеральные материалы с удельной поверхностью до $100\text{ м}^2/\text{г}$ и суммарным объемом пор до $1,2\text{ см}^3/\text{г}$ [2]. Данные материалы представляют интерес как сорбенты, эффективные для очистки от тяжелых металлов, нефтепродуктов [3], а также в качестве носителей для катализаторов для процессов переработки тяжелых нефтяного сырья.

Исследования проводили на сапропелях двух месторождений Омской области различных по природе и перспективных с точки зрения их промышленного освоения: озеро Пучай (П) (среднезольный) и озеро Горчаковское (Г) (органический). Термическую обработку проводили в инертной среде в горизонтально вращающемся реакторе в интервале температур $300\text{--}900^{\circ}\text{C}$ при скорости подъема температуры $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. В сапропелях содержится до 80 % органического вещества, представленного различными группами веществ, это и битумы, и гуминовый комплекс, и легкогидролизуемые соединения. Извлечение органического вещества из сапропелей с одной стороны перспективно и может найти применение в ветеринарной и медицинской области, а с

другой стороны происходит активация сырья, «высвобождаются» участки на поверхности и в глубине макромолекул с образованием дополнительных пор.

Для выделения отдельных классов органических веществ обработку сапропелей проводили органическим растворителем – пропандиолом-1,2 и растворами КОН и HCl различной концентрации (0,2, 0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 % масс).

Таблица 1
Основные показатели
модифицированных образцов (оз. Горчаковское)

С _{кон.} , % масс	Δm, %	ρ, г/см ³	A ^c , %	ΣV _{пор} ^{H₂O} , см ³ /г
0,2	6,65	0,523	29,7	0,994
0,5	6,93	0,532	30,4	1,073
1,0	8,43	0,453	31,2	1,329
1,5	9,25	0,491	31,6	1,616
2,0	9,55	0,476	32,4	1,794

Изучены свойства УММ, полученных карбонизацией нативного сапропеля и после обработки. Установлено, что при повышении температуры процесса увеличивается потеря массы, уменьшается суммарный объём пор полученного материала и его зольность.

С возрастанием концентрации растворов КОН увеличивается выход экстрактивных веществ с увеличением суммарного объёма пор (табл. 1).

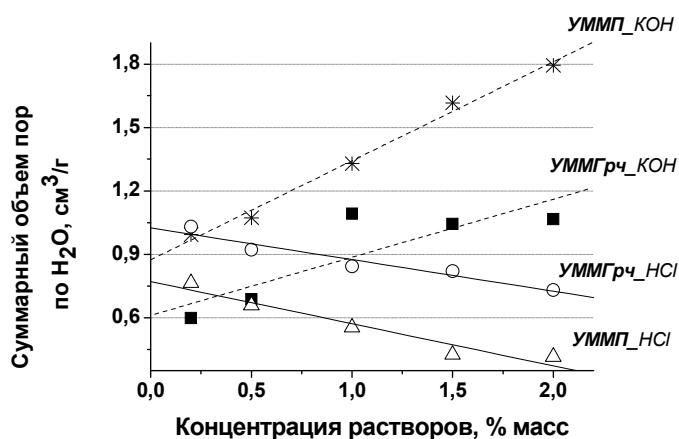


Рис. 1. Влияние щелочной и кислотной обработки на суммарный объем пор по воде образцов сапропелей различной природы (оз. Пучай и оз. Горчаковское)

обработке же кислотой суммарный объём пор уменьшается с возрастанием концентрации для обеих сапропелей

Таким образом, после предварительной обработки сапропелей различной природы можно выделить некоторые общие закономерности: так, для обеих сапропелей при обработке щёлочью суммарный объём пор увеличивается при возрастании концентрации (рис. 1). Для сапропеля оз. Горчаковское этот показатель увеличивается с 0,994 см³/г (0,2 % масс. КОН) до 1,794 см³/г (2,0 % масс. КОН). Для сапропеля оз. Пучай резкий скачок наблюдается при концентрации 1,0 % масс. и при дальнейшем возрастании концентрации показатель изменяется незначительно. При

Работа выполнена в рамках программ РАН, № V.46.2.9.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. Н.А. Браکش. Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига: Зинатне, 1971. 282 с.
2. G.A. Kovalenko, L.N. Adeeva, Химия винтер есах устойчивого развития. 2010, 18, 2, 189.
3. Г.В. Плаксин, О.И. Кривонос, Рос.хим.жу рнал. 2007, 4, 140.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА ПРИ НАГРЕВЕ КАТАЛИЗАТОРА ПОСТОЯННЫМ ТОКОМ НА МОРФОЛОГИЮ УГЛЕРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Райская Е.А., Цырульников П.Г., Плаксин Г.В.

ФГБУН институт проблем переработки углеводородов СО РАН
г. Омск, ул. Нефтяная, 54

Среди широкого ассортимента углеродных материалов особое место занимает волокнистый углерод — переходная форма углерода, структурные элементы которой близки к графиту.

Широкий спектр условий проведения процессов синтеза углеродных волокон определяет столь же широкий диапазон их качественных характеристик. При этом свойства УВ различаются весьма значительно при, казалось бы, несущественном отличии условий их получения.

В работе представлен способ синтеза углеродных волокон в ходе разложения метана на фехралевом катализаторе при прямом нагреве постоянным током.

Получены данные о влиянии технологических параметров процесса: температуры в диапазоне от 1150 до 1350 °С, природы инертного газа, концентрации углеводородного газа — метана (40-60%об.), времени выдержки.

Синтезированы волокнистые формы углеродных образований на поверхности фехралевого катализатора (рис). Показано, что их морфология зависит от природы инертного газа — разбавителя и не существенно зависит от концентрации метана.

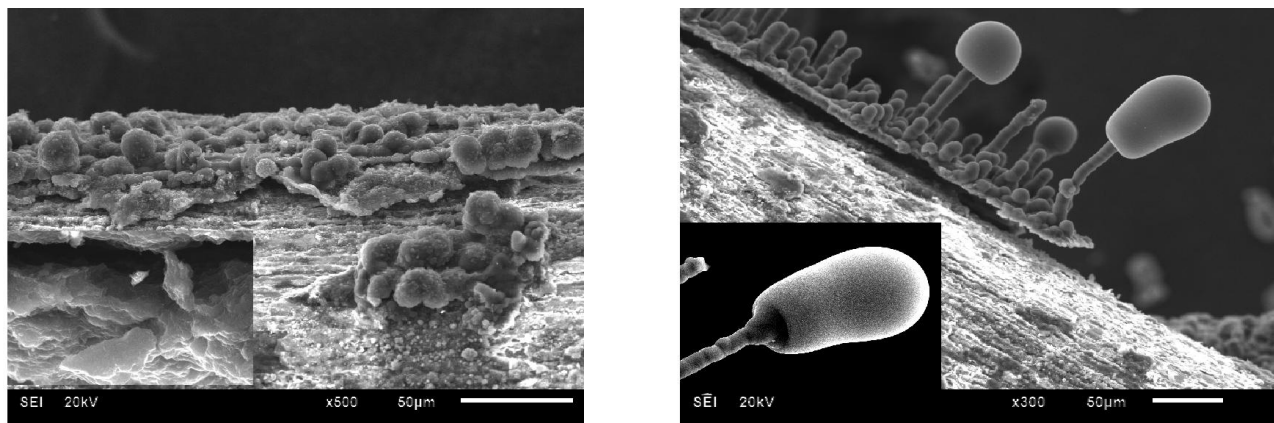


Рис. Углеродные образования, полученные в реакции окислительного пиролиза метана при условии 60% метана, температура - 1350 °С, время - 90 мин.

Сделано предположение, что первоначально на катализаторе образуется поверхностный углеродный слой, из которого происходит дальнейший рост углеродных волокон разной морфологии.

Полученный тип углеродных материалов мало известен в литературе и обладает необычным строением, не характерным для волокон, полученных на дисперсных катализаторах.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература:

1. Morgan P. Carbon Fibers and their composites.// 2005 by Taylor and Francis Group.
2. Мищенко С. В., Ткачев А. Г. Углеродные наноматериалы. Производство, свойства, применение.— М.: Машиностроение, 2008. — 320 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МОРФОЛОГИИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ПОСЛЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

О.В. Ивашенко^а, М.В. Тренихин^а, А.Б. Арбузов^а, Б.П. Толочко^б, В.А. Дроздов^{а,в}

^аИнститут проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040 (Россия)

^бИнститут ядерной физики им. Г.К.Будкера,
проспект академика Лаврентьева, 11, Новосибирск, 630090 (Россия)

^вОмский научный центр Сибирского отделения РАН,
проспект К. Маркса, 15, Омск, 644024 (Россия)

E-mail: protasova.olga.v@mail.ru

В настоящее время широко распространен синтез новых углеродных наноматериалов и композитов на их основе посредством высокоэнергетического воздействия на углеродные предшественники. Перспективными направлениями в этой области являются методы лазерного и электронного облучений технического углерода (ТУ) [1]. Современная просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) - один из наиболее информативных методов исследования и охарактеризования таких наноструктур [2].

С использованием методов ПЭМ (JEM-2100, JEOL), растровой электронной микроскопии (JSM 6610, JEOL) и КР-спектроскопии (DXR Smart Raman, Thermo Scientific) в данной работе проведены исследования особенностей структуры и морфологии образцов высокодисперсного технического углерода (ВДТУ) и низкодисперсного технического углерода (НДТУ) до и после лазерного и электронного воздействий. Лазерное облучение образцов проводили в импульсном режиме на лазерной установке Nd:YAG, $\lambda=1064$ нм. Электронное облучение осуществляли в режиме работы непрерывного пучка на установке ЭЛВ-6.

Исходные образцы технического углерода имели следующие характеристики: расстояние между графеновыми слоями d_{002} 0.36-0.40 нм; средний диаметр первичных частиц для ВДТУ – 10-30 нм, для НДТУ – 100-300 нм и преобладающие значения величины протяженности графеновых слоев в образцах составляли 0,4-1,0 нм и 0,4-2,0 нм соответственно.

Методом ПЭМ установлена зависимость морфологии формирующихся частиц технического углерода в процессе лазерного воздействия от размера первичных глобул исходного ТУ. При облучении ВДТУ формируются полые нанокapsулы с диаметром 10-30 нм. В результате преобразования структуры глобул НДТУ образуются розоподобные частицы с диаметром 100-300 нм.

В процессе лазерного облучения суспензий НДТУ в растворах гексахлорплатиновой кислоты наночастицы платины диспергируются в углеродной матрице розоподобных глобул. Размер частиц находится в диапазоне 1-5 нм (рис.1).

После воздействия на НДТУ электронным пучком зафиксировано образование частиц различной морфологии с преобладанием нанокapsул (рис.2а). Измерения, выполненные по картинам дифракции электронов и электронограммам, показали, что среднее расстояние между графеновыми слоями d_{002} в таких частицах 0,36 нм.

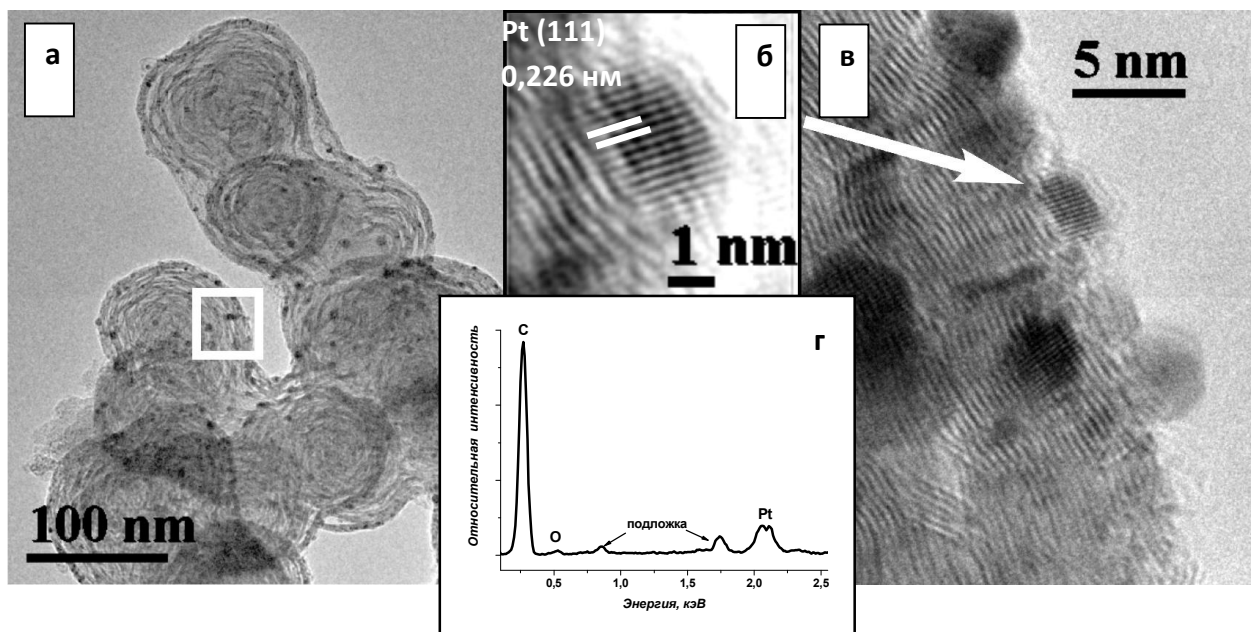


Рис. 1. Морфология розоподобных частиц после лазерного облучения НДТУ – а, частицы платины в углеродной матрице, полученные с выделенного участка – б, в; спектр рентгеновского микроанализа данных частиц – г.

Результаты исследования облученных образцов, выполненные методом КР-спектроскопии, согласуются с данными электронной микроскопии. Соотношение интенсивностей D и G пиков в полученных спектрах характерно для графитоподобных структур. Кроме того, наличие 2D пика (2656 cm^{-1}) также свидетельствует об определенной степени упорядоченности графеновых структур (рис. 2б).

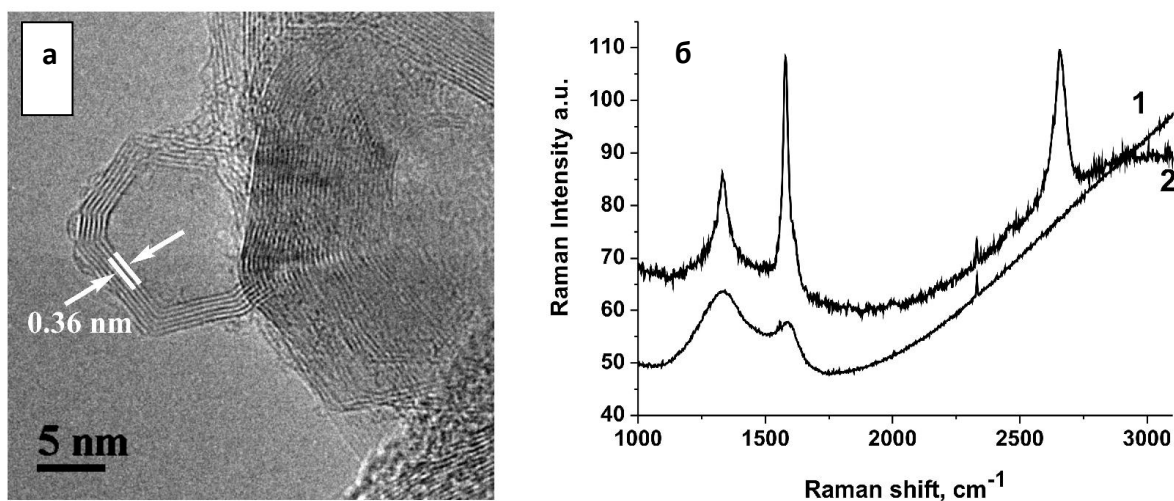


Рис. 2. Морфология частиц НДТУ после электронного облучения – а; КР-спектры образцов НДТУ до (1) и после (2) электронного облучения – б.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. T. Seto, A. Inoue, N. Higashi et al. Carbon 2014. 70, 224 –232.
2. Ю.Г. Кряжев, Н.Н. Коваль, В.А. Лихолобов, и др. Письма в ЖТФ, 2012, 38, вып. 7, с.1

СИНТЕЗ ПРЕДШЕСТВЕННИКА ПЛОТНОУПАКОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

Дмитриев К.И., Шопин В.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук
Россия, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

Получение плотноупакованного углеродного материала (ПУМ) компактированием частиц и агрегатов дисперсного углерода открывает выход к созданию новых функциональных углеродных наноматериалов [1].

В работе [2] образцы ПУМ получали прессованием порошков термического и печного технического углерода, было установлено, что плотность упаковки и прочность образцов ПУМ увеличиваются с ростом давления прессования и со снижением показателя структурности исходного технического углерода.

Для получения ПУМ с максимальной плотностью необходимо синтезировать исходный дисперсный углерод – предшественник ПУМ, который должен обладать следующими свойствами: сферическими по форме частицами и агрегатами с размером ниже 200 нм, узким дисперсным составом частиц и агрегатов, показателем структурности абсорбция дибутилфталата (ДБФ) ниже $55 \text{ см}^3/100\text{г}$.

Синтез предшественника ПУМ проводился на лабораторной установке, состоящей из кварцевого реактора с форсункой, предназначенной для распыливания углеводородного сырья, трубчатой электропечи с температурой нагрева до 1200°C и фильтра для отбора синтезированного образца. В качестве углеводородного сырья использовался толуол с добавкой присадки водного раствора КОН, предназначенной для снижения структурности углеродного материала [3]. Концентрация присадки водного раствора КОН в сырьевой смеси варьировалась от 0,003 % до 7,5%. Окислителем процесса являлся сжатый воздух. Лабораторная установка оснащена предварительным подогревом потока окислителя и углеводородного сырья до температуры 120°C . У синтезированных образцов углеродного материала определялись показатели: удельная геометрическая поверхность и абсорбция ДБФ. Для исследования морфологии синтезированных углеродных частиц и агрегатов использовался метод просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2100. Образцы ПУМ получали на лабораторном гидравлическом прессе ПЛГ-20.

Условия синтеза предшественника плотноупакованного углеродного материала подбирались варьированием: содержанием присадки водного раствора КОН в исходном углеводороде, расходом окислителя и расходом исходного углеводорода. Экспериментально было подтверждено, что увеличение содержания присадки водного раствора КОН в исходном углеводороде приводит к снижению показателя структурности синтезированного образца и к росту плотности ПУМ на его основе (рис.1). С увеличением содержания присадки в исходном углеводороде наблюдался рост выхода предшественника ПУМ.

За оптимальные условия процесса синтеза предшественника ПУМ принимаем параметры синтеза образца 4 (Таблица 1), который характеризуется максимальным процентом выхода при синтезе (21,2%) и высокой плотностью углеродного материала на его основе ($1,39 \text{ г/см}^3$).

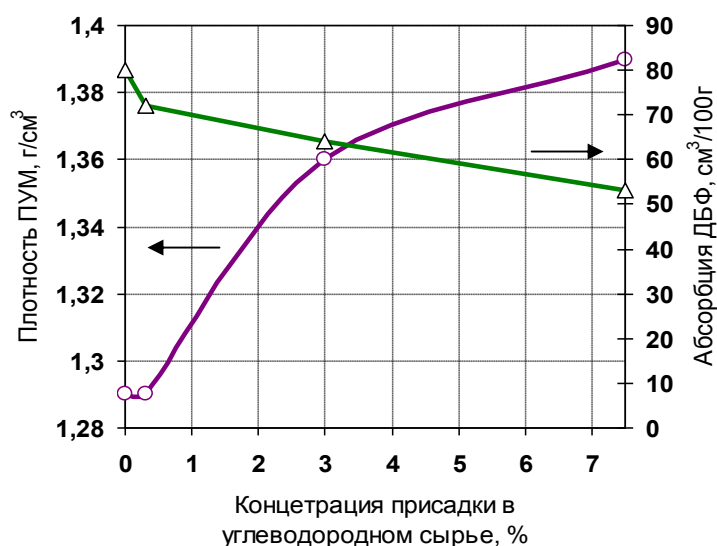


Рис. 1 - Зависимость показателя структурности предшественника ПУМ и его плотности от содержания присадки водного раствора КОН в исходном углеводороде

Таблица 1 - Условия синтеза и физико-химические свойства предшественников ПУМ

Номер образца ПУМ	1	2	3	4
Содержание присадки КОН, %	-	0,3	3,0	7,5
Соотношение окислитель/исходный углеводород, дм³/г	1,08	2,3	2,3	2,3
Выход образца в процессе синтеза, %	8,57	9,3	16,3	21,2
Удельная геометрическая поверхность, м²/г	38	17	15	20
Абсорбция ДБФ, см³/100г	80	72	64	53
Плотность образца ПУМ, г/см³	1,29	1,29	1,36	1,39

На электронных снимках синтезированных образцов углеродного материала наблюдались агрегаты из сферических частиц с размером от 20 нм до 50 нм, среднее расстояние между графеновыми слоями от 0,38 нм до 0,44 нм (рис.2).

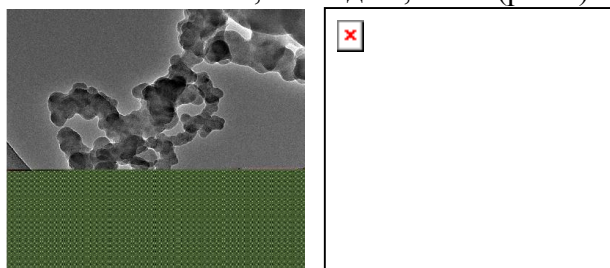


Рис.2. Электронные снимки образца предшественника ПУМ

Заключение

1. Определены условия процесса синтеза предшественника ПУМ: исходный углеводород – толуол с добавлением присадки водного раствора КОН с содержанием 7,5 % в окислительной среде воздуха при соотношении окислитель/исходный углеводород 2,3 дм³/г. Плотность ПУМ на основе предшественника составила 1,39 г/см³.
2. Установлено, что с увеличением содержания присадки в исходном углеводороде наблюдается снижение показателя структурности по абсорбции ДБФ и рост плотности упаковки углеродного материала.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. О.Л.Хасанов и др.// Нанотехника. Инженерный журнал, 2008, № 2(14).- с. 3-8.
2. А.А.Филиппева и др. Перспективные материалы, 2010.- №3. с. 84-90.
- 3 В.И.Ивановский. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск, 2004. – 228 с

Аналитическая химия и физико-химические методы исследования

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СПЛАВОВ Al-Cu и Al-Ni С ЖИДКОЙ ЭВТЕКТИКОЙ Ga-In

Арбузов А.Б.^а, Дроздов В.А.^{а,б}, Тренихин М.В.^а,
Леонтьева Н.Н.^а, Шилова А.В.^а, Киреева Т.В.^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки и углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, ул. Нефте заводская, 54, г. Омск, 644040

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, пр. К. Маркса, 15, г. Омск, 644024

В последнее время получил распространение метод синтеза каталитических комплексов *in situ*, в частности, из металлического алюминия и хлорорганических соединений [1]. Ранее нами было показано, что, используя алюминий, активированный жидкой эвтектикой Ga-In, и трет-бутилхлорид, можно формировать *in situ* алюмохлоридные комплексы, активные в жидкофазной реакции алкилирования изобутана бутенами и сопряженной олигомеризации изобутена [2,3]. Однако для увеличения выхода целевых продуктов данных реакций к образующимся *in situ* алюмохлоридным комплексам по литературным данным необходимо добавлять соединения Cu (I) и Ni(0).

Поэтому научный интерес представляет получение *in situ* комплексов типа Al-M-Cl (M=Cu, Ni) из активированных Al-M (M=Cu, Ni) сплавов и хлорорганических соединений.

Целью данной работы было изучение процесса взаимодействия сплавов Al-M (M=Cu, Ni) с жидкой эвтектикой Ga-In.

В работе использовали сплавы Al-Cu и Al-Ni, которые по данным рентгенофазового анализа содержали интерметаллиды состава Al₉Cu_{11.5}, Al₂Cu, Al₃Ni, Al₃Ni₂ и твердые растворы замещения CuAl_{0.005}, CuAl_{0.14}, AlCu_{0.004} и AlNi_x (x<0.00003).

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) установлено, что сплавы на основе твердых растворов замещения CuAl_{0.005}, CuAl_{0.14}, AlNi_x (x<0.00003) имеют гладкую однородную структуру поверхности. Сплавы, преимущественно содержащие в своем составе интерметаллиды, имеют участки, отличающиеся по контрастности. Методом рентгеновского микроанализа было показано, что химический состав данных участков исследуемых сплавов Al-Cu и Al-Ni согласуется с результатами рентгенофазового анализа.

При контакте жидкой эвтектики Ga-In со сплавами на основе интерметаллида Al₉Cu_{11.5} и твердых растворов замещения CuAl_{0.005}, CuAl_{0.14} в течение 24 часов не наблюдалось ярко выраженных морфологических изменений поверхности как эвтектики Ga-In, так и данных сплавов. Однако методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) регистрировались сигналы от компонентов эвтектики. Это указывает на несущественное поверхностное распространение Ga и In.

Через 3 часа после контакта сплава Al-Cu на основе интерметаллида Al₂Cu, дополнительно содержащего фазу твердого раствора замещения AlCu_{0.004}, поверхность эвтектики становилась шероховатой. Методом ЭДС регистрировались сигналы от Al и O. Химический анализ показал, что содержание Ga и In существенно отклоняется от эвтектической пропорции. Компоненты эвтектики также регистрируются на расстоянии ~ 0.5 мм от капли эвтектики (рис. 1), причем Ga и In преимущественно локализируются на участках поверхности, относящихся к фазе твердого раствора замещения AlCu_{0.004}.

Перечисленные изменения указывают на процесс активирования сплава состава Al₂Cu + AlCu_{0.004}, в первую очередь за счет алюминия как компонента твердого раствора.

После 36 часов контакта жидкой эвтектики Ga-In со сплавами Al-Ni существенные морфологические изменения наблюдались на участках поверхности, соответствующих твердому раствору замещения $AlNi_x$ ($x < 0.00003$).

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что процессу активирования подвергаются сплавы Al-Cu и Al-Ni, которые содержат твердые растворы замещения. Активирование данных сплавов жидкой эвтектикой Ga-In обусловлено в первую очередь активированием алюминия как компонента твердого раствора.

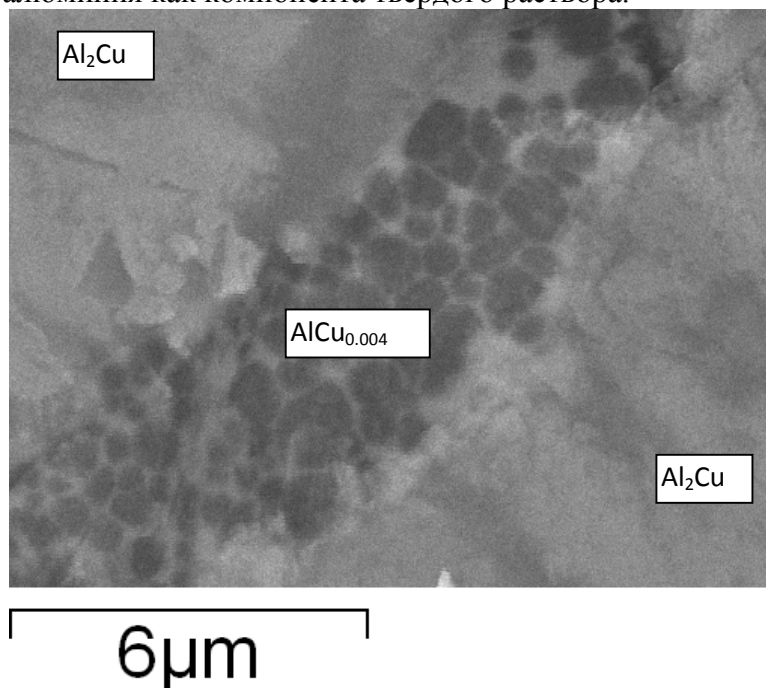


Рис. 1. Анализ участка поверхности образца сплава Al_2Cu при контакте с жидкой эвтектикой Ga-In методами СЭМ и ЭДС: светлая область – участок интерметаллида Al_2Cu ; темная область – участок твердого раствора замещения меди в алюминии состава $AlCu_{0.004}$.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. М. В. Тренихин, А. Г. Козлов, А. И. Низовский и др., Рос. хим. журн. 2007, 51, 126.
2. А. Б. Арбузов, В. А. Дроздов, М. О. Казаков и др., Кинетика и катал из 2012, 53, 372.
3. А. Б. Арбузов, В. А. Дроздов, В.А. Лихолобов и др., Кинетика и катал из 2010, 51, 354.

ПОГРЕШНОСТЬ ОЦЕНКИ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ РАЗНЫХ СПОСОБАХ ИЗМЕРЕНИЯ СИГНАЛА В ИК-ОБЛАСТИ СПЕКТРА

М.А. Федорова, С.В. Усова, В.И. Вершинин

Омский государственный университет и м. Ф.М.Достоевского, Омск; harco.vamarisha@mail.ru

Суммарное содержание углеводов (УВ) контролируют методами, основанными на измерении поглощения в ИК-области. Суммарное содержание УВ (например, в сточных водах) находят в виде интегрального показателя, пересчитывая сигнал смеси на некоторый стандарт [1]. Относительная погрешность $\delta C = (c^* - c_{\Sigma}) / c_{\Sigma}$ зависит от состава

смеси, полноты извлечения, выбора стандарта и способа измерения сигнала. Его измеряют при 3,42 мкм (одноволновая ИК-спектрометрия) или усредняют в диапазоне длин волн 3,3–3,5 мкм (ИК-фотометрия). Сопоставление возможностей этих методов ранее не проводилось. Мы готовили аддитивные модельные смеси, содержащие до 5 индивидуальных УВ в CCl_4 при $C_{\Sigma} < 140$ мг/л. Измерения проводили параллельно на фурье-спектрометре ФТ-801 и на упрощенном фильтр-фотометре (концентратометре) ИКН-025. Значения s^* находили в пересчете на стандартную смесь Симарда, а затем рассчитывали δC (в %).

Градуировочные графики для индивидуальных УВ (алканов, циклоалканов, алкиларенов) линейны ($r > 0,99$, $S_r < 0,8\%$) Рассчитанные по Кайзеру пределы обнаружения составляли 0,05-0,5 мг/л для ФТ-801 и 0,2 -2 мг/л для ИКН-025. Очевидно, ИК-фотометрия – менее чувствительный метод. Однако ИК-фотометрические оценки суммарного содержания УВ в смесях оказываются более точными. Как правило, на ИКН-025 $\delta C < 30$ % (по модулю), тогда как в случае ФТ-801 нередко $\delta C > 50$ %. В обоих случаях погрешность δC преимущественно имеет систематический характер и, при одном и том же способе измерений, монотонно растет при увеличении доли аренов в смеси. Это позволяет предположить, что основной причиной появления погрешности является несовпадение состава исследуемых смесей и состава стандартного вещества. Известно, что в таких случаях δC определяется разбросом коэффициентов чувствительности однотипных аналитов [2]. «Веер градуировок» индивидуальных УВ для метода ИК-фотометрии гораздо уже, чем для одноволновой ИК-спектрометрии. Это и объясняет большую точность (при прочих равных условиях) менее чувствительного и более дешевого способа измерений. Причины сужения веера градуировок при измерении немонохроматического поглощения углеводородов в ИК области спектра обсуждаются нами в статье [3].

Для практики важно, что знак и величину погрешности δC при ИК-фотометрической оценке суммарного содержания УВ можно прогнозировать с учетом качественного и количественного состава исследуемых смесей. В докладе будут приведены соответствующие прогнозы. Они показывают, что смесь Симарда в ряде случаев не является оптимальным стандартным веществом. Для обоснованного подбора стандарта надо знать удельные коэффициенты поглощения разных УВ в условиях проведения ИК-фотометрических измерений, а этих данных в справочной литературе нет. Нами разработан эмпирический способ прогнозирования указанных коэффициентов по числу С-Н связей в метильных и метиленовых группах соответствующего УВ [4]. Погрешность соответствующих расчетов для индивидуальных УВ не превышает 20% отн., что обеспечивает правильный прогноз погрешности δC , а затем обоснованный выбор оптимального стандартного вещества.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки в рамках базовой части госзадания вузам (2014).

1. Вершинин В.И., Антонова Т.В., Федорова М.А. Зав. лаборатория . 2013, № 10, с. 3-12.
2. Vershinin V.I., Brilenok N.S., Tsytko T.G. J. Analyt. Chem. 2012, V.67, №7, pp.649- 654.
3. Федорова М.А., Усова С.В., Вершинин В.И. Аналитика и контроль . 2014, № 2 (в печати).
4. Вершинин В.И., Усова С.В., Федорова М.А. Методы и объекты хим. анализа. 2013, т.8, № 4, с. 187-192.

ОЦЕНКА БИОХИМИЧЕСКИХ МАРКЕРОВ ЭНДОГЕННОЙ ИНТОКСИКАЦИИ ПО СЛЮНЕ ЧЕЛОВЕКА

Бельская Л.В., Сарф Е.А.

ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, г. Омск, Проспект Мира, д.55

Эндогенная интоксикация (ЭИ) – это каскадный, стадийный, способный к прогрессированию генерализованный процесс, обусловленный накоплением в кровяном русле токсических веществ в концентрациях, превышающих функциональные возможности естественных систем обезвреживания с последующим повреждением других органов и систем организма. В настоящее время существует множество способов оценки степени эндогенной интоксикации [1]. Из биохимических методов широко используется определение продуктов перекисного окисления липидов, в основном малонового диальдегида, в том числе и у больных онкологического профиля. Повсеместно распространено определение уровня молекул средней массы, являющихся общепризнанным биохимическим маркером эндогенной интоксикации при различных патологических состояниях. Перечисленные параметры определяют главным образом по плазме и сыворотке крови, однако существует возможность применения для диагностических целей слюны человека [2].

Цель работы – определение биохимических маркеров эндогенной интоксикации при использовании в качестве биосубстрата слюны человека.

Материалы и методы исследования. В качестве материала исследования была выбрана слюна трех групп людей: практически здоровые (группа 1 – контрольная, возраст 19 – 21 год), группа пациентов дневного стационара (группа 2 – 35 человек, возраст 40 – 60 лет, без наличия онкологического заболевания в анамнезе) и пациенты клинического онкологического диспансера (60 человек, возраст 40 – 60 лет). Образцы слюны собирали утром натощак до чистки зубов в стерильные пробирки, центрифугировали при 10 000 об/мин. Интенсивность перекисного окисления липидов оценивали по уровню вторичного продукта – малонового диальдегида (МДА) в тесте с тиобарбитуровой кислотой [3]. Содержание продуктов перекисного окисления липидов (ПОЛ) (диеновых конъюгатов ДК, триеновых конъюгатов ТК, оснований Шиффа ОШ) определяли спектрофотометрически по И.А. Волчегорскому и выражали в относительных единицах оптической плотности [4]. Содержание молекул средней массы (МСМ), к которым относятся пептидные компоненты с молекулярной массой 500 – 5000 Д, образующиеся в процессе протеолиза в поврежденных тканях, определяли по методике В.Б. Гаврилова [5]. Статистическая обработка результатов проведена с использованием пакета программ Statistica 6.0 (Statsoft).

Результаты и обсуждение.

По результатам проведенных исследований у больных (как пациентов дневного стационара, так и больных онкологического профиля) выявлено повышение содержания малонового диальдегида и концентрации молекул средней массы (табл.1). Повышение уровня этих веществ в слюне свидетельствует о формировании неспецифической эндогенной интоксикации [6]. Известно, что МДА является чрезвычайно токсичным соединением, обладающим высокой биологической активностью. Легко диффундируя через мембраны, МДА взаимодействует с азотистыми компонентами белков и нуклеотидных оснований ДНК, образуя еще более токсические соединения, например, основания Шиффа, что может обуславливать запуск дегенеративных процессов в клетках [7].

Таблица 1. Сравнение результатов биохимического анализа слюны

Исследуемая группа	МСМ, единицы оптической плотности		МДА, мкмоль/л	Продукты ПОЛ, относительные единицы		
	254 нм	280 нм		ДК	ТК	ОШ
Группа 1	0,066±0,040	0,107±0,032	5,76±0,55	8,84±0,66	7,54±0,62	1,70±0,09
Группа 2	0,182±0,050	0,217±0,038	8,99±1,19	10,78±0,47	8,66±0,32	1,90±0,08
Группа 3						
Рак шейки и тела матки	0,172±0,035	0,138±0,029	Нет данных	10,29±0,82	8,12±0,58	1,76±0,15
Рак желудка	0,165±0,087	0,138±0,073	6,55±1,76	9,46±1,83	7,78±1,36	1,72±0,13
Рак легких	0,138±0,030	0,124±0,024	10,25±1,05	9,06±0,55	7,35±0,46	1,75±0,13

Накопление МСМ в биологических жидкостях при сохранной функции почек является следствием усиленного образования нефизиологических метаболитов [8]. МСМ относятся к белковым токсинам с высоким содержанием дикарбоновых и низким – ароматических кислот. Особенностью токсического действия средних молекул является то, что они обладают прямым мембранотоксическим действием и инициируют проявление пептидов, по структуре близких к биорегуляторам. Возможно выделение двух фракций МСМ: содержащих ароматические аминокислоты (280 нм) и не содержащих ароматические аминокислоты (254 нм). Согласно приведенным данным, в контрольной группе и группе пациентов дневного стационара, у которых наблюдается сочетание патология «гипертоническая болезнь + сахарный диабет + сердечнососудистые заболевания» уровень МСМ, не содержащих ароматических аминокислот, ниже, чем содержащих, тогда как в группе пациентов онкологического профиля, дополнительно разделенной на три подгруппы с различной локализацией опухолевого процесса, наблюдается обратная зависимость. По-видимому это обусловлено спецификой протекающего заболевания и особенностями нарушений метаболизма клеток при опухолевом процессе.

Таким образом, проведено определение маркеров эндогенной интоксикации с слюне, показано достоверное по сравнению с контрольной группой повышение определяемых параметров при наличии какой-либо соматической патологии. Отмечены особенности содержания фракций МСМ у пациентов онкологического профиля, что может служить косвенным признаком наличия данного заболевания в клинической лабораторной диагностике.

Литература

1. Е.В. Карякина, С.В. Белова, Научно-практическая ревматология, 2001, 1, 152-159.
2. Е.Е. Краснова и др., Успехи современного естествознания, 2006, 3, 13-16.
3. Л.И. Андреева, Лабораторное дело, 1988, 11, 41-43.
4. И.А. Волчегорский и др., Вопросы медицинской химии, 1989, 1, 127-131.
5. В.Б. Гаврилов и др., Клиническая и лабораторная диагностика, 1999, 2, 13-17.
6. Е.В. Карякина, С.В. Белова, Клиническая и лабораторная диагностика, 2004, 3, 4-8.
7. В.В. Алферова, Социальная и клиническая психиатрия, 2011, 3, 54-57.
8. М.А. Уманский, Киев: Наукова Думка, 1991, 211-213.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЕДИНИЧНЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА

Кирсанкин А.А., Гришин М.В., Шуб Б.Р.

Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Наночастицы золота были приготовлены методом лазерного электродиспергирования. Метод лазерного электродиспергирования состоит в том, что при испарении материала металлической мишени лазерным пучком происходит образование плазмы, в которой заряжаются капли расплавленного металла микронного размера. При этом начинается обусловленный капиллярной неустойчивостью процесс деления исходных капель вплоть до нанометрового размера с последующим осаждением на поверхности высокоупорядоченного пиролитического графита. Степень заполнения поверхности подложки наночастицами золота составила около 10%. Характерный размер полученных наночастиц золота составил 2-8 нм. Из-за быстрого остывания капель металла ($\sim 10^6$ К/сек) получаемые наночастицы не успевают кристаллизоваться и оказываются в аморфном состоянии.

Методом сканирующей туннельной спектроскопии были получены данные об электронном строении наночастиц золота, нанесенных на поверхность графита. Для этого были сняты вольт-амперные характеристики на наночастицах золота и на чистом графите. Оказалось, что проводимость наночастиц золота несколько выше проводимости графита.

Адсорбционные свойства единичных наночастиц золота исследовались на примере взаимодействия с молекулярным водородом и кислородом. Было показано, что водород хемосорбируется на поверхности наночастиц золота даже при комнатной температуре. Для этого образец графита с нанесенными на поверхность наночастицами золота выдерживался при комнатной температуре в молекулярном водороде при давлении 10^{-6} торр до достижения экспозиции 1000 Ленгмюр (1 Ленгмюр = 10^{-6} торр сек). Затем газ удалялся из камеры СТМ, и в сверхвысоком вакууме проводились измерения вольт-амперных зависимостей туннельного тока (спектроскопические зависимости), по которым осуществлялся мониторинг состояния наночастиц. После экспозиции в водороде проводимости графита и наночастиц золота стали равными во всем диапазоне напряжений. Это означает, что даже при $T = 300$ К при взаимодействии наночастиц золота с водородом на поверхности наночастиц формируется слой хемосорбированного водорода, что никогда ранее не наблюдалось для массивного образца золота. В дальнейшем образец прогревался в вакууме до температуры $T = 600$ К. Измеренные после этой процедуры спектроскопические зависимости не претерпели каких-либо изменений, что свидетельствует о наличии прочной связи между водородом и наночастицей. Оценена энергия связи между атомами водорода и золота $E \sim 1,6$ эВ.

Установлено, что взаимодействие единичных наночастиц золота, покрытых атомарным водородом, последовательно с молекулярными кислородом и водородом приводит к образованию на поверхности наночастиц молекул воды. Молекулы воды были детектированы сканирующей туннельной электронно-колебательной спектроскопией. В измерениях зафиксированы энергии квантов, 0.41 эВ и 0.20 эВ, что соответствует возбуждению валентных и деформационных колебаний в молекуле воды. Контрольные эксперименты с заменой водорода на дейтерий выявили наличие изотопического эффекта - уменьшение значений энергии квантов электронно-колебательного возбуждения до 0.27 эВ и 0.14 эВ, соответственно, что подтверждает вывод об образовании молекул воды на поверхностях единичных наночастиц золота.

Методом туннельной электронно-колебательной спектроскопии определены места адсорбции молекул воды на поверхности единичных наночастиц золота, нанесенных на поверхность пиролитического графита. При измерении спектроскопических зависимостей

непосредственно над местами адсорбции молекул воды интенсивность особенностей вольт-амперных характеристик - пиков была максимальной. Смещение острия СТМ на 0.7 нм вдоль поверхности наночастицы приводило к уменьшению интенсивности особенностей в 3 раза. Таким образом, были установлены места адсорбции молекул воды и, следовательно, положения активных центров (дефектов) на поверхности единичных наночастиц золота. Было показано, что наночастицы золота размером 2-3 нм содержат не более одного активного центра на своей поверхности, а наночастицы размером около 5-7 нм могут располагать двумя активными центрами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 14-03-31068, 12-03-00176.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кибис Л.С.^{1,2}, Кощеев С.В.², Боронин А.И.^{1,2}

¹Институт Катализа им. Г.К. Борескова, 630090 г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева 5

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

Возможность широкой модификации углеродных материалов (УМ) за счет введения различных функциональных групп в сочетании с высокой площадью поверхности, химической и электрохимической инертностью делают свойства таких материалов чрезвычайно привлекательными для каталитических процессов. В последние годы исследования в области синтеза углеродсодержащих материалов и анализа их свойств ведутся очень интенсивно. Одним из важных направлений является установление основных факторов, определяющих свойства наночастиц металлов, стабилизирующихся на поверхности УМ, с использованием квантово-химических расчетов и путем проведения исследований физико-химическими методами модельных систем на основе тонких углеродных пленок [1-3].

В данной работе были синтезированы системы на основе модифицированных азотом УМ, моделирующих нанесенные катализаторы типа Me/УМ. Углеродная пленка (УП) была получена термическим разложением метана при температуре 400С на поверхности монокристалла Pt(111). Модификация УП азотом проводилась с применением плазменного разряда в атмосфере N₂. В качестве активного компонента использовались наночастицы палладия. Их нанесение на поверхность модифицированных УП было выполнено распылением палладиевого электрода высокочастотным разрядом в аргоне. Полученные образцы были исследованы методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС): изучены зарядовые состояния углерода, азота и палладия в зависимости от условий проведения плазменного разряда, а также термическая устойчивость различных форм активного компонента и носителя. Все эксперименты были проведены в камерах фотоэлектронного спектрометра VG ESCALAB HP без переноса образца через атмосферу, что позволило провести корректную интерпретацию данных без учета влияния посторонних примесей.

Спектр углерода C1s полученной углеродной пленки (рис.1 кривая (1)) может быть описан одним пиком с энергией связи максимума $E_{cb}(C1s) = 284.2$ эВ, характерной для sp²-гибридного углерода в составе графитоподобных структур. Проведение последующего плазменного воздействия в атмосфере азота приводит к появлению дополнительных пиков в спектре C1s (рис.1 кривая (2)). Пик с $E_{cb}(C1s) = 285.5$ эВ связан с sp³-гибридным углеродом и свидетельствует об образовании дефектов в графитоподобной структуре пленки. Пик в области 286.6 эВ, скорее всего, обусловлен связями углерода с азотом.

Спектры азота N1s в полученной пленке характеризуются двумя основными пиками с энергиями связи в области 398.6 эВ и 400.4 эВ. Подобные значения энергии связи характерны для пиридиновых и графитоподобных форм азота. Пик с $E_{св}(N1s) = 397.4$ эВ может быть отнесен к нитридным формам Pt-N, образующимся вследствие проникновения азота в интерфейсный слой Pt(111)-УП. Пик с $E_{св}(N1s) = 402.4$ эВ можно отнести к азоту в составе соединений с кислородом, образующимся во время плазменного разряда за счет примесей O_2 в баллоне газа N_2 . Таким образом, плазменный разряд в атмосфере азота приводит к увеличению количества дефектов и эффективному внедрению азота в структуру УП. Следует отметить, что аналогичные состояния азота наблюдаются в спектрах N1s при исследовании реальных катализаторов на основе углеродных нановолокон, модифицированных азотом [4,5]. Примененная методика плазменного воздействия азотом на монокристаллическую углеродную пленку позволяет моделировать структуру N-УНВ и использовать ее для дальнейшего нанесения активных компонентов и исследования их каталитических свойств.

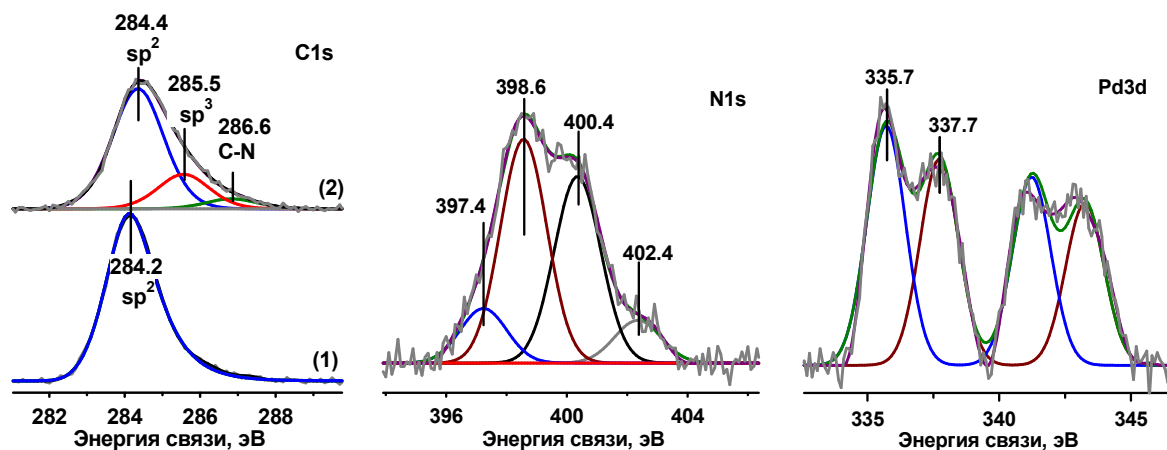


Рис. 1. Спектры углерода C1s для (1) исходной УП, (2) УП, модифицированной азотом. Спектры азота N1s и Pd3d для УП, модифицированной азотом с нанесенными наночастицами палладия.

При нанесении палладия на полученные N-УП, частицы Pd характеризуются двумя основными состояниями с $E_{св}(Pd3d_{5/2})$ в области 336.0 эВ и 338.0 эВ, которые могут быть отнесены к мелким металлическим и окисленным наночастицам палладия, соответственно. Подобные спектральные характеристики Pd наблюдались нами ранее при исследовании катализаторов на основе частиц палладия, нанесенных на углеродные нановолокна модифицированные азотом, что позволяет в дальнейшем использовать результаты, полученные для синтезированных нами модельных систем, для анализа свойств реальных катализаторов.

Работа выполнена при частичной поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №75 и проекта РФФИ №12-03-01091-а.

Литература

1. J. A. Rodriguez-Manzo, O. Cretu, F. Banhart. ACS Nano 2010, 4, 3422.
2. D. Usachov, O. Vilkov, A. Gruneis, D. Haberer, A. Fedorov, V. K. Adamchuk, A. B. Preobrajenski, P. Dudin, A. Barinov, M. Oehzelt, C. Laubschat, D. V. Vyalikh. Nano Lett. 2011, 11, 5401.
3. S. Wannakao, T. Nongnual, P. Khongpracha, Th. Maihom, J. Limtrakul. J. Phys. Chem. C. 2012, 116, 16992.

4. Z. R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O. Yu. Podyacheva, A. V. Ischenko, L. S. Kibis, A. I. Boronin, Y. A. Chesalov, D. I. Kochubey, A. I. Romanenko, O. B. Anikeeva, T. I. Buryakov, E. N. Tkachev. Carbon 2009, 47, 1922.
5. O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.I. Boronin, L. S. Kibis, E.M. Slavinskaya, A.S. Noskov, N.V. Shikina, V.A. Ushakov, A.V. Ischenko. Catal. Today 2012, 186, 42.

ПРИМЕНЕНИЕ ТРИТИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ДЛЯ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ БИОПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЭПР

А.А. Кузнецов^{a,b,c}, О.А. Крумкачева,^b Г.Ю. Шевелев,^{a,d} А.А. Ломзов,^d М.В. Федин,^b
Д.В. Пышный,^d О.Ю. Рогожникова,^c В.М. Горьшев,^{a,c} Е.Г. Багрянская.^{b,c}

^aНовосибирский государственный университет, 630090, Российская Федерация,
Новосибирск, Пирогова, 2

^bМеждународный томографический центр СО РАН, 630090, Российская Федерация, Новосибирск,
Институтская, 3А

^cНовосибирский институт органической химии СО РАН, 630090, Российская Федерация,
Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 9

^dИнститут химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН, 630090,
Российская Федерация, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 8

Определение расстояния в биополимерах с помощью электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) становится актуальным, когда невозможно установить структуру стандартными методами. Основными методами дипольной ЭПР спектроскопии, применяемые для изучения спин-меченных биополимеров, являются PELDOR (pulsed electron–electron double resonance) и DQC (double quantum coherence). В качестве спиновых меток обычно используют нитроксильные радикалы, которые, однако, обладают рядом недостатков: короткое время электронной спиновой релаксации при комнатной температуре и быстрое восстановление до диамагнитного состояния. В связи с этим становится актуальным поиск новых спиновых меток.

Триарилметильные радикалы являются перспективными спиновыми метками. Преимущества данных радикалов заключаются в следующем: узкая синглетная линия в спектрах ЭПР, высокая стабильность в восстановительной среде и длительное время релаксации даже при комнатной температуре. Это позволяет в перспективе использовать данные спиновые метки для измерения расстояния в биомолекулах с помощью импульсного ЭПР при комнатной температуре.

В работе измерены времена электронной спиновой релаксации для свободных и иммобилизованных тритильных радикалов. При комнатной температуре электронная спиновая релаксация T_2 определяется внутри- и межмолекулярным электрон-протонным дипольным взаимодействием, модулированным вращением спиновой метки. Переход к дейтерированным производным тритильных радикалов, а так же использование дейтерированного растворителя позволяют существенно уменьшить влияние данного механизма и, тем самым, увеличить время релаксации T_2 .

Измерены стационарные спектры ЭПР для тритильных и нитроксильных меток, ковалентно связанных с олигонуклеотидом, с использованием линкеров различной структуры. Для 5'-пиперазинового линкера показано, что ковалентное присоединение нитроксильного радикала к олигонуклеотиду приводит к увеличению гидродинамического радиуса в 2,5 раза, по сравнению со свободной спиновой меткой.

Проведены PELDOR измерения в ДНК дуплексе с использованием пар нитроксил-третил (Рис.1) и третил-третил (Рис.2). Обнаружено, что использование 5'-

пиперазинового линкера и пары тритил-третил позволяет увеличить количество осцилляций, наблюдаемых в эксперименте, по сравнению с парой нитроксил-третил, и в результате увеличить точность измерения PELDOR.

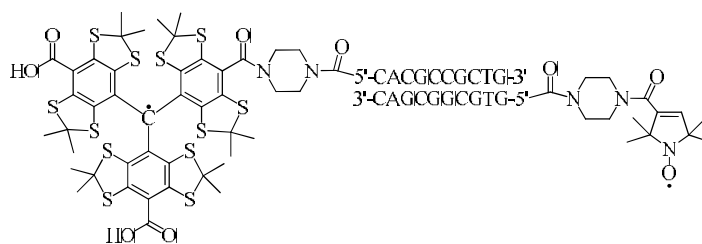


Рис. 1. Структура ДНК дуплекса тритил-нитроксил. Спиновая метка связана с олигонуклеотидом через 5'-пиперазиновый линкер

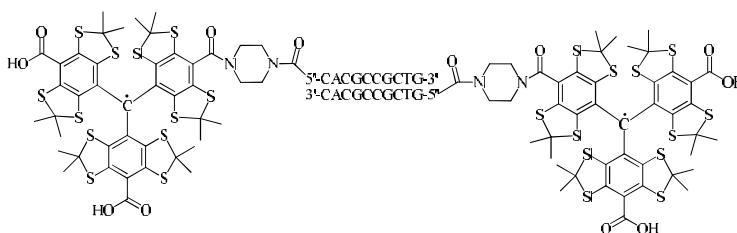


Рис. 2. Структура ДНК дуплекса тритил-третил. Спиновая метка связана с олигонуклеотидом через 5'-пиперазиновый линкер

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 13-04-00680, 14-03-31839, 12-04-01435, 13-04-01176.

ЭЛЕКТРОАНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТСОДЕРЖАЩИХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ, СФОРМИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

А.С. Лапина, Г.И. Маринина, М.С. Васильева, Н.Б. Кондриков, А.Н. Федорец

Дальневосточный федеральный университет, 6 90950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8.

Разработка и изучение новых чувствительных, надежных и долговечных сенсоров позволяет расширить возможности использования электрохимических методов анализа. Интенсивное исследование новых электродных систем стимулируется также постоянно растущими потребностями электрохимической промышленности в новых электродных материалах, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками.

Известно [1], что металлические электроды, такие как Pt, Bi, Sb, могут быть использованы как индикаторные в потенциометрической комплексонометрии. Однако такие электроды имеют ряд недостатков, таких как дороговизна металла, необходимость предварительной подготовки и т.д..

В настоящее время перспективным направлением развития электроаналитических сенсоров является создание новых электродов и более углубленное изучение уже известных. Ранее нами показано [2], что полифункциональные индикаторные электроды могут быть получены комбинацией методов плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) и последующей пропитки оксидных покрытий Pt-содержащими растворами.

Целью данной работы является получение одностадийным методом ПЭО пленочных оксидно-висмутовых электродов и исследование их поведения в потенциометрической комплексонометрии.

Оксидные покрытия на титане формировали методом ПЭО в водном электролите, содержащем 0.05 моль/л $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ и 0.05 моль/л ЭДТА-На в гальваностатическом режиме при $i=0.1 \text{ А}\cdot\text{см}^{-2}$. Время оксидирования составляло 5 и 10 мин для образцов $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(5)$ и $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(10)$ соответственно по методике, описанной в [3]. Часть образцов прокаленных при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 ч, обозначены «*» - $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(5)^*$ и $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(10)^*$.

Потенциометрическое титрование Fe(III) комплексоном III проводили с использованием полученных ПЭО-слоев на титане в качестве индикаторных электродов с применением потенциостата-гальваностата AUTOLAB/PGSTAT128N. В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1-М-1.

Все изученные электроды генерируют аналитический сигнал при комплексонометрическом титровании Fe(III) (рис. 1, табл. 1). Величина скачка потенциала для покрытий, сформированных в течение 5 мин, больше по сравнению со скачком потенциала для покрытий, сформированных в течение 10 мин. Данный факт, очевидно, обусловлен возможным возрастанием толщины оксидной пленки, увеличением сопротивления и изменением морфологии поверхности. Следует отметить, что среднее содержание Bi в образцах не зависит от времени формирования.

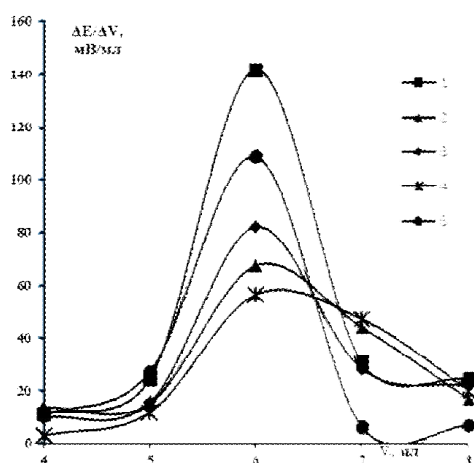


Рис. 1. Дифференциальные кривые титрования Fe(III) ЭДТА-На с Pt - 1, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(5)$ - 2, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(5)^*$ -3, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(10)$ - 4, $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(10)^*$ -5.

Табл. 1. Результаты математической обработки величины аналитического сигнала электродов при потенциометрическом комплексонометрическом титровании 0.05 М раствора Fe(III) 0.1 М раствором ЭДТА-На ($t_{0.95}=4.3$, $n=3$) и элементного анализа поверхности соответствующих электродов

Электрод	$\langle C_{\text{Bi}} \rangle$, ат. %	$\langle \Delta E / \Delta V \text{ max} \rangle$, мВ/мл	S	$\pm t \cdot S / \sqrt{n}$
Pt	-	142	2.89	7.17
$\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(5)$	11	68	2.61	6.48
$\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(5)^*$	-	82	3.19	7.93
$\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(10)$	12	57	2.94	7.31
$\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(10)^*$	-	109	3.12	7.76

Примечание: $\langle C_{\text{Bi}} \rangle$ определяли методом рентгеноспектрального анализа.

Установлено, что после прокаливания величина скачка потенциала возрастает для всех исследованных ПЭО-электродов, возможно, вследствие увеличения кристалличности покрытий и изменения их структуры. Наибольший скачок потенциала генерирует $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{Bi}_x\text{O}_y(10)^*$ (кривая 5), величина которого сопоставима со скачком потенциала для

Pt электрода. Результаты математической обработки свидетельствуют о хорошей воспроизводимости величин аналитического сигнала для изученных ПЭО-электродов, не уступающей таковой для Pt электрода.

Таким образом, оксидно-висмутовые ПЭО-слои на титане проявляют индикаторные свойства в реакции потенциометрического комплексонометрического титрования Fe(III) и по величине аналитического сигнала, и по воспроизводимости сопоставимы с известным Pt электродом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы «Научный фонд ДВФУ». Грант 12-03-13003-13.

Литература

1. Маринина Г.И., Тырин В.И. Журн. Аналит. Химии 1982, 37, № 11, 1948.
2. Marinina G.I., Vasilyeva M.S., Lapina A.S., Ustinov A.Yu., Rudnev V.S. J. Electroanal. Chem. 2013, 689, 262.
3. Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Лукиянчук И.В., Кондриков Н.Б., Гордиенко П.С. Журн. Прикл. Химии 2002, 75, №4, 583.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ТИТАНА, В ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЙ ПРОТОЛИТОМЕТРИИ И АРГЕНТОМЕТРИИ

Маточкина А.В., Лапина А.С., Маринина Г.И., Васильева М.С.

Дальневосточный федеральный университет, 690950, г. Владивосток, ул. Суханова, 8

В настоящее время перспективным направлением развития электроаналитических сенсоров является создание новых металлоксидных, в том числе и пленочных металлоксидных электродов и более углубленное изучение уже известных ввиду их невысокой стоимости по сравнению с электродами из благородных металлов и простоты эксплуатации. Ранее на кафедре физической и аналитической химии ШЕН ДВФУ было показано [1], что полифункциональные индикаторные металлоксидные электроды могут быть получены комбинацией методов плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) и последующей пропитки в различных растворах.

Целью данной работы являлось исследование поведения в потенциометрической протолитометрии и аргентометрии металлоксидных электродов, полученных одностадийным методом плазменно-электролитического оксидирования в различных электролитах.

Металлоксидные электроды Ti/TiO₂(P), Ti/TiO₂(B), Ti/TiO₂(S), Ti/TiO₂(Si) формировали методом ПЭО в гальваностатическом режиме в 0,1 М водных растворах фосфата, бората, сульфата и силиката натрия, соответственно. Модифицированные серебром электроды формировали в указанных электролитах, содержащих дополнительно $12 \cdot 10^{-3}$ и $17,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л [Ag(NH₃)₂]⁺.

Исследование полученных электродов в потенциометрической протолитометрии проводили в сравнении со стеклянным электродом. Как видно из таблицы 1, коэффициенты корреляции зависимости $E = a - b \cdot \text{pH}$ приближаются к единице для всех исследованных образцов, что свидетельствует о линейности рН-функции в широком диапазоне рН. Крутизна электродной функции зависит от состава электролита, в котором формировали ПЭО-электрод, и максимальна для электрода, полученного в сульфатном электролите. С помощью комплекса физико-химических методов анализа установлены

различия в фазовом, элементном составе и морфологии поверхности исследуемых ПЭО-электродов.

Табл. 1 Параметры уравнения $E=a-bpH$ ($n=3$, $r=0,95$) и коэффициенты корреляции для исследованных электродов

Электрод	a	b	R ²
Стекланный электрод	404,05±18,74	54,74±2,53	0,99
Ti/TiO ₂ (P)	458,88±122,87	19,15±11,91	0,91
Ti/TiO ₂ (B)	414,87±85,99	35,19±7,32	0,84
Ti/TiO ₂ (S)	487,64±65,25	44,43±8,08	0,97
Ti/TiO ₂ (Si)	454,03±66,44	19,55±4,08	0,93
Ti/TiO ₂ (S),Ag*	395,38±95,55	34,15±1,01	0,96

Примечание: $C([Ag(NH_3)_2]^+) = 12 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Выявлено, что для всех исследуемых ПЭО-электродов рН-функция в кислотно-основном титровании проявляется в виде скачка потенциала порядка 150 мВ/мл в точке эквивалентности. Несмотря на уменьшение крутизны функции $E-pH$, величина скачка при титровании для электрода, модифицированного серебром, увеличивается (до 239 мВ).

На рис.1 представлены дифференциальные кривые потенциометрического осадительного титрования для серебряного и ПЭО-электродов, полученных в сульфатном, фосфатном и боратном электролитах, содержащих $17,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л $[Ag(NH_3)_2]^+$. Установлено, что все электроды, модифицированные серебром, в аргентометрическом титровании дают аналитический сигнал порядка 200 мВ/мл, который сопоставим с величиной скачка для серебряного электрода. Можно отметить, что электрод Ti/TiO₂(B), сформированный без добавления аммиачного комплекса серебра, генерирует меньший скачок потенциала.

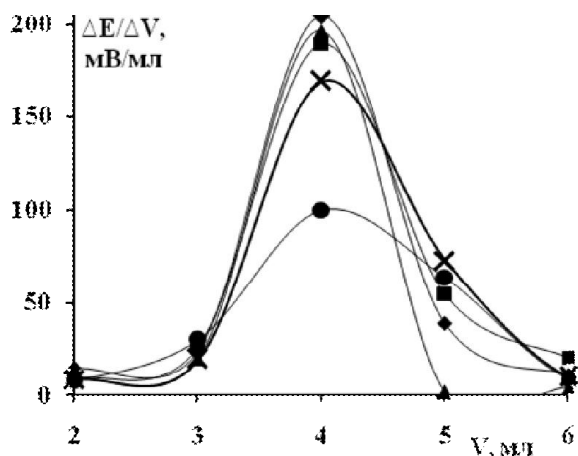


Рис. 1. Дифференциальные кривые осадительного титрования 0,1 М раствора NaCl 0,1 М раствором AgNO₃ с электродами:

- – Ti/TiO₂(B), ◆ – Ag, ■ – Ti/TiO₂(S), Ag,
- ▲ – Ti/TiO₂(P), Ag, x – Ti/TiO₂(B), Ag

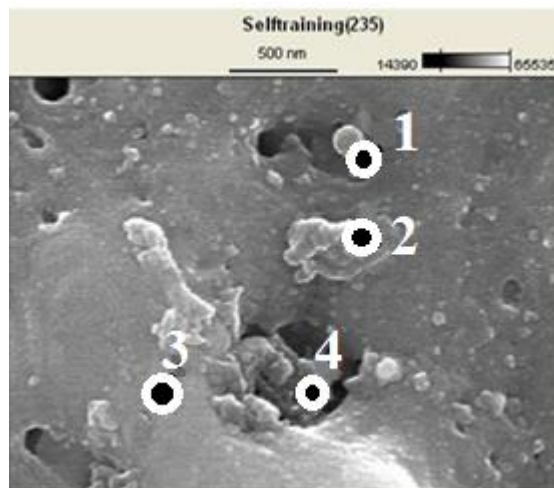


Рис. 2. Морфология поверхности ПЭО-электрода Ti/TiO₂(S),Ag

С помощью сканирующей электронной микроскопии и рентгеноспектрального анализа изучены морфология и элементный состав поверхности исследуемых ПЭО-электродов. Согласно данным рис. 2 и табл. 2, серебро преимущественно находится на поверхности ПЭО-электрода Ti/TiO₂(S),Ag в виде наночастиц.

Табл. 2 Элементный состав поверхностного слоя ПЭО–электрода, полученного в сульфатном электролите с добавлением $17,8 \cdot 10^{-3}$ моль/л $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$

Точки на рис. 2	Элементный состав, ат.%			
	С	О	Ti	Ag
1	3,3	19,3	77,2	0,2
2	0,0	15,9	83,9	0,1
3	0,9	29,1	70,0	0,0
4	0,0	0,0	99,8	0,2

Таким образом, модифицирование ПЭО–покрытий микроколичествами серебра приводит к получению металлоксидных индикаторных электродов, проявляющих электроаналитические свойства в осадительном потенциометрическом титровании, сопоставимые с известным серебряным электродом. Для всех изученных ПЭО–электродных систем сохраняется наиболее характерная для металлоксидных электродов рН-функция.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы «Научный фонд ДВФУ». Грант 12-03-13003-13.

Литература

1. Marinina G.I., Vasilyeva M.S., Lapina A.S., Ustinov A.Yu., Rudnev V.S. J. Electroanal. Chem. 2013, 689, 262.

ОЦЕНКА КОНСТАНТ УСТОЙЧИВОСТИ КОМПЛЕКСОВ ПРОИЗВОДНЫХ БЕТУЛИНА С β -ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ МЕТОДОМ КАПИЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Попова О.В.^а, Сурсякова В.В.^а, Бурмакина Г.В.^{а,б}, Левданский В.А.^а, Рубайло А.И.^{а,б}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН, 660036 г. Красноярск, Академгородок, д.50, стр.24

^бСибирский федеральный университет, 660041 г. Красноярск, пр. Свободный, 79

popova-olesya25@yandex.ru

Растворимость многих лекарственных и биологически активных соединений, их биодоступность повышается в присутствии циклодекстринов (ЦД) [1-2]. Молекулы циклодекстринов состоят из шести (α -ЦД), семи (β -ЦД) или восьми (γ -ЦД) остатков D-глюкопиранозы, связанных «голова к хвосту» α -гликозидной связью (рис. 1). Форма молекулы представляет собой полый усеченный конус. Все ОН-группы в циклодекстринах находятся на внешней поверхности молекулы, поэтому их внутренняя полость является гидрофобной и способна образовывать в водных растворах комплексы включения с другими молекулами органической и неорганической природы. В комплексах включения кольцо циклодекстрина является «молекулой хозяином», включенное вещество называют «гостем» [3].

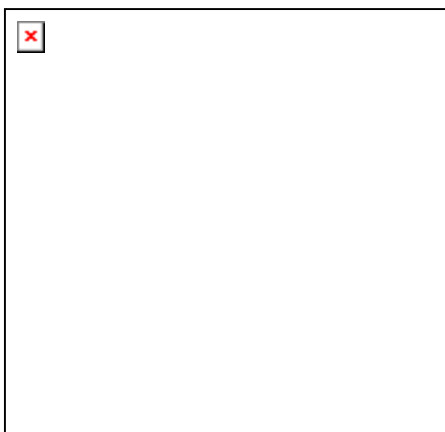


Рис. 1. Структурная формула β -циклодекстрина

Бетулин, выделяемый из коры березы, а также его многочисленные производные обладают разнообразной биологической активностью. Однако их низкая растворимость в воде затрудняет изучение их биологической активности и практическое использование в качестве фармакологических препаратов. Растворимость бетулина и его производных можно существенно повысить, используя циклодекстрин. В литературе имеются данные по изучению взаимодействия бетулина и некоторых его производных с циклодекстринами классическими методами спектроскопии и спектрофотометрии [4-6]. Однако, в современной практике при решении физико-химических задач все чаще используется высокоэффективный метод капиллярного электрофореза (КЭ) [7]. Поэтому целью данной работы являлась оценка констант устойчивости еще не изученных комплексов β -ЦД с 3, 28-дисульфатом бетулина и натриевой солью 3-ацетата-28-сульфата бетулина (рис. 2) с помощью современного метода КЭ.

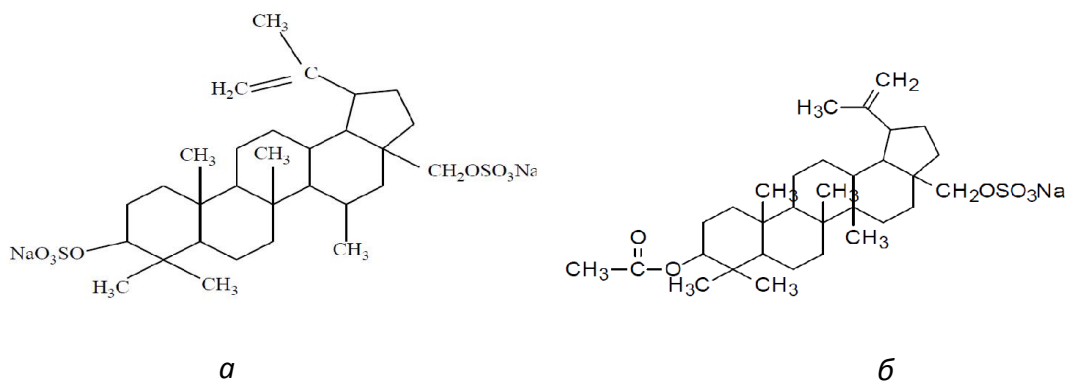


Рис. 2. Структурная формула: а – 3, 28-дисульфата бетулина; б – 3-ацетата-28-сульфата бетулина

Все измерения проводились на приборе КРЦКП СО РАН – системе КЭ с диодноматричным детектором Agilent 3DCE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). Использовали немодифицированный кварцевый капилляр с внутренним диаметром 50 мкм общей длиной 47,7 см (эффективной длиной 39,2 см). Капилляр термостатировали при температуре 25 °С. Детектирование проводили в УФ-области при 200 нм. В качестве рабочего фонового электролита использовали 10 мМ ацетатный буфер с добавками β -циклодекстрина, pH 4,7. Ввод пробы гидродинамический при давлении 50 мБар в течение 4-20 с. В процессе электрофореза к концам капилляра прикладывали гидродинамическое давление от 30 до 50 мБар. Рабочее напряжение составляло от -3 до -5 кВ. Обработка результатов производилась при помощи встроенного программного обеспечения HP ChemStation Rev.A.10.02.

Значения констант устойчивости комплексов включения β -ЦД с производными бетулина полученные методом КЭ приведены в таблице 1.

Таблица 1. Константы устойчивости комплексов производных бетулина с β -циклодекстрином

Бетулиновая кислота [6]	3, 28-дисульфат бетулина	3-ацетата-28-сульфат бетулина
1300±40	1100±30	1200±40

На основании полученных данных можно сделать вывод, что устойчивость комплексов β -ЦД с производными бетулина уменьшается в следующем порядке: бетулиновая кислота > 3-ацетата-28-сульфат бетулина > 3, 28-дисульфат бетулина.

Литература

1. W. Zielenkiewicz, I. V. Terekhova, M. Koźbiał, M. Wszelaka-Rylik, R. S. Kumeev, J. Phys. Org. Chem. 2008, 21, 859.
2. C. Jullian, L. Moyano, C. Yañez, C. Olea-Azar, Spectrochim. Acta Part A. 2007, 67, 230.
3. L. Szente, J. Szemán, Anal. Chem. 2013, 85, 8024.
4. A. Falamaş, S. Cînta, V. Chiş, C. Dehelean, J. Molecul. Structure. 2011, 993, 297.
5. C. Şoica, C. Peev, S. Ciurlea, R. Ambrus, C. Dehelean, Farmacia. 2010, 58, 611.
6. Y-F. Sun, C-K. Song, H. Viernstein, F. Unger, Z-S. Liang, Food Chem. 2013, 138, 1998.
7. K. Ušelová-Včeláková, I. Zusková, B. Gaš, Electrophoresis. 2007, 28, 2145.

ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДВОЙНЫХ СИСТЕМ $WO_3 - Al_2O_3$ И $WO_3 - ZrO_2$ ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЛЬФРАМА МЕТОДОМ АЭС-ИСП

Шилова А.В.^а, Федорова Е.Д.^а, Шкуренок В.А.^а, Дроздов В.А.^{а,б}

^аИнститут проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

^бОмский научный центр СО РАН, Омск

Пробоподготовка является важнейшей стадией химического анализа. Она должна не только обеспечивать перевод определяемых элементов в раствор, но и удовлетворять требованиям выбранного метода анализа. В последние годы хорошо зарекомендовали себя микроволновые способы пробоподготовки [1]. Применение герметично замкнутых аналитических автоклавов с микроволновым нагревом позволяет не только увеличить скорость разложения, снизить поправку холостого опыта и предотвратить потери легколетучих компонентов, но и в полной мере реализовать важнейшие преимущества современных инструментальных методов анализа – экспрессность, низкие пределы обнаружения, правильность, хорошую воспроизводимость, селективность [2].

Целью настоящей работы была оптимизация условий микроволнового разложения вольфрамсодержащих двойных систем $WO_3 - Al_2O_3$ и $WO_3 - ZrO_2$ для последующего атомно-эмиссионного определения вольфрама.

В качестве объектов исследования были выбраны системы $WO_3 - Al_2O_3$ и $WO_3 - ZrO_2$ с переменным содержанием оксида вольфрама (2,5-30% масс. и 10-25 % масс. соответственно). Данные системы являются перспективными для использования в качестве катализаторов процесса изомеризации нефтяных фракций. Разложение образцов проводили в микроволновой системе Multiwave 3000 “Anton Paar”. Измерение

концентрации вольфрама в полученных растворах выполняли на АЭС-ИСП спектрометре Varian 710-ES “Agilent Technologies”.

Предварительно была выполнена оценка возможности растворения данных образцов в открытых сосудах с использованием смеси концентрированных кислот HF и HNO₃ (2:1) с последующим растворением сухого остатка в HCl (1:1) при нагревании [3]. Однако данный способ пробоподготовки не дал положительных результатов – наблюдалось помутнение растворов вследствие образования осадка вольфрамовой кислоты.

В ходе экспериментов по выбору условий микроволнового разложения варьировали массу навески образца, состав реакционной смеси и объем кислот. Постоянными оставались следующие параметры: мощность микроволнового излучения – 600 Вт, время достижения указанной мощности – 10 мин, время выдержки – 10 мин и время охлаждения – 20 мин. Данные параметры были выбраны исходя из количества одновременно разлагаемых проб и суммарного объема реакционной смеси.

Было установлено, что для разложения образцов состава WO₃ – Al₂O₃ оптимальной является смесь концентрированных кислот HF и HNO₃, а для разложения образцов состава WO₃ – ZrO₂ смесь концентрированных кислот HF, HNO₃ и HCl. Кроме того, условия микроволнового разложения образцов одного и того же качественного состава необходимо менять в зависимости от содержания оксида вольфрама, изменяя величину навески образца и соотношение указанных кислот.

Растворы, полученные с использованием микроволнового разложения, были проанализированы на содержание вольфрама методом АЭС-ИСП. Для получения максимальной величины полезного сигнала предварительно оптимизировали условия измерения аналитического сигнала вольфрама, изменяя мощность плазмы, поток распылителя и плазмообразующий поток аргона. Полученные значения концентрации вольфрама в исследуемых образцах хорошо согласуются с теоретическими данными. Погрешность определения вольфрама методом АЭС-ИСП не превышает 5 % отн.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. Ю. А. Карпов, В. А. Орлова, Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2007, 1, 4.
2. А. В. Троеглазова, Е. В. Злобина, Г. С. Кудрявцева, А. Д. Кириллов, Ю. А. Карпов, С. Е. Батырбекова, Заводская лаборатория. Диагностика материалов 2011, 9, 15.
3. Р.Бок. Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984.

ПРИМЕНЕНИЕ ФОТОРЕАКТОРА НА ОСНОВЕ ЭКСИЛАМП ДЛЯ ДЕГРАДАЦИИ ФЕНИКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Неволина Ксения Александровна¹, Вершинин Николай Олегович¹, Соколова Ирина Владимировна^{1,2}

¹ Томский государственный университет, химический факультет, 634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, deankura@yandex.ru, nik_vershinin@mail.ru,

² Сибирский физико-технологический институт, от дел фотоники молекул, 634050, г. Томск, пл. Новособорная, 1, sokolova@phys.tsu.ru

Использование в течение прошлых нескольких десятилетий огромного количества пестицидов и гербицидов в сельском хозяйстве привело к значительному увеличению числа устойчивых органических соединений в природной воде [1, 2]. Особый интерес

представляют гербициды ряда феноксиуксусных кислот: 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (МСРА). Они применяются в виде натриевой соли, диметил- и диэтиламиновой солей, а также в виде сложных эфиров (бутилового, этилгексилового, октилового) в агрохимической практике для борьбы с сорной растительностью в посевах различных культур, что обуславливает их поступление в водные объекты с ливневым стоком с сельхозугодий, с грунтовыми водами, из оросительных систем и с атмосферными осадками

Прошрое десятилетие свидетельствует о возрастающем интересе к исследованию применения эксиламп. Эксилампы считаются привлекательной альтернативой традиционным ртуть содержащим лампам, за счет узкой полосы излучения, отсутствием ртути. Среди широкого списка применения эксиламп, одним из наиболее важных является деградация (деактивация) органических загрязнителей [2]. Она может быть реализована при помощи как прямого фотолиза, где происходит поглощение УФ излучения непосредственно загрязнителем, так и непрямого, за счет взаимодействия загрязнителя с фотосенсибилизатором

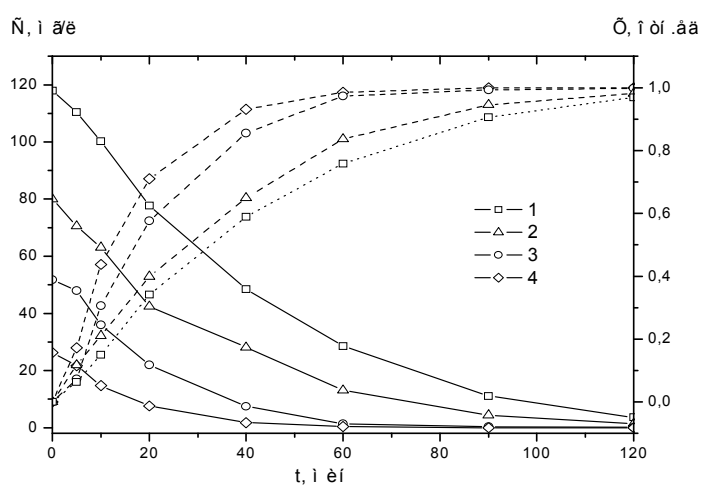


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации и степени превращения водных растворов 2,4-Д в течение облучения K₂Cr₂O₇ (222 нм) при различных начальных концентрациях: 110 мг/л (1), 75 мг/л (2), 50 мг/л (3), 25 мг/л (4)

Цель исследования состояла в том, чтобы изучить влияние ВУФ и УФ облучения вод с растворенным загрязнителем в фотореакторе, преобразуя первичные органические загрязнители в более легкоокисляемые формы для дальнейшей возможной биологической обработки данных вод. Также изучить возможность их полной минерализации в результате добавления перекиси водорода или используя УФ излучение Хе₂ эксилампы. Данные исследования могут привести к появлению более рентабельного пути обработки таких вод [3]

В качестве токсиканта были взяты гербициды 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты (2,4-Д) и 2-метил-4-хлорфеноксиуксусная кислота (МСРА). Были использованы эксилампы с различными длинами волн излучения ($\lambda \sim 222$ нм, $\lambda \sim 172$ нм). Показаны экспериментальные зависимости убыли органических соединений от времени облучения по спектрам поглощения. Также было исследовано влияние добавления перекиси водорода при облучении водных растворов загрязнителей.

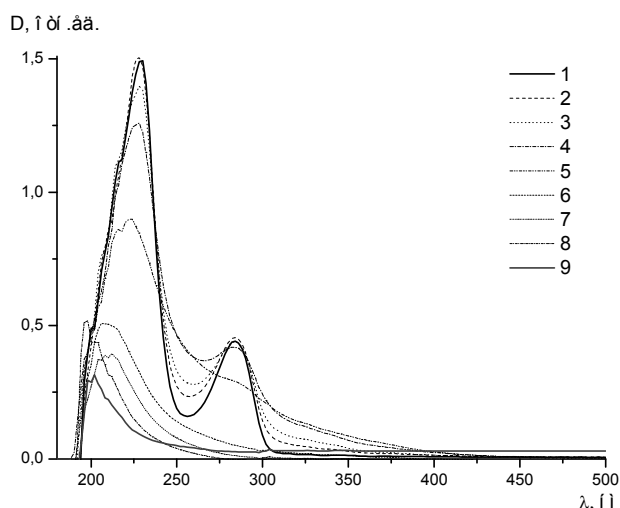


Рис. 2. Спектры поглощения 2,4-Д (50 мг/л) в воде при добавлении перекиси водорода (100мг/л), после облучения $K_2Cr_2O_7$ (222 нм) 0 мин (1), 2,5 мин (2), 5 мин (3), 10 мин (4), 20 мин (5), 40 мин (6), 60 мин (7), 90 мин (8), 120 мин (9)

Работа выполнена при финансовой поддержке со стороны Минобрнауки России (задание №2014/223 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России).

Литература

1. Руководящий документ РД 52.18.264-2001 Определение массовой доли гербицида 2,4-дихлорфеноксиуксусной кислоты в пробах почв. Росгидромет. - СПб.: Гидрометеиздат, 2001
2. G.Matafonova, V.Batoev. Chemosphere, 2012, 89, 637–647
3. О.Н.Чайковская, И.В.Соколова, В.Р.Артюшин, Э.А.Соснин, Г.В.Майер. Приборы и техника эксперимента, 2011, 6, 100–104

СОРБЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ГУМИНОВЫМИ КИСЛОТАМИ ИЗ САПРОПЕЛЯ ОМСКОЙ ОБЛАСТИ

Д.С. Платонова, Л.Н. Адеева

Омский государственный университет и м.Ф.М. Достоевского
г. Омск пр. Мира 55-А

Методом потенциометрического титрования исследованы кислотнo-основныe свойства гуминовых кислот из сапропеля Омской области. Гуминовые кислоты (ГК), выделяли из сапропеля по стандартной методике [1]. Алкалиметрическое титрование проводили на рН-метре рН-150МИ следующим образом. К 50 мг образца добавляли 20 мл дистиллированной воды, 2.5 мл 1 М раствора KNO_3 и при постоянном перемешивании титровали 0.1 М раствором NaOH с фиксированием рН после добавления каждой порции титранта объемом 0.1 мл. После достижения рН около 11.5 титрование прекращали [2].

На кривых алкалиметрического титрования ГК наблюдается несколько скачков, скачки в области рН 4.34 и 6.64, 8.26 и 10.00 достаточно хорошо выражены, что указывает

на присутствие в гуминовых кислотах кислых групп различной силы. Определение отрицательного логарифма констант ионизации (pK) функциональных групп гуминовой кислоты рассчитывали по уравнению Гендерсона – Гассельбаха:

$$pK = pH - n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

где pK - отрицательный логарифм констант ионизации карбоксильных групп,

α - степень нейтрализации функциональных групп кислоты.

Получены константы диссоциации фенольных (K_1, K_2) и карбоксильных групп (K_3, K_4): $K_1=5.49 \cdot 10^{-9}$; $K_2=0.10 \cdot 10^{-9}$; $K_3=2.29 \cdot 10^{-6}$; $K_4=4.57 \cdot 10^{-6}$.

На выделенной гуминовой кислоте проводили сорбцию ионов меди из растворов с концентрацией от 0.1 до 4 мг/мл. Фотометрическое определение меди основано на взаимодействии ионов меди с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабоаммиачном растворе с образованием диэтилдитиокарбамата меди жёлто – коричневого цвета. Чувствительность метода 0,02 мг/л [3]. Наибольшая величина сорбции ионов меди наблюдается при pH 3-4. Величина сорбционной емкости ГК, определенная в статических условиях составила 173 ± 2 мг/г. Время набора емкости составляет 30 мин, т. е. гуминовая кислота как сорбент имеет хорошие кинетические и емкостные характеристики.

Литература:

1. Адеева Л.Н., Платонова Д.С., Масоров М.С., Диденко Т.А. Гуминовые кислоты из кремнеземистого сапропеля: ИК-спектроскопический и термический анализ. Бутлеровские сообщения. 2013. Т.34. №6. С. 65-69.
2. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. М.: Высш. шк., 2002. – 351с.
3. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. - М.: Химия, 1984. - 448 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММАРНОГО СОДЕРЖАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ВОДЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Расулова Я.А., Марченко Ю.В., С.В.Усова

ФГБОУ ВПО Омский государственный университет им.Ф.М.Достоевского».
644055 Омск, пр.Мира 55а

Известные стандартные методики экстракционно-хроматографического определения суммарного содержания углеводородов в природных и сточных водах позволяют анализировать воды на уровне ПДК [1]. Стандартные методики проводят определение УВ, начиная с C_{10} , что является недостатком. В ходе пробоподготовки проводят упаривание экстракта, что ведет к значительным потерям легких УВ. В связи с этим актуальным является разработка хроматографической методики позволяющей определение легких НП, начиная с C_6 .

Нами разработана методика хроматографического определения суммарного содержания УВ в сточных водах. Она включает трехкратную экстракцию органических веществ н-гексаном; сорбционную очистку экстракта от неуглеводородных компонентов; хроматографическое разделение оставшихся в экстракте индивидуальных углеводородов на капиллярной колонке; измерение и суммирование площадей пиков разных УВ, начиная с бензола; расчет суммарного содержания углеводородов по градуировочному графику, полученному с помощью стандартной смеси УВ. Экстракт не упаривают. Правильность оценки суммарного содержания УВ в пересчете на стандартную смесь определяется двумя факторами: а) близостью коэффициентов чувствительности при детектировании разных УВ; б) близостью состава стандартной смеси к составу смеси УВ в анализируемой воде

[2]. Учитывая это, мы использовали пламенно-ионизационный детектор, а в модельную смесь, кроме обычно применяемых УВ, вводили легкие арены с учетом их ожидаемого содержания в пробе. Анализ модельных углеводородных смесей и экстрактов из сточных вод выполняли на газовом хроматографе Хромос ГХ-1000 в режиме программирования температуры. Хроматограммы обрабатывали с помощью стандартного программного обеспечения «Chromos», отнесение пиков проводили по временам удерживания.

Результаты анализа модельных смесей показали, что хроматографическое определение суммарного содержания УВ характеризуется относительной погрешностью порядка 3%. Коэффициент вариации не превышает 3%. Содержание углеводородов в очищенном экстракте должно быть не менее 8 мкг/мл. По нашим данным, качественный состав и соотношение компонентов углеводородной смеси а так же варьирование состава стандартной смеси (замена одних УВ другими) не влияют на точность определения суммарного содержания УВ. Неполноту экстракционного извлечения углеводородов из исследуемой воды можно учесть, вводя заранее найденный поправочный коэффициент.

Результаты анализа сточных вод по разработанной методике оказались близки к результатам, полученным по методике ПНД Ф 14.1:2.5-95. Это объясняется низким содержанием легких УВ в водах данного типа. Для вод, обогащенных легкими УВ, результаты анализа по разработанной и стандартной методикам достоверно различаются.

1. Вода. Определение нефтепродуктов методом газовой хроматографии. ГОСТ Р 52406 -2005. Москва: Стандартинформ. 2006.
2. Вершинин В.И., Антонова Т.В., Федорова М.А. // Зав. лаборатория. 2013, № 10, с. 3-12.

ПРИМЕНЕНИЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ В СОЧЕТАНИИ С АЛГОРИТМОМ ПЛС ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕСЕЛЕКТИВНОГО РЕАГЕНТА ПАР

Спиридонова К.С., Томашевский И.С.

ФГБОУ ВПО Омский государственный университет им.Ф.М.Достоевского». 644055 Омск, пр.Мира 55а

Тяжелые металлы являются одними из приоритетных загрязнителей вод разного типа. Существующие ГОСТы предполагают раздельное определение каждого металла, как правило, спектрофотометрическим методом по интенсивности поглощения комплекса металла с каким-либо селективным реагентом. В результате общий анализ воды на содержание разных металлов оказывается весьма длительным и трудоемким. Не менее важным показателем является и суммарное содержание металлов. Но соответствующие тест-методы имеют большую погрешность. На пути создания экспрессных и точных методик как суммарного, так и раздельного определения металлов в водах разного типа перспективным направлением может быть использование неселективного реагента, дающего окрашенные комплексы с разными металлами, в сочетании с обработкой спектрометрических данных алгоритмом проекции на латентные структуры (ПЛС).

В работе исследованы модельные многокомпонентные растворы солей тяжелых металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+}) и их смесей разного качественного и количественного составов. Определение индивидуальных соединений и суммы металлов вели по поглощению их комплексов с пиридилазорезорцином (ПАР) в среде аммиачного буферного раствора. Определены составы образующихся комплексов, вычислены их условные константы, установлены диапазоны линейности градуировочных графиков для определения каждого из металлов. С учетом сильного наложения спектров комплексов

металлов одновременное их определение в смесях возможно только с использованием хемометрических алгоритмов, в частности, с использованием многомерных ПЛС-градуировок.

Для построения ПЛС-градуировок были использованы данные о содержании металлов в реальных водах, полученные по стандартной методике на основе ААС. Установлено, что сильное перекрытие спектров, их корреляции, а также неаддитивность поглощения требуют увеличения числа главных компонент (ГК) вплоть до 13-18. Лучшие градуировки позволяют определять отдельные металлы с погрешностями до 6-10% отн., а сумму металлов – до 1-5% отн. По разработанному алгоритму выполнен анализ водопроводной и природной воды. Для проверки правильности полученных результатов те же образцы воды были проанализированы на содержание ионов металлов по стандартным методикам. Полученные предлагаемым методом результаты хорошо согласуются с результатами, полученными по ГОСТам. Таким образом, в ходе данной работы показана принципиальная возможность одновременного определения тяжелых металлов, как по отдельности, так и их суммы. Важно отметить, что спектрофотометрическое определение ионов металлов в воде занимает 15 минут, не требует особой пробоподготовки. Для того, чтобы получить данные о содержании этих же ионов металлов по стандартным методикам, требуется 3-4 часа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования РФ (проект № 2235) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № Г-003р).

ТРАНСФОРМАЦИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА Pd-НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В УСЛОВИЯХ АВТОКОЛЕБАТЕЛЬНОГО ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

О.А. Стожков^{а,б}, Л.С. Кибис^{а,б}, Р.В. Гуляев^а, Е.М. Славинская^а, А.С. Иванова^а,
О.Ю. Подъячева^а, В.И. Зайковский^{а,б}, А.И. Боронин^{а,б}

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

^бНовосибирский Государственный Университет, Новосибирск, Россия

Реакция окисления СО на металлах платиновой группы является модельной реакцией, с помощью которой проверяются основные фундаментальные понятия гетерогенного катализа. Кинетические исследования гетерогенной реакции окисления СО сопровождаются сложным динамическим поведением, связанным с возникновением критических явлений, эффекта гистерезиса и хаотического либо автоколебательного поведения каталитической реакции. Возможность реализации автоколебаний в реакции определяется химическим и структурным состоянием активного компонента, его дисперсностью, степенью его взаимодействия с носителем.

В данной работе проведено исследование микроструктуры нанесенных палладиевых катализаторов на оксидных и неоксидных носителях. Исследование проведено с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) в обычном и сканирующем режимах в совокупности со спектральными методами – энергодисперсионным рентгеновским микроанализом (EDX) и спектроскопией энергетических потерь электронов (EELS). Основной целью работы являлось выявление взаимосвязи исходного состояния катализатора с его каталитическими свойствами, а также исследование структурных трансформаций активного компонента, ответственных за автоколебательное протекание реакции окисления СО.

В качестве оксидных носителей были использованы оксид церия, характеризующийся сильным взаимодействием с нанесенным металлом (SMSI эффект)[1], а также

традиционный носитель – оксид алюминия, характеризующийся меньшим взаимодействием. В качестве неоксидных носителей были использованы углеродные нановолокна CNFs и допированные азотом углеродные нановолокна N-CNFs. Установлено, что допирование углеродных нановолокон азотом приводит к увеличению числа дефектов и структурной неоднородности, существенным образом определяя состояние нанесенного палладия. Используя комплекс методов HAADF-STEM и EELS-картирования, установлено, что наночастицы палладия локализованы на участках поверхности N-CNFs с повышенной концентрацией атомов азота. Варьирование типа носителя, а также метода приготовления и способов обработки катализатора позволило синтезировать различные исходные состояния активного компонента, установить взаимосвязь между характером взаимодействия металл-носитель и каталитическими свойствами.

Высокодисперсные формы активного компонента, формирующиеся на оксидных носителях, в особенности на CeO_2 , при температурах менее $800\text{ }^\circ\text{C}$, активны в реакции окисления CO, однако, автоколебательного характера не проявляют. Установлено, что колебания скорости реакции происходят на катализаторах, активный компонент которых находится в наноразмерном состоянии. Для формирования наноразмерной фазы активного компонента катализаторы на основе оксидных носителей были прокалены при высоких температурах (до $1200\text{ }^\circ\text{C}$). Использование углеродных материалов в качестве носителя, вследствие их инертности к активному компоненту, позволило синтезировать металлические или оксидные наночастицы Pd° или PdO уже после обработки в кислороде или водороде при $250\text{--}350\text{ }^\circ\text{C}$. Размер частиц Pd° и PdO в этих катализаторах, по данным ПЭМВР, составлял около 8 нм , при этом в ходе температурно-программируемой реакции окисления CO наблюдались высокоамплитудные автоколебания. В случае палладий-оксидных катализаторов $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ также наблюдались высокоамплитудные автоколебания, однако частицы палладия в этом случае имели гораздо большие размеры $\sim 100\text{ нм}$, что косвенно указывает на реализацию различных механизмов автоколебаний в зависимости от типа носителя.

Исследование образцов после воздействия реакционной среды методом ПЭМ позволило установить связь осциллирующего поведения реакции окисления CO с редокс-процессом активного компонента (фазовым переходом Pd-PdO), сопровождающимся необычными морфологическими изменениями.

Так, в образцах Pd/CeO_2 и $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ под воздействием реакционной среды происходит восстановление поверхности частиц PdO с образованием кластеров металлического Pd° на поверхности, формируя, таким образом, структуры типа “core-shell” $\text{PdO}@\text{Pd}^\circ$. Данные электронной микродифракции показали, что все кластеры Pd° одинаково ориентированы и эпитаксиально связаны с PdO . В зависимости от условий протекания реакции (температурно-программируемый или изотермический режим) и степени взаимодействия металл-носитель глубина восстановления частиц PdO может увеличиваться, что приводит к диспергированию наночастиц Pd° по локальным участкам поверхности носителя, сопровождаемому уменьшением размера и количества частиц PdO .

В катализаторах Pd/CNFs и $\text{Pd}/\text{N-CNFs}$ структуры типа “core-shell” не были обнаружены. Это объясняется малым размером исходных частиц, вследствие чего под воздействием реакционной среды восстановление-окисление происходит по всему объему частиц. Это приводит к сильному диспергированию палладия в случае катализатора $\text{Pd}/\text{N-CNFs}$ с образованием множества наночастиц Pd° размером около 1 нм в ходе осцилляций при нагреве в реакционной среде и последующих изотермических испытаниях. Результаты показывают, что диспергирование палладия в данном случае сопровождается его капсулированием и интеркалированием в графеновые слои. Длительные изотермические колебания после охлаждения катализатора до определенной температуры приводят к формированию большего числа восстановленных частиц по сравнению с исходными образцами, а также реструктурированию поверхности наночастиц Pd° .

Крупные металлические частицы, наблюдавшиеся исходно в Pd/CeO₂ и Pd/Al₂O₃ образцах, в ходе редокс-переходов, возникающих под воздействием реакционной среды, также претерпевают деструкцию с образованием скоплений наночастиц Pd⁰ меньшего размера. В случае катализатора Pd/Al₂O₃ после длительных изотермических испытаний диспергирование палладия привело к формированию частиц со структурой типа “core-shell” Pd⁰@PdO.

Работа выполнена при частичной поддержке междисциплинарных интеграционных проектов СО РАН №75 и №80.

1. A.I. Boronin, E.M. Slavinskaya, I.G. Danilova, et al., Catal. Today. 2009, 144, 201–211.

Кинетика и катализ

КОНВЕРСИЯ БИОТОПЛИВ В ВОДОРОД И СИНТЕЗ-ГАЗ НА СЛОЖНООКСИДНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

^аПавлова С.Н., ^аАрапова М.В., ^бПархоменко К.В., ^{а,б}Садыков В.А.

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5, 630090
^бНовосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2, 630090

^бУниверситет Страсбурга, 25 Беккерель, 67087

В настоящее время паровая или парокислородная конверсия бионефти - продукта быстрого пиролиза биомассы, являющейся смесью кислородсодержащих углеводов, является перспективным альтернативным процессом получения водорода и синтез-газа. Основная проблема, препятствующая широкому практическому использованию этих процессов, связана с низкой стабильностью известных катализаторов вследствие их сильного зауглероживания. Использование глицерина – одного из компонентов бионефти, как модельного соединения, позволяет разработать активные и стабильные катализаторы для процессов ее конверсии.

Известно, что наиболее активные катализаторы для паровой конверсии глицерина (ПКГ) содержат Ni, Cu, Co, Ir, Rh, Ru. Кроме того, активность и устойчивость к спеканию и зауглероживанию известных катализаторов в значительной степени определяются химическим составом носителя и степенью взаимодействия с ним активного компонента [1]. Ранее было показано, что высокая активность и стабильность катализаторов на основе ферритов-никелатов лантаноидов (La, Pr, Sm) со структурой перовскита в реакции паровой конверсии этанола обусловлена стабилизацией высокодисперсных кластеров сплава Ni-Fe-(Ru), образующихся в восстановительных условиях, в перовскитной матрице, участвующей в активации окислителя и газификации кокса [2]. Введение кислорода в реакционную смесь способствует снижению зауглероживания, что значительно повышает стабильность катализаторов.

В настоящей работе перовскиты $\text{LnFe}_{1-x}\text{Ni}_y\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ (Ln = La, Pr, M = Co, Ru, $x = 0 \div 0,3$, $y = 0 \div 0,3$) использовали в качестве предшественников катализаторов реакции ПКГ. Изучено влияние химического состава перовскитных предшественников на структурные, окислительно-восстановительные и каталитические свойства катализаторов.

Перовскиты синтезировали методом Пекини с последующей прокалкой при 700-900°C. Наноккомпозитные металл-оксидные катализаторы получали восстановлением перовскитов в водороде при 500-800°C, генезис катализаторов и их свойства исследовали методами БЭТ, РФА, ПЭМ, термопрограммированного восстановления (ТПВ) H_2 . Реакции паровой и парокислородной конверсии глицерина проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении. Реагенты, глицерин:вода = 1:9, подавали с помощью насоса со скоростью 0.022 г/мин, объемная скорость потока составляла 28000 час⁻¹. Реакцию проводили при 650°C в течение 24 часов. Характер и количество углеродных отложений исследовали термопрограммированным окислением (ТПО) кислородом.

Удельная поверхность исходных перовскитов составляет 4-10 м²/г. По данным РФА, образцы содержат фазу орторомбического перовскита и, в некоторых случаях, следовые количества NiO и оксидов лантаноидов. Перовскиты сохраняют структуру после восстановления при 500°C и частично разлагаются с образованием сплава Ni(Co)-Fe(Ru) и оксидов лантаноидов при 800°C. Согласно данным H_2 -ТПВ восстановление перовскита зависит как от природы лантаноида, так и переходного металла: так, $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ восстанавливается легче чем $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, а $\text{PrFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ – труднее чем $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$.

Результаты испытаний катализаторов в ПКГ и ПККГ показали, что величины степени превращения и выхода водорода, а также характер их изменения со временем зависят от состава перовскита. Так, в реакции паровой конверсии для образцов $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ и $\text{La}_{0.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ наблюдается максимум на кривых, обусловленный восстановлением

перовскита в реакционной смеси и формированием активного компонента с последующим быстрым снижением активности вследствие зауглероживания. Высокая исходная активность катализатора на основе $\text{PrFe}_{0.65}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3$ обусловлена присутствием рутения, который восстанавливается при температуре ниже 300°C . Кроме того, активность этого катализатора снижается постепенно и достаточно медленно, что говорит о его большей устойчивости к зауглероживанию. Максимальное значение степени превращения составляет 92-98% и снижается в ряду $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 > \text{PrFe}_{0.65}\text{Ni}_{0.3}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_3 > \text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3 > \text{PrFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3 > \text{PrFeO}_3$ до значений порядка 70-75%. Для $\text{PrFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ результаты сравнимы с данными, полученными на чистом носителе PrFeO_3 : несмотря на относительно высокую степень превращения глицерина (до 80%), выход по водороду и оксидам углерода очень низкий, что говорит о преимущественном протекании реакции термического разложения глицерина. Это связано с тем, что, согласно данным H_2 -ТПВ, активация $\text{PrFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ затруднена при температурах $500\text{-}650^\circ\text{C}$. Частичное замещение празеодима лантаном приводит к существенному падению выхода водорода и увеличению селективности по этилену. Испытания катализаторов в реакции парокислородной конверсии глицерина показывают, что, в целом, активность снижается значительно медленнее по сравнению с реакцией паровой конверсии при сохранении высокой селективности по H_2 и CO . По данным ТПО, в реакции ПКГ наибольшее количество углерода наблюдается для катализатора $\text{PrFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$, который быстро дезактивируется. Присутствие Ru снижает образование высокотемпературных стабильных углеродистых отложений. Добавление кислорода в реакционную среду позволяет снизить образование всех форм углеродистых отложений, что согласуется с более медленным падением активности для этой реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта .РФФИ-НЦНИ 12-03-93115, интеграционного проекта 8 СО РАН-НАН Беларуси и проекта БИОГО 7 Рамочной программы ЕС.

Литература

1. C. Wang, B. Dou, H. Chen, Y. Song, Y. Xu, X. Du, L. Zhang, T. Luo, C. Tan, Int. J. Hydrogen Energy 2013, 38, 3562.
2. L. Карокова, S. Pavlova, R. Bunina, G. Alikina, T. Krieger, V. Rogov and V. Sadykov, Catalysis Today 2011, 164, 227.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРОКСИДНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ФЕНОЛА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТА Cu- ZSM-5

Аюшев А.Б.^а, Таран О.П.^{а,б}, Яшник С.А.^а, Загоруйко А.Н.^а, Пармон В.Н.^{а,в}

^аИнститут катализа СО РАН, Новосибирск, Лаврентьев а 5

^бНовосибирский государственный технический университет, Новосибирск, пр. К. Маркса 20

^вНовосибирский государственный университет, Новосибирск, Пирогова 2

Среди экологически опасных веществ, попадающих в водоемы в результате хозяйственной деятельности человека, особое место занимают высокотоксичные трудноокисляемые органические вещества, которые не могут быть обезврежены биологическими методами, применяемыми на муниципальных очистных сооружениях ввиду их высокой токсичности для биоценозов микроорганизмов, используемых для

извлечения органических веществ из стоков. В первую очередь это такие группы соединений как фенолы и их производные.

Жидкофазное каталитическое пероксидное окисление используется для обезвреживания низкоконцентрированных ($XPK < 100$ г/л) стоков высокотоксичных биологически стойких соединений. Среди гетерогенных катализаторов наиболее устойчивыми и активными оказались каталитические системы на основе Fe-содержащих цеолитов [1]. Однако исследования, проведенные нами ранее [2] свидетельствуют о том, что медьсодержащие катализаторы могут по своей каталитической активности в пероксидном окислении превосходить железосодержащие.

Целью данной работы являлось исследование реальной кинетики пероксидного окисления фенола в стационарном и проточном режиме в присутствии катализатора Cu-ZSM-5 и разработка на базе результатов кинетических исследований адекватной математической модели протекания процессов.

Исследования реальной кинетики пероксидного окисления фенола в статическом реакторе были проведены в присутствии наиболее активных медьсодержащих катализаторов (0.5-1% Cu-ZSM-5-30), высокая активность и стабильность которых была показана нами ранее [2], при варьировании температуры процесса, соотношения реагентов, состава катализаторов. Варьирование температуры реакции позволило определить эффективную энергию активации процесса, равную 52.3 кДж/моль. Было определено влияние концентраций пероксида водорода в растворе и навески катализатора на скорости деградации субстрата. Скорость деструкции экотоксикантов падает с уменьшением концентрации пероксида водорода и навески катализатора. Более сложным образом влияет на скорость реакции начальная концентрация субстрата. При окислении фенола наблюдается отрицательный порядок по концентрации субстрата.

Для изучения кинетики реакции окисления фенола в проточных условиях нами был приготовлен ряд гранулированных катализаторов 1.5%Cu/80%Н-ZSM-5(30)20%Al₂O₃, различающихся формой и размером гранул, а также сотовых блочных катализаторов с различной плотностью ячеек. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что на всех катализаторах в проточно-циркуляционном режиме после двух часов реакции удалось добиться полной конверсии фенола. В то время, как в проточном режиме прослеживается четкая зависимость между геометрической поверхностью катализаторов и скоростью окисления субстрата. Кинетические исследования катализаторов разной геометрической формы (сферы, цилиндры, блоки) показали, что наибольшую активность в окислении фенола проявили катализаторы в форме блоков и в форме черенков-трилистников, обладающие максимальной из всех испытанных образцов геометрической поверхностью. Кроме того, стоит отметить, что катализатор в форме блоков оказался наиболее стабильным к вымыванию меди в раствор по результатам атомно-эмиссионной спектроскопии растворов после реакции. На базе результатов кинетических исследований была разработана математическая модель процессов, как в стационарном, так и в проточном режиме.

Как показали расчеты для различных вариантов кинетических выражений, наилучшее описание скоростей реакций окисления фенола с образованием полупродуктов (пирокатехин+гидрохинон) и окисления этих полупродуктов в продукты глубокого окисления достигается с помощью уравнений:

$$W_{ph} = k_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \frac{C_{ph} C_{cat} C_{H_2O_2}}{1 + k_2 C_{H_2O_2} + k_3 (C_{ph} + C_{III})^2} \quad (1)$$

где C_{ph} , C_{III} – концентрация фенола и полупродуктов соответственно (ммоль/л).

Вид уравнений соответствует типичной записи в рамках закона действующих масс с торможением, причем торможение реакции осуществляется не только фенолом, но и полупродуктами его окисления, а также пероксидом водорода.

Средняя абсолютная погрешность описания концентраций фенола и полупродуктов его окисления составляет 0.38 ммоль/л, то есть не более ~5% от исходной концентрации фенола в каждом опыте.

Такую точность можно считать приемлемой, особенно с учетом ограниченной объективными обстоятельствами точности поддержания концентрации пероксида водорода в экспериментах.

Проточный реактор, использованный в экспериментах, описывался приближением идеального вытеснения:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \nu_i W^{\text{набл}} \quad (2)$$

где C – концентрации реагентов, τ – время контакта, ν – стехиометрические коэффициенты, i – индекс реагентов (фенола и пероксида водорода).

Наблюдаемая скорость реакции окисления фенола $W^{\text{набл}}$ определялась из кинетического уравнения (1) с учетом внешне- и внутридиффузионного торможения. Для этого наблюдаемая скорость реакции представлялась в виде уравнения псевдопервого порядка по концентрации фенола. Кроме того, были определены константы скоростей реакции с учетом диффузионного торможения.

Таким образом, в ходе выполнения работы разработана кинетическая модель пероксидного окисления фенола на медь-содержащих катализаторах, описывающая образование и окисление промежуточных продуктов окисления фенола (гидрохинона и пирокатехина). Определены кинетические параметры модели. Проведено моделирование проточного реактора окисления фенола с учетом внешне- и внутридиффузионного торможения реакции на реальных гранулах катализатора различной геометрии. Достигнуто адекватное описание экспериментальных результатов. Предложенный подход может использоваться для масштабирования процессов жидкофазного пероксидного окисления экотоксикантов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ 12-03-90404-Укр_а.

Литература

1. Centi G., Perathoner S., Torre T., Catal. Today 2000, 55, 61.
2. Taran O.P., Yashnik S.A., Ayusheev et. al., Appl. Catal. B: Environ. 2013, 140–141, 506.

СИНТЕЗ КАРБИДСОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИТА МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ

Василевич А. В., Бакланова О. Н., Тренихин М. В., Лавренов А. В.

^a Институт проблем переработки углеводородов, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

Карбиды молибдена в последние годы получают все более широкое применение. Это связано с их уникальной электронной структурой, схожей со структурой благородных металлов. Карбиды молибдена рассматривают как перспективные катализаторы, которые могут заменить дорогостоящие благородные металлы (Pt, Pd и Ir) [1]. Карбиды молибдена показывают хорошую каталитическую активность и селективность в реакциях гидрирования, гидродесульфуризации, гидродеазотирования, гидродеоксигенации, изомеризации, сухого риформинга метана, ароматизации алканов, в реакции Фишера-Тропша, и др. [2-4].

Традиционный метод получения карбида молибдена основан на многочасовой температурно-программируемой реакции MoO_3 с углеродсодержащими газами, такими как ацетилен, метан, этан, пропан, бутан или их смесями при высокой температуре (800-

1200⁰С) с последующей стадией пассивации [5]. В работе представлен одностадийный способ получения карбида молибдена и карбидсодержащего композита методом механической активации при комнатной температуре.

Преимуществом данного способа являются получение карбидов Мо методом одностадийного твердофазного синтеза при проведении механической активации смеси исходных компонентов в высокоэнергетической шаровой мельнице АГО-2 планетарного типа при комнатной температуре, в течение 15-30 мин.

Две серии образцов были синтезированы путем механической активации на воздухе и в атмосфере инертного газа. Порошки оксида молибдена (IV), цинка и сажи с различным молярным соотношением были подвергнуты механической активации на воздухе при ускорение мелющих тел 1000 м/с², в течение 15 мин (Образец-1). Образец-2 был получен путем пропитки технического углерода (П145) 16 %-ным водным раствором гептамолибдата аммония (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O по влагоемкости. Механическую активацию проводили в инертной атмосфере (аргон) при ускорении мелющих тел 1000 м/с², в течение 30 мин.

Механоактивированный образец-2 подвергали термообработке при 800⁰С в атмосфере аргона в течение 30 мин.

Было проведено электронно-микроскопическое исследование полученных образцов и определен их фазовый состав.

На рис. 1. а-г представлены электронно-микроскопические снимки карбидсодержащего углеродного композита после стадии механической активации (МА) и термообработки в инертной атмосфере. Установлено, что размеры первичных частиц карбида молибдена после МА составляют 5-10 нм, причем наблюдаются как конгломераты частиц сложного состава, так и отдельно расположенные частицы фаз Mo₂C и Fe₂MoC. После прокаливания образца размеры частиц карбидов молибдена и железа уменьшились до 2-5 нм (рис. 1, а, г).

Анализ рис. 1 г, свидетельствует о присутствии в данном катализаторе развитой мезопористой структуры, которая, вероятно, определяется мезопористой структурой исходной углеродной матрицы, в которую при МА внедряются частицы карбидов молибдена и железа. Следует отметить равномерное распределение частиц Mo₂C и Fe₂MoC по углеродной матрице.

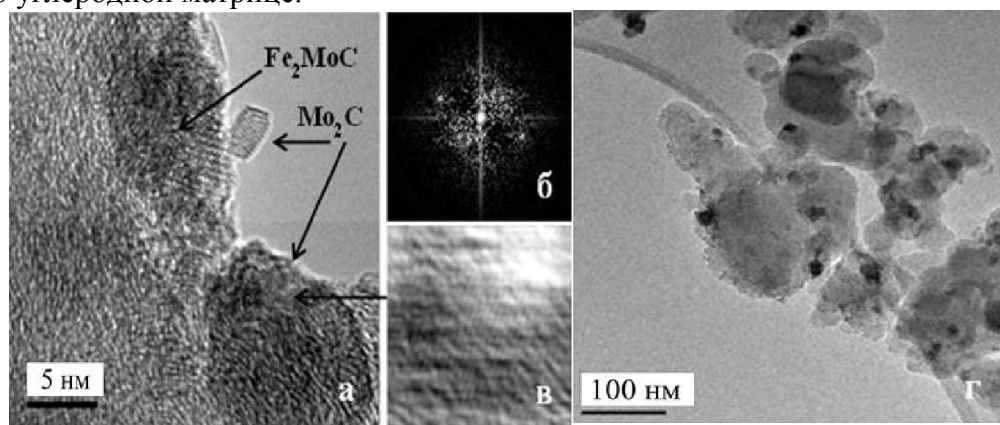


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки карбидсодержащего углеродного композита полученного методом механической активации и термообработкой в инертной атмосфере; электронограмма (б) и изображение кристаллической решетки (в) Mo₂C, полученные с участка, отмеченного стрелкой.

Отличительными признаками данного метода синтеза являются использование в качестве источника углерода технического углерода марки П-145 с размерами частиц 18-22 нм и применение интенсивного механического воздействия при центробежном ускорении мелющих тел не менее 1000 м/с² в течение 30-60 мин.

Каталитическая активность образца-2 была оценена в реакции гидродесульфурзации 1% дибензотиофена (ДБТ) в н-гептане. Каталитические испытания проводили при

температуре 320 °С, давлении 3,5 МПа, массовой скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и отношении водород/сырье, равном 600.

Конверсия ДБТ в течение всего времени испытания (6 ч.) практически не меняется и остается на уровне 80-85 %. Продуктами реакции ДБТ являются бифенил (БФ) и циклогексилбензол (ЦГБ), причем содержание БФ в составе продуктов реакции при увеличении времени контакта от 2 до 6 ч возрастает от 30 до 70 %, а содержание ЦГБ в течение всего времени протекания реакции не превышает 9 %.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. Z.P. Xia, Y.Q. Shen, J.J. Shen, Z.Q. Li, *Journal of Alloys and Compounds* 2008, 453, 185.
2. E. Furimsky, *Applied Catalysis A: General* 2003, 240, 1.
3. E. Puello-Polo, J.L. Brito, *Catalysis Today* 2010, 149, 316.
4. A. Szymanska-Kolasa, M. Lewandowski, C. Sayag, et al., *Catalysis Today* 2007, 119, 35.
5. Liu X F, Nie H, Zhang L, Gao X D, *Petrol Process Petrochem* 2004, 35, 7.

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ Pd-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ГИДРИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

Воропаев^а И.Н., Нагорникова^{а,б} С.И., Романенко^а А.В.

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева 5, 630090

^бНовосибирский государственный университет, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2, 630090

Каталитическое гидрирование растительных масел используется для повышения стойкости природных масел и жиров к окислению при хранении и получения широкого спектра специализированных жиров для пищевой промышленности. В настоящее время в масложировой промышленности в гидрировании растительных масел используют высокоэффективные Ni-содержащие катализаторы марок Pricat, Nysosel, H, SP и др., предназначенные для получения жиров определенного состава. Однако известно, что продукты, получаемые на никелевых катализаторах, содержат значительную долю транс-изомеров, которые считаются потенциально опасными для здоровья человека [1]. Кроме того, в продукты гидрирования возможно попадание токсичных примесей никеля, которые обладают аллергенным и канцерогенным действием. В связи с этим проводятся исследования, направленные на поиск новых, эффективных, и в то же время безопасных в использовании катализаторов гидрирования растительных масел.

Альтернативой никелевым являются катализаторы на основе металлов платиновой группы: Pd, Ru, Rh, Ir, Pt [2]. При этом особое внимание уделяется нанесенным Pt и Pd катализаторам, превосходящим никелевые по активности в гидрогенизации двойной связи и обладающим меньшей транс-изомеризующей способностью.

Авторами разработана простая и технологичная методика синтеза катализаторов 0.2-2.0 вес.% Pd/C, заключающаяся в осаждении предшественников палладия на поверхность углеродных носителей различной природы (Сибуниты, графит, сажи) с их последующим жидкофазным восстановлением формиатом натрия. Данная методика оптимизирована по таким основным параметрам как pH осаждения, температура синтеза, соотношение используемых реагентов.

В качестве базового углеродного носителя был выбран гранулированный уголь семейства Сибунит с фракционным составом 2-3 мм, удельной поверхностью 384 м²/г, и средним диаметром пор 7.2 нм. Большой средний диаметр пор и полное отсутствие микропор в данном углеродном материале, исходя из литературных данных, должны обеспечить более высокую степень использования синтезируемого катализатора. С использованием

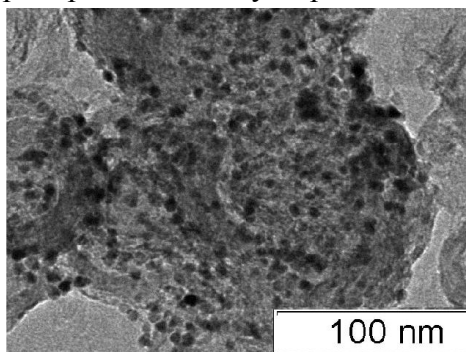


Рис. 1. ПЭМ снимок катализатора 1 вес.% Pd/C.

предварительно размолотого и фракционированного углеродного материала по разработанной методике был синтезирован порошковый катализатор 1.0 вес.%Pd/Сибунит, фракция 100-200 мкм (микрофотография катализатора приведена на рис. 1) с дисперсностью частиц нанесенного металла равной 0.46. Полученный катализатор протестировали на статическом реакторе фирмы «Parr Instr.» в сравнении с используемыми в промышленности коммерческими Ni-содержащими аналогами. Экспериментально показано, что катализатор 1.0 вес.%Pd/C по активности в реакции парциального гидрирования подсолнечного масла (ПМ) превосходит коммерческие образцы. Ресурсные испытания Pd/C катализатора на установках стационарного и проточного типов показали возможность его многократного использования в парциальном гидрировании ПМ без изменения качества получаемого продукта.

С использованием катализатора 1.0 вес.%Pd/Сибунит исследована кинетика образования и состава получаемых продуктов в зависимости от параметров проведения процесса и состава реакционной среды. Определены подходы по целенаправленному регулированию жирнокислотного состава и формы кривых содержания ТГГ в продуктах парциального гидрирования подсолнечного масла путем варьирования температуры процесса (120-180 °С), давления водорода (2-5 бар), скорости перемешивания суспензии (700-1500 об/мин) и содержания катализатора (5-20 мг) в системе.

Исследования транс-изомеризирующей способности нанесенного палладиевого катализатора и его избирательности в гидрировании двойных связей показали, что условия, которые способствуют снижению концентрации водорода на поверхности катализатора: рост температуры, снижение нагрузки по катализатору, уменьшение давления в реакторе и интенсивности перемешивания реакционной смеси, приводят к увеличению соответствующих показателей селективности - S_{tr} и S_1 .

Исследовано влияния гранулометрического состава Pd/C катализаторов на показатели селективности и активности в реакции парциального гидрирования подсолнечного масла, для чего исходный носитель Сибунит размолоти и рассеяли на фракции: 40-70 мкм, 70-100 мкм, 100-200 мкм, 200-300 мкм. По разработанной методике с использованием полученных фракций углеродного материала синтезирована серия 2.0 вес.% Pd-катализаторов. Полученные катализаторы охарактеризованы методами ПЭМ и хемосорбции СО, которыми показано, что средний размер частиц нанесенного Pd у всех катализаторов близок к 2 нм.

Установлено, что активность Pd/C катализаторов снижается с ростом среднего размера частиц носителя. Данный факт связан с тем, что с ростом размера гранулы катализатора возрастают внутридиффузионные ограничения при протекании реакции гидрирования ПМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 13-03-00689 и гранта Президента Российской Федерации № МК-1389.2014.3.

Литература:

1 D. Mozaffarian, M. Martijn, B. Katan, A. Ascherio, M. J. Stampfer, W. C. Willett N Engl J Med. 2006, 354, 1601-1613.

2 J. I. Gray, L. F. Russell, Journal of the American Oil Chemists' Society 1979, 56 (1), 36-44.

ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ПЛАТИНЫ НА СТАБИЛЬНОСТЬ И СЕЛЕКТИВНОСТЬ СУЛЬФАТНО-ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ПРОЦЕССЕ ИЗОМЕРИЗАЦИИ ГЕКСАНА

Казанцев К.В., Смоликов М.Д., Бикметова Л.И., Затолокина Е.В., Кирьянов Д.И., Белый А.С.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

В настоящее время важной проблемой является увеличение темпов загрязнения окружающей среды продуктами сгорания моторных топлив, связанное с ростом мирового автопарка и, соответственно, увеличением потребления моторных топлив. Для решения этой проблемы вводятся стандарты, ограничивающие содержание основных предшественников загрязнений, в том числе ароматических углеводородов.

Одним из перспективных процессов получения высокооктановых компонентов бензинов, не содержащих ароматики, является изомеризация легких фракций прямогонного бензина. Сульфатно-циркониевые катализаторы изомеризации позволяют проводить процесс при более низких температурах, чем традиционные катализаторы на основе цеолитов и оксида алюминия. Для увеличения активности и стабильности работы в состав катализаторов добавляют активный металл, как правило, платину.

В настоящей работе исследовано влияние состояния платины в сульфатно-циркониевых катализаторах на активность и селективность в реакции изомеризации алканов. С использованием в качестве образцов для испытаний механических смесей сульфатно-циркониевого катализатора, не содержащего платины, и платины, нанесенной на оксид алюминия, показано, что наличие платины в окисленном состоянии в составе катализаторов приводит к повышению активности, селективности и стабильности катализаторов, а также снижению температуры достижения максимального выхода изомеров. Также показано участие окисленной платины в процессе диссоциативной адсорбции водорода с образованием протонов и гидрид-ионов. С использованием методов ИКС адсорбированного водорода и изотопного обмена подтверждено образование гидрид-ионов на платине в диапазоне температур 100-200 °С.

Показано, что количество обменоспособного водорода на поверхности сульфатно-циркониевых катализаторов значительно выше, чем количество атомов платины, участвующих в изотопном обмене. Изучено влияние соотношения компонентов в смесевых катализаторах на протекание реакции изомеризации н-гексана.

Предположено, что диссоциативная адсорбция водорода на окисленной платине приводит к образованию новых брэнстедовских кислотных центров, что обуславливает поддержание высокой активности катализаторов.

Изучено влияние давления водорода, объемной скорости подачи сырья, мольного соотношения водород/н-гексан на протекание реакции изомеризации н-гексана на смесевых катализаторах с различным соотношением сульфатно-циркониевого и платинового компонентов. Показано, что расстояние между платиновыми и кислотными центрами оказывает значительное влияние на каталитические свойства в реакции изомеризации н-гексана.

РАЗРАБОТКА ВОСПРОИЗВОДИМОЙ МЕТОДИКИ КОНТРОЛЯ ДИСПЕРСНОСТИ МЕТАЛЛА В КАТАЛИЗАТОРАХ Rh/TiO₂ И Rh/Al₂O₃.

^{а,б}Иноземцева Е.А., ^бХудрожекков А.К., ^бПросвирин И.П., ^бБухтияров В.И.

^аНовосибирский Государственный Университет – ул. Пирогова, 2, Новосибирск, Россия, 630090

^бИнститут катализа СО РАН им. Г.К. Борескова – пр. Ак. Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия, 630090

В мире известно широкое применение платины и палладия как катализаторов гидрирования и окисления углеводородов, окисления СО в выхлопных газах, а также конверсии тяжелых фракций бензина в легкие. Также в научной литературе существует большой объем данных о родиевых катализаторах и о перспективной возможности использования их в таких значимых процессах гетерогенного катализа, как восстановление оксидов азота в выхлопных газах, а также селективное гидрирование непредельных углеводородов [1, 2, 3, 4, 5].

Каталитические свойства и термическая стабильность нанесенных катализаторов на основе платиновых металлов зависят не только от содержания и природы активного компонента, химического и фазового состава носителя, но и в значительной степени от дисперсности (размера частиц) активного компонента и характера взаимодействия с носителем, которые можно регулировать условиями эксперимента при приготовлении катализаторов.

Целью данной работы является создание воспроизводимой методики контроля размера частиц нанесенных родиевых катализаторов на основе диоксида титана и оксида алюминия. Разработка методов тонкого регулирования размеров и состояния частиц активного компонента катализатора открывает возможности для изучения размерных эффектов - фундаментальных зависимостей между размером, составом наночастиц активного компонента, их детальной электронной структурой и собственно свойствами катализатора - активностью, селективностью, стабильностью.

Многие факторы, связанные с приготовлением катализатора, такие как состав носителя и природа предшественника, метод введения родия, рН, содержание металла, температура, длительность и условия прокаливания и т.п. влияют на конечный размер наночастиц активного компонента. Реакции и взаимодействия, происходящие на поверхности наноразмерных кластеров, могут также приводить к значительным изменениям в их структуре. Основными способами регулирования размера частиц на оксидных носителях являются варьирование условий приготовления раствора предшественника и предобработки носителя, контроль рН и состава пропиточных растворов. С использованием этих приемов и методов нанесения активного компонента – пропитки по влагоемкости и влажной пропитки - были приготовлены образцы родиевых катализаторов на TiO₂ и Al₂O₃, отличающиеся средним размером частиц нанесенного металла.

С целью направленного регулирования размеров частиц нанесенного родия были разработаны способы приготовления азотно- и уксуснокислых растворов бесхлоридных предшественников. Показана возможность приготовления предшественников родия с содержанием ионов Cl⁻ менее 0.01% масс. Исследовано влияние природы предшественника и параметров температурной обработки на дисперсность частиц родия. В частности, показано, что использование уксуснокислых растворов родия, полученных растворением гидроксида родия (III) в ледяной уксусной кислоте, приводит к значительному укрупнению частиц металла на поверхности носителя (до 10-12 нм). Для катализаторов, приготовленных из азотнокислых растворов родия (III), характерны мелкодисперсные частицы металла (1-2 нм), причём варьирование условий температурной обработки не оказывает существенного влияния на размер частиц металла в

катализаторах. На основании полученных данных сделаны первичные выводы о влиянии используемого предшественника и параметров приготовления на дисперсность частиц металла в катализаторах Rh/TiO₂, Rh/Al₂O₃.

Определение размера частиц активного компонента катализаторов было осуществлено с помощью методов импульсной СО-хемосорбции, РФА и электронной микроскопии. Зарядовое состояние и распределение активного компонента по зерну определены методом РФЭС. Исследование растворов-предшественников проводили методами УФ-спектроскопии и МУРР. Элементный анализ образцов проводили методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Таким образом, была получена серия нанесенных родиевых катализаторов на диоксиде титана и оксиде алюминия с варьируемым размером частиц Rh в широком диапазоне (1-10 нм). Данные образцы планируется использовать для изучения эффекта ИППЯ - зависимости интенсивности поляризованного сигнала ЯМР от размера частиц Rh.

Работа выполнена в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г. К.

Борескова, а также при финансовой поддержке РФФИ (12-03-33045 мол_a_вед, 11-03-00248-а) и Президиума СО РАН (интеграционный проект № 61)

Литература

1. Travers, Ch., Bournonville, J.-P., Martino, G. Supported rhodium catalysts: preparation, characterization and catalytic activity for ester hydrogenolysis // J. Mol. Catal. – 1984. – V.25. – P.327-336.
2. Beyer, H., Emmerich, J., Chatziapostolou, K., Kohler, K. Decomposition of nitrous oxide by rhodium catalysts: effect of rhodium particle size and metal oxide support // Appl. Catal. A. – 2011.- V. 391. – P. 411-416.
3. Ekou, T., Ekou, L., Lafaye, G., Especel, C. Citral hydrogenation over Rh and Pt catalysts supported on TiO₂: influence of the preparation and activation protocols of the catalysts // J. Mol. Catal A. – 2011. – V.337. – P.82-88.
4. Iizuka, T., Tanaka, Yu., Tanabe, K. Hydrogenation of carbon monoxide and carbon dioxide over supported rhodium catalysts // J. Mol. Catal. – 1982. – V.17. – P.381-389.
5. Coq, B., Dutartre, R., Tazi, T. Particle size, precursor and support effects in the hydrogenolysis of alkenes over supported rhodium catalysts // J. Catal. – 1990. - V.132. – P.438-447.

СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА В АЦЕТАЛЬДЕГИД

М.В.Грабченко^а, В.В.Дутов^а, В.И.Соболев^б, В.И.Зайковский^б,
О.В.Водянкина^а, Г.В.Мамонтов^а

^а Томский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина 36,

^б Институт катализа им. Борескова, г. Новосибирск, пр. Лаврентьева 5.

Одним из важных процессов в современной промышленности является синтез ацетальдегида - ценного полупродукта органического синтеза, на основе которого производят большое количество соединений широкого спектра применения (уксусная кислота, уксусный ангидрид, этилацетат, 2-этилгексанол, ацетаты целлюлозы, пероксиуксусная кислота, глиоксаль, алкиламины, алкилпиридины, хлораль и др.) [1]. Основным промышленным методом получения ацетальдегида является окисление этилена в присутствии водных растворов хлоридов палладия и меди. Однако у этого процесса имеются существенные недостатки, связанные с образованием целого ряда побочных продуктов (уксусная кислота, кротоновый альдегид и др.). Реализация процесса получения ацетальдегида приводит к загрязнению окружающей среды такими токсичными веществами как метилхлорид, этилхлорид и хлорацетальдегид [2]. Кроме того, при крупнотоннажном производстве ацетальдегида возникает проблема транспортировки продукта из-за его низкой температуры кипения.

Альтернативным способом получения ацетальдегида является дегидрирование (а также окислительное дегидрирование) этанола (биоэтанола) на катализаторах на основе благородных металлов [3]. Такие катализаторы как Au/SiO₂ и Au/TiO₂ имеют высокую активность в данной реакции, однако, образование уксусной кислоты и других жидких побочных продуктов [4] требует дополнительной очистки получаемого ацетальдегида. Таким образом, проблема создания новых высокоактивных катализаторов селективного окисления этанола в ацетальдегид является актуальной.

Серебросодержащие нанесённые катализаторы находят широкое применение в таких важных промышленных процессах как окисления метанола в формальдегид, эпоксидование этилена и являются перспективной альтернативой золотосодержащим катализаторам. Было показано, что наночастицы серебра, нанесённые на силикагель, имеют высокую каталитическую активность в низкотемпературном окислении СО [5]. Можно полагать, что такие катализаторы также могут быть использованы в низкотемпературном окислении (дегидрировании) органических соединений. Таким образом, целью данной работы является разработка Ag-содержащих катализаторов низкотемпературного превращения этанола в ацетальдегид.

Синтезирована и исследована серия Ag-содержащих катализаторов на основе серебра, нанесённого на мезопористый силикагель, изучены каталитические свойства полученных образцов в реакции дегидрирования и окислительного дегидрирования этанола. Синтез серебросодержащих образцов проводился с использованием в качестве носителя мезопористого силикагеля, полученного методом золь-гель. Силикагель подвергался гидротермальной обработке для организации заданной пористой структуры [6]. Модифицирование поверхности силикагеля оксидами переходных металлов (Ce, Zr, Mn) проводили путём пропитки из водных растворов соответствующих нитратов с последующей прокалкой на воздухе при 500 °С. Серебро на поверхность модифицированных носителей вводили из водного раствора нитрата серебра с последующими сушкой при 80 °С в течение 12 часов и прокалкой в потоке воздуха до 500 °С. Содержание оксидов переменной валентности задавалось в диапазоне 5-12 % мас., серебра – 1-8 % мас.

Согласно данным рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии на поверхности силикагеля формируются частицы серебра размером менее 4 нм (рис 1). Для церий-содержащих образцов на поверхности силикагеля наблюдается формирование частиц CeO_2 размером 3-8 нм, в то время как оксиды циркония и марганца распределены равномерно на поверхности силикагеля в аморфном состоянии.

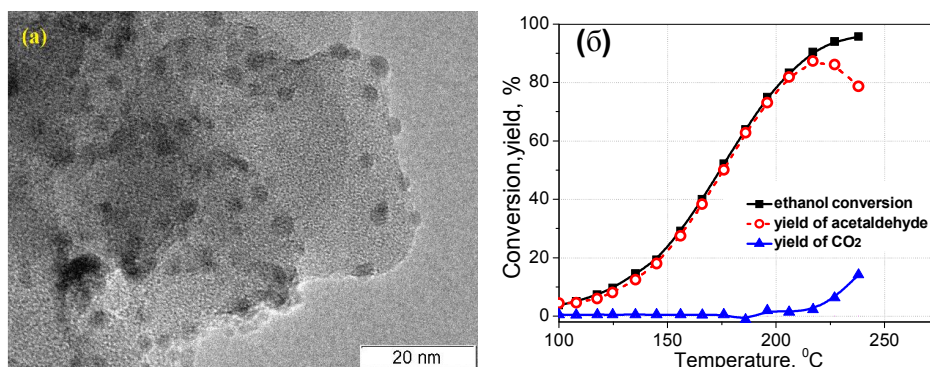


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а) и каталитические свойства (б) катализатора $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$

Исследование активности катализатора на основе серебра, нанесённого на модифицированный силикагель, показало, что в режиме окислительного дегидрирования конверсия спирта наблюдается уже при температурах ~ 100 °С, при этом в диапазоне температур 100-200 °С этанол конвертируется в ацетальдегид с селективностью около 100 % (рис. 1б). Только при более высоких температурах в продуктах реакции появляется CO_2 . В режиме дегидрирования максимальный выход ацетальдегида наблюдается при температуре 330 °С, при этом селективность превращения этанола также равна ~ 100 %. Важно отметить, что уксусной кислоты и других жидких побочных продуктов не образуется, т.е. при дегидрировании и окислительном дегидрировании этанола на серебряносодержащих катализаторах возможно получение ацетальдегида высокой чистоты.

Таким образом, разрабатываемые наноструктурированные серебряносодержащие катализаторы являются весьма перспективными для получения ацетальдегида высокой чистоты. Причина высокой активности $\text{Ag}/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ может быть связана с малыми размером частиц Ag и CeO_2 , а также взаимодействием этих фаз между собой и с поверхностью SiO_2 .

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 13-03-98052 р_сибирь-а.

Литература

1. И. Л. Кнукянц, Совет ская энциклопедия 1988, Т.1, 623.
2. Е. Р. Нугманов, Синтез ацетальдегида дегидрированием этилового спирта: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Москва, 2005, 209.
3. S. E. Davis, M. S. Ide, R. J. Davis, Green Chem 2013, V.15, 17.
4. G. Yejun, J. M. Emiel Hensen, Applied Catalysis A: General 2009, 361, 49-56.
5. L. Yu, Y. Shi, Z. Zhao et al., Catalysis Communications 2011, 12, 616.
6. В. В. Дутов, Г. В. Мамонтов, О. В. Водянкина, Журн. Физика 2011, 54, 21-26.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРЕДОБРАБОТКИ НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ Ag/SiO_2 В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ОКИСЛЕНИИ СО

Дутов В.В., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В.

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

Каталитическая система Ag/SiO_2 представляет большой научный и практический интерес благодаря уникальным каталитическим свойствам во многих реакциях, в том числе низкотемпературном окислении СО. Одним из факторов, определяющих каталитические свойства системы Ag/SiO_2 , являются свойства поверхности носителя, которые во многом зависят от температуры его предварительной обработки. Однако, литературные данные по влиянию температуры прокаливания носителя, являются немногочисленными [1]. Поэтому систематическое исследование данного вопроса является необходимым для понимания природы активных центров и особенностей окисления СО на Ag/SiO_2 катализаторах.

Катализаторы Ag/SiO_2 (5 мас. % Ag) готовили методом пропитки по влагеомкости с использованием водного раствора AgNO_3 . В качестве носителя использовали коммерческий мезопористый силикагель марки КСКГ, который подвергался гидротермальной обработке с последующим прокаливанием на воздухе при 500, 700 и 900 °С в течение 5 часов. Величина удельной поверхности полученных носителей составляет 177, 165 и 41 м²/г для SiO_2 -500, -700, -900 соответственно. Исследование каталитической активности образцов, подвергнутых последовательной окислительной и восстановительной обработке, в окислении СО (100 мг/м³ СО в воздухе) проводили при 29 °С. Концентрацию СО на входе и выходе из реактора определяли с помощью электрохимического сенсора.

Для исследования состояния серебра на поверхности силикагелей после окислительной обработки при 500 °С, проведена серия экспериментов ТПД- O_2 и ТПВ- H_2 . Также методом ТПД- O_2 был исследован характер связи кислорода с поверхностью восстановленного при 200 °С катализатора.

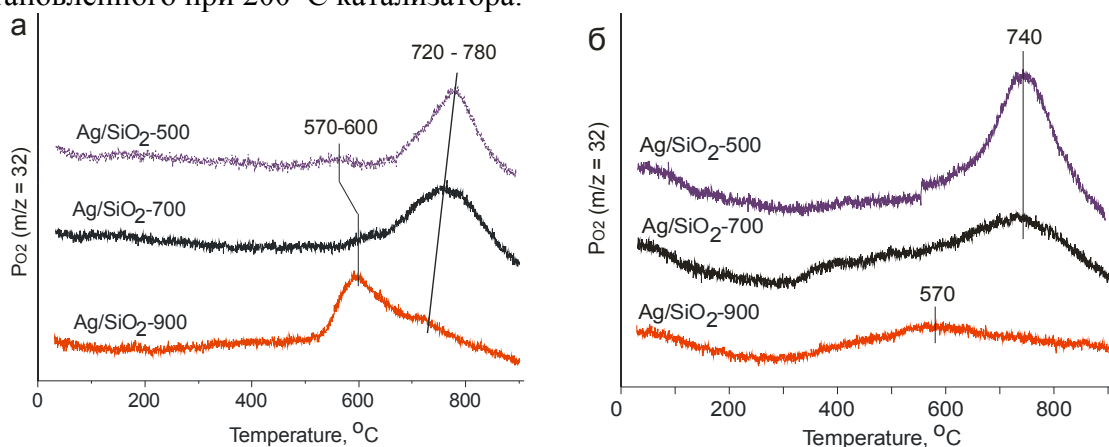


Рис. 1. Профили ТПД- O_2 для Ag/SiO_2 после окислительной обработки при 500 °С (а) и восстановления при 200 °С с последующей адсорбцией кислорода при 25 °С (б)

На рис. 1(а) представлены профили ТПД- O_2 для Ag/SiO_2 после окислительной обработки при 500 °С. Видно, что для систем Ag/SiO_2 характерно образование двух форм адсорбированного кислорода: низкотемпературной (формы 1) с максимумом скорости десорбции при 570-600 °С и высокотемпературной (формы 2), которая десорбируется при 720-780 °С. Для катализаторов Ag/SiO_2 -500 и Ag/SiO_2 -700 количество высокотемпературной формы существенно больше, чем низкотемпературной, в то время как для Ag/SiO_2 -900 наблюдается образование, преимущественно, низкотемпературной

формы десорбции кислорода. Важно отметить и то, что с увеличением температуры прокаливания силикагеля происходит смещение пика десорбции формы 2 в низкотемпературную область.

На рис. 1(б) представлены профили ТПД-О₂ после адсорбции кислорода при 25 °С на катализаторах Ag/SiO₂, прошедших последовательную окислительную и восстановительную обработку. Видно, что для Ag/SiO₂-500 характерно образование преимущественно высокотемпературной формы, в то время как Ag/SiO₂-700 характеризуется наличием обеих форм кислорода. Дальнейшее увеличение температуры прокаливания силикагеля до 900 °С приводит к образованию только низкотемпературной формы кислорода. Важно и то, что с увеличением температуры прокаливания силикагеля происходит снижение температуры начала десорбции, т.е. энергия связи кислорода с поверхностью ($E_{\text{дес.}}^a$, см. Таблицу 1) уменьшается. Кроме того, как показывает расчет, порядки десорбции для высокотемпературной и низкотемпературной формы кислорода различаются.

Согласно данным ТПВ-Н₂ (не приведены) после окислительной обработки при 500 °С количество атомов кислорода, приходящееся на один атом серебра равно 0.32, 0.4 и 0.44 для Ag/SiO₂-500, Ag/SiO₂-700 и Ag/SiO₂-900 соответственно, что ниже теоретического значения (0.5), соответствующего полному диспергированию прекурсора до состояния оксида. Таким образом, можно сказать, что диспергирующая способность носителя по отношению к прекурсорам увеличивается с ростом температуры предварительного прокаливания силикагеля. Однако, об изменении дисперсности частиц серебра, формирующихся после восстановления катализатора, основываясь только на этих данных, ничего сказать нельзя.

Таблица 1. Сопоставление данных ТПД-О₂ с их активностью в низкотемпературном окислении СО

Катализатор	$E_{\text{дес.}}^a$, кДж/моль (для окисл.)	$E_{\text{дес.}}^a$, кДж/моль (для восст.)	УКА*10 ⁶ , моль-СО/м ² *ч (X _{СО} , %)
Ag/SiO ₂ -500	205,5 (n=1)	103,5 (n=1)	0,43 (74,1)
Ag/SiO ₂ -700	158,9 (n=1)	88,3 (n=1)	0,48 (83,3)
Ag/SiO ₂ -900	91,4 (n=2)	65,5 (n=2)	1,88 (77,4)

Таким образом, исследовано влияние предварительного прокаливания носителя на формирование и природу активных центров в катализаторах Ag/SiO₂. Показана возможность образования двух типов адсорбированного кислорода: слабосвязанного (форма 1) и прочносвязанного (форма 2). Увеличение температуры предварительного прокаливания силикагеля способствует увеличению количества центров слабосвязанного кислорода на поверхности катализатора Ag/SiO₂, что, скорее всего, является причиной увеличения активности в окислении СО.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №13-03-98052.

Литература

1. Z. Qu et al., Journal of Catalysis 2005, 234, 33

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА MoP/SiO_2 В РЕАКЦИЯХ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ МЕТИЛПАЛЬМИТАТА И РАПСОВОГО МАСЛА

И.В. Шаманаев^{а,б,в}, И.В. Делий^{а,б,в}, Е.Ю. Герасимов^а, Р.И. Квон^а, В.А. Рогов^{а,б}, Г.А.
Бухтиярова^а

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. академика Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090, Россия

^бНовосибирский государственный университет, ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090, Россия

^вНовосибирский государственный университет, Научно-образовательный центр
энергоэффективного катализа, ул. Пирогова 2, Новосибирск, 630090, Россия

Поиск активных и стабильных катализаторов в процессах гидродеоксигенации (ГДО) сырья растительного происхождения до сих пор остаётся актуальной проблемой. Традиционные сульфидные катализаторы гидроочистки ($\text{NiMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) в данных процессах легко дезактивируются при отсутствии сульфидирующего компонента, а катализаторы на основе благородных металлов имеют высокую стоимость. Катализаторы на основе фосфидов переходных металлов (Ni_2P , Co_2P , Fe_2P , MoP , WP и т.д.) проявляют высокую активность и стабильность в реакциях ГДО модельных кислородсодержащих соединений и поэтому привлекают к себе большое внимание исследователей [1,2].

Целью настоящей работы является исследование влияния предшественника фосфора на закономерности формирования частиц фосфида молибдена на SiO_2 , а также исследование активности и селективности MoP/SiO_2 катализаторов в реакции ГДО модельного соединения компонентов растительных масел – метилпальмитата ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOCH}_3$) и в реакции ГДО реального сырья – рапсового масла.

Образцы катализаторов готовили методом пропитки SiO_2 по влагоёмкости водными растворами парамолибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, гидрофосфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ («фосфатный» метод) или фосфористой кислоты H_3PO_3 («фосфитный» метод) с последующим температурно-программируемым восстановлением (ТПВ) в токе водорода. После ТПВ проводили пассивацию образцов в токе 1% O_2/He для предотвращения полного окисления частиц фосфидов на воздухе. Исследование физико-химических свойств полученных катализаторов до и после реакции проводили методами химического анализа, низкотемпературной адсорбции N_2 , РФА, H_2 -ТПВ, ПЭМ, РФЭС. Каталитическую активность в реакции ГДО метилпальмитата и ГДО рапсового масла исследовали в проточном реакторе при температурах 290-350°C и давлении водорода 3.0-5.0 МПа. В качестве растворителя использовали н-додекан. Продукты реакции идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 6890N с квадрупольным масс-селективным детектором Agilent MSD 5973. Общее содержание кислорода в реакционной смеси определяли с использованием CHNSO элементного анализатора Vario EL Cube. Количественное определение продуктов реакции проводили с использованием газового хроматографа Agilent 6890N укомплектованного пламенно-ионизационным детектором.

По данным физико-химических методов исследований, фосфид молибдена, вне зависимости от предшественника фосфора, находится в рентгеноаморфном состоянии. В спектре РФА наблюдается всего один широкий пик, смещённый по отношению к пику (101) фазы MoP влево на $2\theta=3^\circ$, который может соответствовать окисленным частицам фосфида малых размеров. ОКР по данному пику ~2 нм. Размер частиц фосфида молибдена на поверхности силикагеля для образцов, приготовленных «фосфатным» методом и «фосфитным» методом, по данным ПЭМ примерно одинаковый и составляет 1.4-2 нм. Методом РФЭС показано, что соотношение Mo/P в приповерхностном слое после ТПВ сохраняется.

Катализаторы на основе фосфида молибдена проявляют высокую активность в реакции ГДО метилпальмитата. Активности образцов, приготовленных «фосфатным» и «фосфитным» методом, практически совпадают. Выход углеводородов при 290°C составляет более 90%.

Известно, что ГДО метилпальмитата может проходить по двум параллельным маршрутам: декарбонилирование с образованием CO и C₁₅ углеводородов и прямая гидродеоксигенация с образованием H₂O и C₁₆ углеводородов (см. Рис. 1).

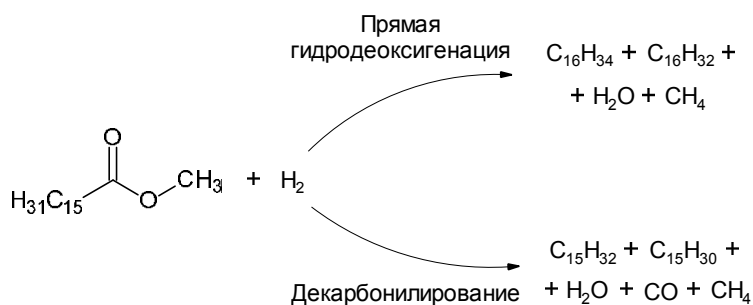


Рис. 1. Маршруты реакции гидродеоксигенации метилпальмитата

На MoP/SiO₂ катализаторах селективность по маршруту прямой гидродеоксигенации не зависит от метода приготовления и составляет около 97%. Количество ненасыщенных углеводородов и насыщенных углеводородов в продуктах реакции практически одинаково.

Рапсовое масло состоит в основном из триглицеридов ненасыщенных жирных кислот с длиной углеродной цепи C₁₈ (олеиновой 62.8%, линолевой 20.3%, линоленовой 7.6%). При одинаковом начальном содержании кислорода скорость его удаления из рапсового масла почти в 2 раза ниже, чем из метилпальмитата. В случае рапсового масла реализуются аналогичные маршруты реакции. Как и для метилпальмитата предпочтительным маршрутом является прямая гидродеоксигенация.

Таким образом, предшественник фосфора не влияет на физико-химические свойства MoP/SiO₂ катализаторов, а также активность и селективность в реакции ГДО метилпальмитата. Предпочтительным маршрутом протекания реакций ГДО сложных эфиров на MoP/SiO₂ катализаторах является прямая гидродеоксигенация (см. Рис. 1). Показано, что MoP/SiO₂ катализаторы проявляют высокую активность и высокую стабильность более чем 70 часов в реакции ГДО рапсового масла.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 12-03-31686, а также в рамках совместного Научно-образовательного центра энергоэффективного катализа Новосибирского государственного университета и Института катализа им. Г.К. Борескова.

Литература

1. J.A. Cecilia, A. Infantes-Molina, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, S.T. Oyama, Appl. Cat. B: Env. 2013, 136–137, 140-149.
2. J. Chen, H. Shi, L. Li, K. Li, Appl. Cat. B: Env. 2014, 144, 870-884.

ПРИМЕНЕНИЕ АЛЮМОМОЛ ИДЕ НОВЫХ И АЛЮМОВОЛЬФРАМОВЫХ
НОСИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ
БЕНЗОЛСОДЕРЖАЩИХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Е. Д. Федорова, А. В. Лавренов, Н. Н. Леонтьева, Т. И. Гуляева, А. В. Шилова

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,
644040, Россия, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54
jane@ihcp.ru

Процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций относится к перспективным технологиям производства высококачественных автомобильных бензинов, в которых общее содержание ароматических углеводородов ограничено до 35 об.%, а бензола до 1 об.%. В ходе гидроизомеризации последовательно протекают реакции гидрирования бензола и изомеризации образующегося циклогексана в метилциклопентан (МЦП). Таким образом, удается максимально снизить содержание обладающего канцерогенными свойствами бензола, а также обеспечить повышение октанового числа продуктов гидроизомеризации за счет образования МЦП и изомеризации присутствующих в сырье линейных алканов.

В данной работе исследовали влияние химического состава на фазовое состояние, текстурные и кислотные свойства смешанных оксидных систем $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (MoA) и $\text{WO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (WA), а также возможность их применения в качестве носителей бифункциональных платиносодержащих катализаторов для процесса гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций.

Носители MoA и WA получали смешением псевдобемита с солями $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$ с последующими стадиями сушки и прокаливания при 500°C для образцов MoA и при 750°C для образцов WA. Для обоих видов носителей содержание MoO_3 и WO_3 (модификаторы) составляло от 5 до 32 мас.%. Для получения бифункциональных катализаторов в состав носителей вводили платину (содержание 0.3 мас.%) из раствора H_2PtCl_6 .

Зависимости величины удельной поверхности от химического состава систем MoA и WA носят экстремальный характер (рис. 1 А). Максимальные значения $S_{\text{уд}}$ ($275 \text{ м}^2/\text{г}$ для MoA и $169 \text{ м}^2/\text{г}$ для WA) соответствуют образцам с массовой долей модификатора 10 мас.%. При дальнейшем росте содержания модифицирующих добавок в системах MoA и WA наблюдается одновременное снижение величин удельной поверхности и объема пор.

Согласно данным термопрограммируемой десорбции аммиака, (рис. 1 Б.) общая кислотность образцов MoA выше, чем у систем WA с близким содержанием модификатора. Максимальное содержание кислотных центров ($562 \text{ мкмоль}/\text{г}$) наблюдалось для образца MoA с 27 мас.% оксида молибдена. Для вольфраматсодержащих систем наибольшее значение содержания кислотных центров равно $339 \text{ мкмоль}/\text{г}$ было характерно для образца с массовой долей WO_3 21.2% мас.%.

Фазовый состав носителей характеризуется наличием кристаллического $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, наблюдаемая доля которого снижалась с увеличением содержания модификаторов в обеих системах. При содержаниях модифицирующих добавок на уровне 22-32 мас.% на рентгенограммах образцов проявляются рефлексы от фаз $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ и WO_3 .

Изучение каталитических свойств систем Pt/MoA и Pt/WA проводили в реакции гидроизомеризации модельной смеси гептан-бензол (20 мас.% C_6H_6) при давлении 1.5 МПа и температуре 350°C .

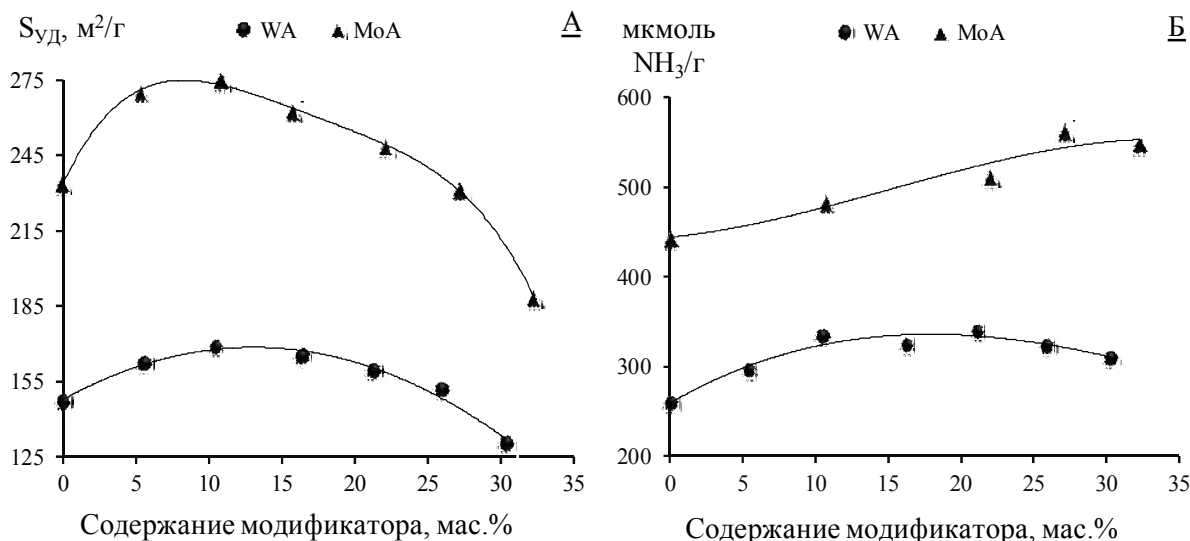


Рис. 1. Влияние содержания модифицирующих добавок MoO_3 и WO_3 на удельную поверхность (А) и кислотность (Б) смешанных оксидных систем.

Испытания образцов Pt/MoA показали (рис. 2А), что при практически полной для всех образцов степени превращения бензола, наибольшая степень превращения гептана 50% характерна для образца, содержащего 15 мас.% MoO_3 . Однако из-за высокого вклада реакции гидрокрекинга выход целевых МЦП и изогептанов крайне мал (рис. 2 Б).

Наиболее активными и селективными в процессе гидроизомеризации оказались системы Pt/WA. С ростом содержания WO_3 от 15 до 30 мас.% степень превращения гептана возрастает в среднем до 80% (рис. 2А), а выходы МЦП и изогептанов равны 14.5% и 54%, соответственно (рис. 2Б). Перспективными катализаторами гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций являются системы Pt/WA с массовой долей WO_3 на уровне 21.2-30.3 мас.%.

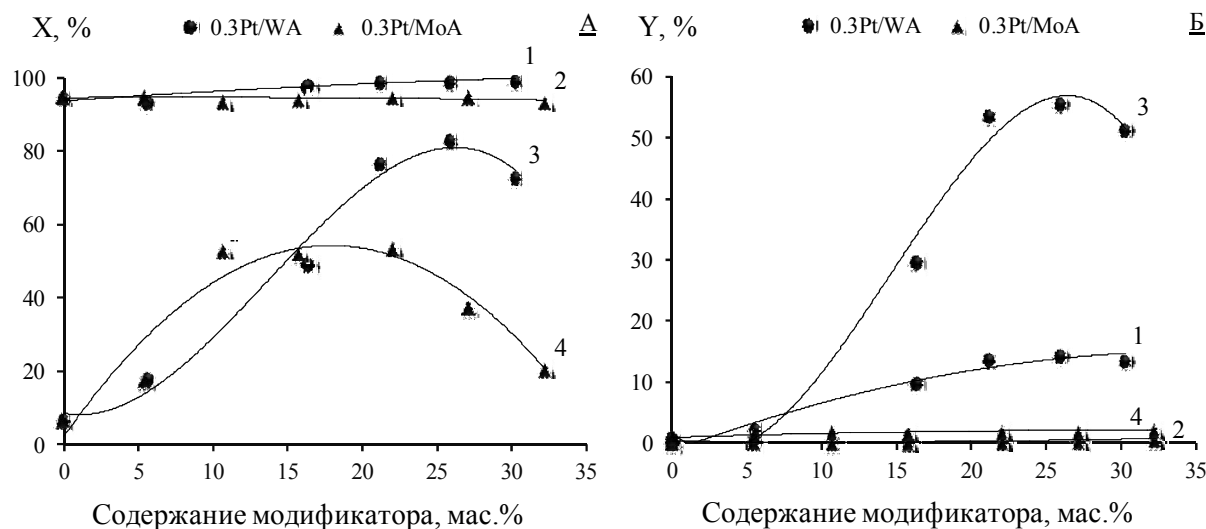


Рис. 2. Влияние содержания модификатора на показатели гидроизомеризации: А – степень превращения бензола (1, 2) и гептана (3, 4); Б – выход целевых продуктов реакции: МЦП (1, 2) и изогептанов (3, 4). Условия: 1.5 МПа, 350°C, H_2 : сырье = 5 : 1

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ УСКОРЕНИЕ РАСПАДА МОЛЕКУЛЯРНОГО АММИАКА В ПРИСУТСТВИИ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ БОРОРГАНИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НА ПОВЕРХНОСТИ ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

Харитонов В.А., Гришин М.В., Гатин А.К., Слущкий В.Г., Щуб Б.Р.

Москва, ул. Косыгина, д.4,к.1.

Интерес к карборанам и различным соединениям на их основе, таким как борорганические наночастицы (БОН), обусловлен чрезвычайно широким спектром их применения. В том числе рассматривается возможность создания катализаторов на основе карборанов и БОН [1-4]. К преимуществам БОН перед карбораном можно отнести термическую стабильность БОН, которые не испаряются и не разлагаются при увеличении температуры вплоть до 1000 С.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности БОН, нанесенных на поверхность высокоупорядоченного пиролитического графита (ВУПГ), ускорять разложение аммиака при повышенных температурах.

Как известно, физико-химические свойства отдельных наночастиц, в зависимости от размера частиц, их формы, строения, наличия взаимодействия с подложкой и между соседними частицами, могут существенно отличаться от свойств объемных материалов аналогичной стехиометрии. В связи с этим, значительный интерес представляют исследования, позволяющие установить химические свойства единичных наночастиц. Для этого необходимо использовать методы с высокой разрешающей способностью, исключая усреднение по большим ансамблям частиц.

В данной работе размеры, форма и электронные характеристики единичных борорганических наночастиц, нанесенных на ВУПГ, были исследованы зондовыми методами. Было установлено существование борорганических наночастиц различных типов с качественно разной электронной структурой, имеющих соответственно металлический либо полупроводниковый тип проводимости.

Для исследования распада аммиака были подготовлены многослойные покрытия на основе БОН металлического типа проводимости, нанесенных на подложку ВУПГ, помещенного в молибденовую кювету. Исследования проводились в условиях сверхвысокого вакуума, контроль состояния покрытия до и после эксперимента осуществлялся с помощью атомно-силовой микроскопии, Оже-спектроскопии и сканирующей туннельной микроскопии и спектроскопии.

При работе с аммиаком было проведено три серии экспериментов. Первая серия проводилась при $T = 300$ К. Во второй и третьей сериях температура кюветы составляла 700 К, однако во второй серии использовалась кювета без покрытия БОН, а в третьей – после нанесения БОН на графит.

В первой серии экспериментов было установлено, что при комнатной температуре аммиак не взаимодействует с БОН. Полученный для второй серии экспериментов масс-спектр показывает, что на нагретой поверхности кюветы происходит разложение аммиака на водород и азот. Разложение является каталитическим, поскольку составляющий основу кюветы молибден является известным катализатором разложения NH_3 [5]. В третьей серии, в присутствии БОН, скорость распада молекул аммиака значительно увеличилась (примерно в 2.5 раза). Показанная на примере разложения аммиака возможность БОН (нанесенных на поверхность графита) ускорять химические реакции установлена впервые.

По результатам топографических измерений в СТМ и АСМ не обнаружено существенных изменений в структуре и расположении кластеров БОН после их экспозиции в аммиаке при указанной температуре. Данные туннельной спектроскопии свидетельствуют о сохранении электронного строения БОН.

Анализ продуктов взаимодействия аммиака с БОН (нанесенными на поверхность графита) указывает на путь реакции, отличный от предсказанного в [6] пути взаимодействия аммиака с карбораном. В соответствии с [6] взаимодействие NH_3 с молекулой $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ приводит к замещению группы ВН в карборане на ион H^- и образованию в объеме ионов $\text{NB}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)^+$ или $(\text{NH}_2)\text{B}(\text{NH}_2)(\text{NH}_3)^+$, которые не были обнаружены в наших экспериментах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований – гранты № 14-03-31068, 12-03-00121, 12-03-00176, 13-03-00391.

Литература

1. Zhao J., Huang P., Chen G., Zhan M. // *Inorganic Chemistry Communications*. 2012. V. 15. P. 321.
2. Xie Zuowei // *Pure Appl. Chem*. 2003. V. 75. № 9. P. 1335.
3. Lyubimov S.E., Tyutyunov A.A., Kalinin V.N., Said-Galiev E.E., Khokhlov A.R., Pavel V. Petrovskii P.V., Davankov V.A. // *Tetrahedron Letters* 2007. V. 48 P. 8217.
4. Wedge T.J., Hawthorne M.F. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2003. V. 240. P. 111.
5. Лучинский Г.П. Курс химии. М.: Высшая школа. 1985. 416С.
6. Князев С.П., Гордеев Е.Г., Чернышев Е.А. // *Вестник МИТХТ*. 2007. Т. 2. № 4. С. 66.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ТРАНС-КАРБОКСИФЕНИЛ ЗАМЕЩЕННОГО ПОРФИРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ Au(111)

Акименко С.С.^a, Горбунов В.А.^a, Мышляцев А.В.^{a,b}, Фефелов В.Ф.^a

^aФГБОУ ВПО «ОмГТУ», 644050, г. Омск, пр. Мира д.11

^bИППУ СО РАН, г. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54

Изучение упорядоченных структур возникающих в адсорбционных монослоях на границе раздела фаз является весьма перспективной задачей. Помимо чисто научного интереса, самоорганизующиеся монослои успешно применяются в различных областях наномедицины и молекулярной электроники. Они могут использоваться, как элементы молекулярной электронной логики, при изготовлении различных запоминающих устройств [1-4], генерации фототока [5], для создания газовых сенсоров [6] и др. Некоторые формы алкантиолов, самоорганизующихся на поверхности золота и серебра можно использовать для изучения взаимодействия синтетических материалов с биологическими системами [7]. Для создания таких упорядоченных структур на поверхности твердого тела могут быть использованы органические молекулы с различными функциональными группами. Между адсорбированными органическими молекулами возникают различные взаимодействия, такие как Ван-дер-Ваальсовы силы, водородная связь, диполь-дипольные и координационные взаимодействия. Водородная связь является относительно стабильной и носит направленный характер, что способствует самоорганизации сложных органических молекул на поверхности.

В данной работе исследуется адсорбция 5, 15-бис (4-карбоксифенил)-10, 20-бис (3, 5-ди-трет-бутилфенил) порфирина (Рис. 1а) на поверхность Au(111). В качестве модели предложена модель моноцентрической адсорбции на квадратной решетке с учетом сложных направленных взаимодействий между молекулами, адсорбированными на ближайших (e_i) и следующих за ближайшими (w_i) активных центрах.

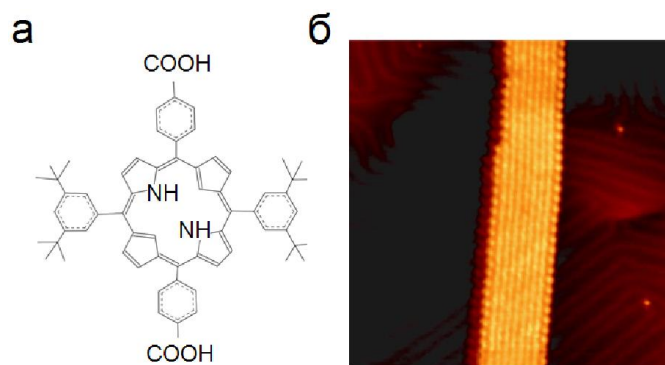


Рис. 1. а – молекула 5, 15-бис (4-карбоксифенил)-10, 20-бис (3, 5-ди-трет-бутилфенил) порфирина, б – СТМ снимок адсорбционной поверхности [8].

В предложенной решеточной модели молекулы на поверхности могут располагаться относительно друг друга двумя различными способами (Рис. 2а). Путем парных комбинаций получено пять возможных направленных взаимодействий (Рис 2б): две между ближайшими соседними молекулами (e_1 , e_2) и три между молекулами, адсорбированными на активных центрах, следующих за ближайшими (w_1 , w_2 , w_3). Для расчета указанных энергий использовались метод молекулярной динамики и метод DFT (теория функционала плотности). Молекулярная динамика использовалась для расчета геометрии и взаимного расположения молекул на поверхности Au(111). Метод DFT использовался для расчета энергий взаимодействия между адсорбированными молекулами. Затем полученные значения вводились в построенную ранее модель для дальнейшего изучения статистическими методами.

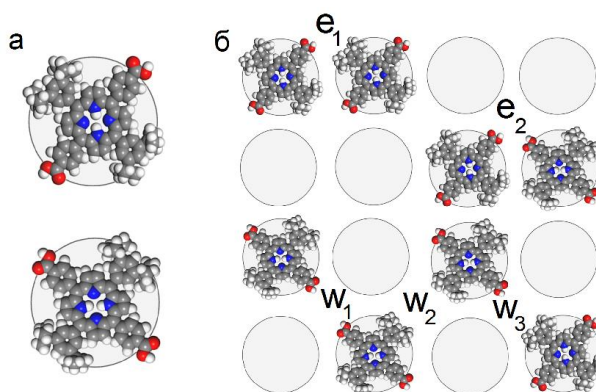


Рис. 2. а – варианты ориентации молекулы на поверхности в рамках построенной модели, б – возможные в рамках модели направленные взаимодействия.

Модель изучалась двумя методами: методом Монте-Карло и методом трансфер-матрицы. В результате исследования построены изотермы адсорбции, зависимости энтропии и внутренней энергии от химического потенциала. На основе полученных данных можно сделать вывод, что построенная модель качественно воспроизводит особенности фазового поведения реального адсорбционного слоя.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Гос. контракт № 16.740.11.0762, №14.132.21.1706 и проект №2014/148 в рамках базовой части государственного задания).

Литература

1. L. Bartels, Nature Chem. 2010, 2, 87.
2. S. M. Lindsay, M. A. Ratner, Adv. Mater. 2007, 19, 23.
3. Z. Liu, A. A. Yasserli, J. S. Lindsey, and D. F. Bocian, Science 302, 1543, (2003).
4. J. E. Green, J.W. Choi, A. Boukai, Y. Bunimovich, E. Johnston-Halperin, E. DeIonno, Y. Luo, B. A. Sheriff, K. Xu, Y. S. Shin, H.-R. Tseng, J. F. Stoddart, and J. R. Heath, Nature (London) 2007, 445, 414.
5. M. S. Kang, S. H. Kang, H. Ma, K.-S. Kim, and Alex K.-Y. Jen, J. Power Sources 2006, 160, 711.
6. F. I. Bohrer, C. N. Colesniuc, J. Park, M. E. Ruidiaz, I. K. Schuller, A. C. Kummel, and W. C. Troglor, J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 478.
7. M. Kind, C. Woell, Prog. Surf. Sci. 2009, 84, 230.
8. T. Yokoyama, T. Kamikado, S. Yokoyama, S. Mashiko, J. Chem. Phys. 2004, 121, 11993.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗОЛА Pt/MOR

Белопухов Е.А.^а, Смоликов М.Д.^{а,б}, Кирьянов Д.И.^а, Паукштис Е.А.^б, Зайковский В.И.^б, Белый А.С.^{а,б}

^аИнститут проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

^бОмский государственный технический университет, Омск, пр. Мира, 11

^вИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5

С 2015 года в России и на территории Таможенного союза вступит в силу запрет на выпуск и оборот автобензинов класса 3 (аналог Euro-3). С этого момента суммарное количество ароматических углеводородов в товарном бензине не должно будет превышать 42 % об, а содержание бензола – 1 % об [1].

Перспективным облагораживающим процессом, позволяющим снизить содержание бензола в автомобильном бензине при сохранении октановых характеристик топлива, в этом случае является процесс гидроизомеризации бензолсодержащих бензиновых фракций, который позволяет превращать бензол в менее опасный, с экологической точки зрения, метилциклопентан.

Хорошо известно, что в качестве катализатора данного процесса наиболее эффективной является платина, нанесенная на цеолитсодержащий носитель. В научной литературе рассмотрено множество катализаторов, приготовленных на основе разных типов цеолитов [2]. Однако в большинстве этих работ авторы не ставили перед собой задачу получения катализатора с оптимальным составом носителя и оптимальным содержанием активного металла. В наших предыдущих работах [3] был установлен необходимый состав катализатора Pt/Al₂O₃-MOR, проявляющего высокую активность в селективном превращении бензолсодержащей модельной смеси.

В данной работе будут представлены результаты исследования системы Pt/Al₂O₃-MOR методами инфракрасной спектроскопии адсорбированных СО и NH₄ и просвечивающей микроскопии. Будут представлены данные по локализации и зарядовому состоянию платины на композиционном носителе Al₂O₃-MOR, а также их связь с каталитической активностью в реакции гидроизомеризации бензола.

Кроме того, поскольку гетерогенные катализаторы в процессе эксплуатации подвергаются большим температурным и механическим нагрузкам, помимо устойчивости к дезактивации при отложении кокса в пористой структуре носителя, одной из важных характеристик катализатора является его механическая прочность.

Для оценки механической прочности композиционные носители с разным содержанием цеолита были подвергнуты испытанию на раздавливание. В докладе будет показано, что зависимость механической прочности носителя Al_2O_3 -MOR от содержания цеолита носит нелинейный характер.

Литература

1. Технический регламент Таможенного союза “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину...” (ТР ТС 013/2011), 2011.
2. Jiménez, C., Romero, F.J., Roldán, R., Marias, J.M., and Gómez, J.P. // Appl. Catal., A, 2003, vol. 249, p. 175.
3. Белоухов Е.А., Белый А.С., Смоликов М.Д. Кирьянов Д.И. // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 37–43.

МЕТАНИРОВАНИЕ СО В ПРИСУТСТВИИ CO_2 НА КАТАЛИЗАТОРАХ Ni - И Co/CeO₂

М.В. Конищева^{а,б}, М.М. Зырянова^а, Д.И. Потемкин^а,
П.В. Снытников^а, В.А. Собынин^а

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 5
^бНовосибирский государственный университет, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

В настоящее время энергоустановки на основе топливных элементов с полимерной протон-обменной мембраной (ПОМТЭ) рассматриваются как альтернативные и экологически чистые источники электроэнергии. Топливом для ПОМТЭ является водород, который может быть получен посредством каталитической паровой конверсии углеводородов в синтез-газ и его последующего кондиционирования в водородсодержащий газ с незначительным (~10 ppm) содержанием монооксида углерода. Одним из возможных методов столь тонкой очистки водородсодержащего газа от монооксида углерода является очистка при помощи каталитической реакции селективного метанирования СО в присутствии углекислого газа [1].

Известно, что к активным катализаторам метанирования оксидов углерода относятся Ni- и Co-содержащие системы. В настоящем докладе представлены результаты сопоставительного исследования закономерностей протекания метанирования СО в реальных водородсодержащих смесях, т.е. в присутствии паров воды (~10 об.%) и углекислого газа (~20 об.%) на хорошо охарактеризованных физико-химическими методами (РФА, ПЭМ, РФЭС) Ni- и Co/CeO₂ катализаторах.

Катализаторы готовили пропиткой по влагоемкости порошка CeO₂ ($S_{БЭТ} = 80 \text{ м}^2/\text{г}$) водными растворами хлоридов и нитратов никеля (II) и кобальта (II). Затем образцы сушили на воздухе и восстанавливали в потоке 5 об.% H₂/He при ступенчатом повышении температуры, соответственно, до 110 и 400 °С. Катализаторы полученные из хлоридов металлов обозначены как Ni(Cl)/CeO₂ и Co(Cl)/CeO₂, а из нитратов металлов – Ni/CeO₂ и Co/CeO₂. Содержание Ni и Co в катализаторах составляло ~10 вес.%.

Реакцию метанирования СО в присутствии CO₂ изучали в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении в интервале температур 180 – 360 °С. Эксперименты проводили с использованием реакционной смеси (об.%) 1-CO + 20-CO₂ + 10-H₂O + 69-H₂ при объемной скорости её подачи в реактор 29000 см³г⁻¹ч⁻¹. Состав и концентрации компонентов газовой фазы определяли хроматографически. Протекание реакции характеризовали концентрациями СО, и CH₄ на выходе из реактора и селективностью по СО, которую рассчитывали по уравнению $S_{CO}(\%) = \frac{100 \cdot (F_{CO}^0 - F_{CO})}{F_{CH_4}}$, где F_{CO}^0 -молекулярный

поток CO на входе в реактор, F_{CO} и F_{CH_4} – молекулярные потоки CO и CH₄ на выходе из реактора. Более подробно методика проведения экспериментов описана в [1].

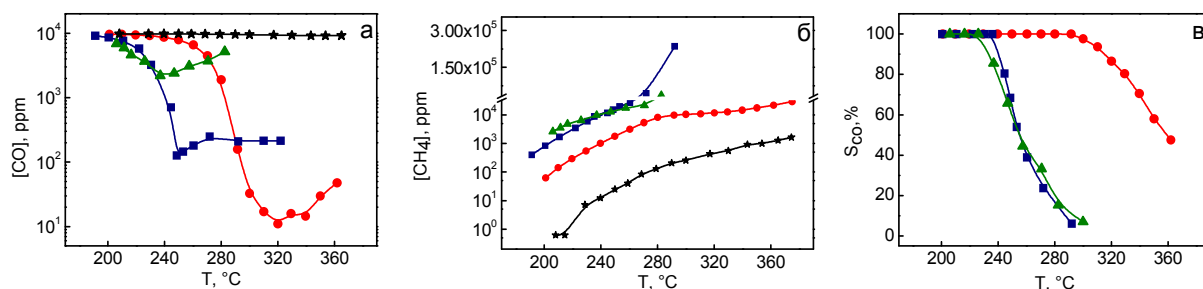


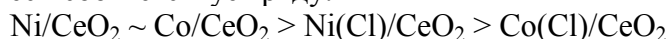
Рис. 1. Температурная зависимость концентраций CO (а), CH₄ (б) на выходе из реактора и селективность по CO (в) при метанировании CO в присутствии CO₂ на катализаторах Ni(Cl)/CeO₂ –●, Ni/CeO₂ –■, Co(Cl)/CeO₂ –★, Co/CeO₂ –▲.

На рис. 1 сопоставлены температурные зависимости концентраций CO и CH₄ на выходе из реактора и селективности по CO на Ni- и Co- содержащих катализаторах, полученных из нитратов и хлоридов металлов. Видно (рис. 1а, в), что лишь Ni(Cl)/CeO₂ катализатор является эффективным для тонкой очистки водородсодержащего газа от CO. Он обеспечивает при 320 °C высокую селективность по CO (рис. 1в) и снижение концентрации CO до ~ 10 ppm (рис. 1а). дальнейшее повышение температуры приводит к незначительному увеличению концентрации CO до ~ 50 ppm и уменьшению S_{CO} до ~ 45%. Это в первую очередь связано с протеканием реакции метанирования CO₂. Действительно, при этих условиях концентрация метана на выходе из реактора существенно больше чем концентрация метана (10⁴ ppm), которую может обеспечить реакция метанирования CO при S_{CO} = 100%.

Co(Cl)/CeO₂ катализатор не активен в метанировании CO – концентрация CO на выходе из реактора не изменяется с увеличением температуры и практически совпадает с концентрацией на входе в реактор (рис. 1а). на этом катализаторе образование метана происходит по реакции метанирования CO₂.

Ni/CeO₂ и Co/CeO₂ катализаторы снижают концентрацию CO, соответственно до 100 ppm и 2200 ppm (рис. 1а) при крайне низкой S_{CO} (рис. 1в). на этих катализаторах, также как на Co(Cl)/CeO₂, основной реакцией является реакция метанирования CO₂ (рис. 1б).

Результаты представленные на рис. 1б свидетельствуют о том, что активность катализаторов в отношении метанирования оксидов углерода в реальной водородсодержащей смеси соответствует ряду:



При этом только Ni(Cl)/CeO₂ является активным и селективным катализатором в отношении селективного метанирования CO (рис. 1а, в). Согласно данным физико-химических методов это, вероятно, обусловлено высокой дисперсностью Ni и образование оксихлорида церия, который резко тормозит активацию CO₂ на CeO₂, и следовательно гидрирование CO₂ до метана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта 14-03-00457 а и проектов МК-2737.2013.3 и СП-857.2012.1

Литература

1. М.М. Зурыанова, P.V. Snytnikov, R.V. Gulyaev, Yu.I. Amosov, A.I. Boronin, V.A. Sobyenin, Chemical Engineering Journal, 2014, 238, 189–197.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТВЕРДОФАЗНЫЕ ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ NH_3BH_3

Кайль Н.Л., Комова О.В., Нецкина О.В., Одегова Г.В., Озерова А.М., Симагина В.И.

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

В современном мире все больше возникает потребность в альтернативном топливе, которым, в перспективе, может стать водород (H_2), поскольку продуктом его окисления (сгорания) является только вода, и количество энергии, производимое при окислении H_2 , выше, чем для других видов топлива. Кроме того, перспективность перехода на водородную энергетику связана с разработкой экологически безопасных топливных элементов, которые повсеместно находят свое применение. Однако использование H_2 в качестве энергоносителя требует решения важной задачи, связанной с созданием компактной системы его хранения и генерации. Для решения данной задачи можно использовать амминборан (NH_3BH_3 , АБ) [1].

Амминборан является лидером среди гидридов по содержанию водорода (19,5 мас.%). Это твердое кристаллическое вещество стабильное на воздухе. Известно, что выделение двух молекул водорода происходит ступенчато, начинаясь в районе 100°C и заканчиваясь около 200°C . Выше 150°C процесс термолиза осложняется образованием высокотоксичных газовых продуктов. В настоящее время задачей исследователей является увеличение выхода водорода при температуре не выше 85°C , что позволяет существенно повысить чистоту выделяемого водорода.

Целью данной работы является изучение основных закономерностей разложения амминборана в твердофазной композиции с неорганическими носителями, в т.ч. с участием адсорбированной воды, установление основных факторов, позволяющих сохранить стабильность гидрида и снизить температуру генерации водорода.

Водородгенирующие композиции на основе АБ были приготовлены механическим смешением, а также методом пропитки с использованием водных растворов АБ. Кинетика выделения H_2 изучена волюметрическим способом на лабораторной установке, позволяющей измерять количество выделяемого водорода, температуру внутри реакционного слоя, а также оценить концентрацию примеси аммиака в выделяемом водороде с помощью индикаторных трубок. Для расчета количества АБ, которое может спонтанно разрушиться на стадии приготовления композиции, нами была разработана и опубликована специальная методика [2]. Синтезированные композиции и продукты их разложения были изучены методом термического анализа и ИК спектроскопией [2,3].

Установлено, что контакт АБ с гетерогенной поверхностью носителя ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, H_2Y , TiO_2 , MgO , SiO_2) приводит к дестабилизации структуры гидрида и выделению водорода при достаточно низкой температуре внешнего нагрева - 80°C , в условиях когда исходный амминборан не разлагается. Таким образом, межмолекулярные связи $\text{B-H}^{\delta-}\dots^{\delta+}\text{HN}$, стабилизирующие кристаллическую структуру амминборана, могут разрушаться под действием как кислой, так и щелочной поверхности. Показано, что введение слоя адсорбированной воды на поверхность носителей позволяет увеличить выход и скорость выделения водорода, а также снизить степень разрушения гидрида на стадии приготовления композиции, по-видимому, препятствуя прямому контакту АБ с высокорекреакционными поверхностными центрами. Отметим, что при смешении АБ с Сибунитом происходит мгновенное разложение гидрида, вызванное восстановлением поверхностных функциональных групп.

Полагаем, что эти закономерности можно объяснить сопряжением экзотермического процесса взаимодействия части АБ с адсорбированной водой (либо поверхностными функциональными группами) с последующим дегидрированием АБ (Рис. 1). Показано, что именно адсорбированные формы воды характеризуются высокой

реакционной способностью по отношению к АБ. Согласно полученным данным, растворенный в воде АБ, при 80-90°C подвергается очень медленному процессу гидролиза. Опыт по введению в гидридсодержащую композицию активного катализатора гидролиза АБ – аморфного борида кобальта – подтверждает высказанное предположение о влиянии процесса гидролиза АБ на выход водорода и температуру процесса разложения твердофазной композиции.

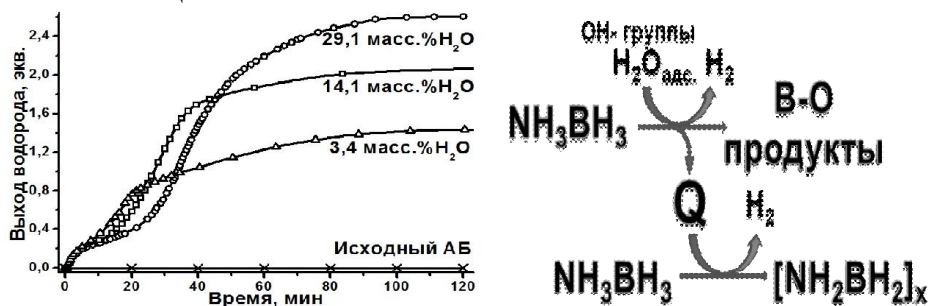


Рис. 1. Термолиз АБ в композиции с диоксидом титана с участием адсорбированной воды при 80°C

Отметим, что регистрируемая концентрация аммиака не превышает 1 мол.%. И, в будущем мы планируем более целенаправленно подойти к решению этой проблемы. С другой стороны, согласно последним исследованиям, именно газообразный аммиак, образуя комплекс с АБ, увеличивает скорость и выход водорода из АБ при его твердофазном термолизе [4]. Кроме того, нами показано, что продукты взаимодействия АБ с водой (в т.ч. и адсорбированные) – пентаборат аммония, борная кислота, также оказывают иницирующее действие на термолиз АБ.

Среди ряда изученных неорганических носителей композиция АБ с TiO_2 , характеризуется высокой стабильностью на стадии приготовления и достаточно высокой скоростью низкотемпературной генерации водорода. Показано, что термолиз АБ с участием адсорбированной воды в составе синтезируемых твердофазных композиций является сложным комплексом взаимовлияющих процессов. Выход и скорость генерации H_2 зависят от способа приготовления композиций, свойств TiO_2 , его содержания в композиции. При увеличении площади контакта АБ с поверхностью TiO_2 реакционная способность системы возрастает. Так, использование метода пропитки для нанесения АБ из водного раствора на поверхность диоксида титана, увеличение дисперсности АБ за счет заполнения пористого пространства TiO_2 , сопутствующий частичный гидролиз АБ с образованием аммиака и В-О-продуктов (инициаторов термолиза), введение адсорбированной воды позволили значительно увеличить скорость выделения водорода в процессе термолиза композиций с высоким содержанием АБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 12-08-00541).

Литература

1. H. Li, Q. Yang, X. Chen, S. Shore, J. Organomet. Chem., 2014, 751, 60.
2. O.V. Komova, V.I. Simagina, N.L. Kayl et al., Int. J. Hydrogen Energy, 2013, 15, 6442.
3. O.V. Komova, V.I. Simagina, G.V. Odegova et al., Inorg. Mater., 2011, 47, 1101.
4. Y. Tan, Y. Guo, S. Li et al., J. Mater. Chem. 2011, 21, 14509.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ ГИДРИРОВАНИЯ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ Co^0

Кунгурова О.А.^а, Дорофеева Н.В.^б, Водянкина О.В.^а

^аТомский государственный университет, г. Томск, пр. Ленина, 36

^бТомский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина, 30

Структурные и фазовые характеристики кобальтовых катализаторов гидрирования на основе оксидных носителей в значительной мере определяют их каталитическую активность и стабильность в реакциях гидрирования, например, в реакции Фишера-Тропша. При разработке кобальт-нанесенных на оксид алюминия катализаторов важно учитывать эффект связывания кобальта с носителем, который приводит к формированию поверхностных фаз шпинелей составов $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) [1]. Причиной образования соединений типа $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$) является заполнение и замещение атомами кобальта октаэдрических и тетраэдрических позиций $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ под действием температурной обработки материала. Как следствие процесс восстановления ионов кобальта из данных соединений носит сложный характер и протекает при более высоких температурах (выше 500°C), чем из структуры Co_3O_4 ($T_{\text{восст.}}=200\text{--}500$) [2]. Проблему снижения вероятности взаимодействий между носителем и активным компонентом для данного носителя можно решить посредством химического модифицирования носителя и подбора способа введения в его состав соединений кобальта [3, 4]. В настоящей работе изучено влияние способа нанесения кобальта на оксид алюминия и введения промотирующих добавок фосфора и циркония на фазовый состав и характер формирования частиц активного компонента.

Модифицирование носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ производили последовательной пропиткой водными растворами H_3PO_4 (2 мас. % P) и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6 мас. % Zr). Нанесение активного компонента на модифицированный и немодифицированный носители осуществляли тремя способами: методом осаждения (Co-Al мо, Co-(PZr)Al мо), методом пропитки по влагоемкости водным раствором соли $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Co-Al рр, Co-(PZr)Al рр), методом пропитки расплавом солей $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Co-Al рв, Co-(PZr)Al рв). Содержание кобальта для всех систем – 15 мас. %. Все полученные системы были исследованы физико-химическими методами.

В качестве метода исследования процессов формирования металлических частиц кобальта из поверхностных кобальтсодержащих фаз в исследуемых образцах был использован метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ- H_2). По данным ТПВ- H_2 для всех систем восстановление из поверхностных соединений до металлического кобальта происходит ступенчато (рис. 1).

ТПВ-профили образцов, полученных методами осаждения и пропиткой раствором, имеют схожий характер, для них наблюдается две основных температурных области восстановления (рис. 1 Co-Al мо, Co-(PZr)Al мо, Co-Al рр, Co-(PZr)Al рр). Область $200\text{--}500^\circ\text{C}$ соответствует области формирования металлических частиц кобальта из объемной фазы оксида кобальта Co_3O_4 со структурой шпинели [5]. Область выше 500°C – область восстановления до металла из поверхностных соединений, образующихся при взаимодействии частиц кобальта с оксидом алюминия $\text{Co}_{3-x}\text{Al}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 2$), причем максимумы в районе $750\text{--}800^\circ\text{C}$ указывают на поверхностно связанные соединения Co^{2+} с носителем с числом лигандов O-Al в окружении иона кобальта около 8-10. Такое окружение делает эти соединения структурно похожими на стехиометрическое соединение CoAl_2O_4 шпинельного типа [1, 2].

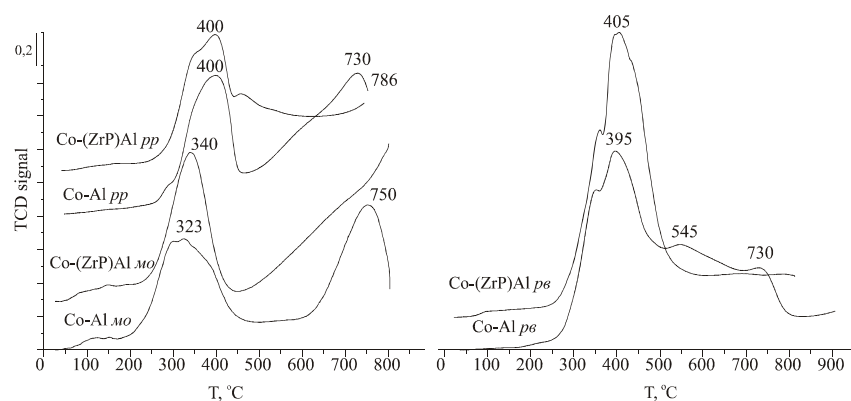


Рис. 1. ТПВ-профили кобальтсодержащих каталитических систем на основе модифицированного и немодифицированного оксида алюминия

Степень восстановления из Co_3O_4 12 и 14 отн. % для Co-Al мо и Co-Al pp соответственно. Влияние введения модифицирующих добавок в оксид алюминия с последующим введением прекурсора кобальта как методом осаждения, так и пропиткой раствором слабо меняет общую картину формирования активной фазы из поверхностных соединений (рис. 1 Co-(PZr)Al мо, Co-(PZr)Al pp). Наблюдается лишь перераспределение в относительном содержании трудновосстанавливаемых кобальт-алюминиевых фаз.

При введении прекурсора активного компонента методом пропитки расплавом вероятность взаимного проникновения компонентов, приводящее к формированию поверхностных кобальт-алюминиевых фаз, резко снижается. Это подтверждается низкой интенсивностью высокотемпературных пиков поглощения H_2 для немодифицированной системы Co-Al pv и в два раза большей степенью восстановления из Co_3O_4 равной 33 отн. % (по сравнению со значениями для систем, рассмотренных ранее). Иной характер формирования металлических частиц кобальта наблюдается для катализатора с присутствием в составе носителя модифицирующих добавок P и Zr. ТПВ-профиль состоит из одного массивного пика в области температур 240–550 °C со степенью восстановления 37 отн. %, что свидетельствует о наличии в системе объемной фазы Co_3O_4 (рис. 1 Co-(PZr)Al pv).

Таким образом, при температуре активации каталитических материалов гидрирования в диапазоне 400–500 °C большая вероятность получения активной металлической частицы обеспечивается при введении соединений кобальта на модифицированный $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2 мас. % P, 6 мас. % Zr) методом пропитки расплавом за счет формирования преимущественно фазы Co_3O_4 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках гос. задания.

Литература

1. Ole H. Hansteen, Helmer Fjellvag, Bjorn C. Hauback, Acta Chem. Scandinavica 1998, 52, 1285.
2. P. Arnoldy, J. A. Moulijn, J. Catal 1985, 93, 38.
3. J. W. Bae, S.-M. Kim Y.-J. Lee, M.-J. Lee, Catal. Commun 2009, 10, 1358.
4. H. Xiong, Y. Zhang, K. Liew, J. Li, J. Mol. Catal. A: Chem 2005, 231, 145.
5. Булавченко О.А., Черепанова С.В., Малахов В.В., Кинетика и катал из 2009, 50, 205.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИЧЕСКОГО ИЗОТОПНОГО ЭФФЕКТА НА ЭЛЕМЕНТАРНОМ СОДЕРЖАНИИ ИЗОТОПОВ ^{79}Br И ^{81}Br В РЕАКЦИЯХ МИЦОРОКИ-ХЕКА И СУЗУКИ-МИЯУРЫ

Е.В. Ларина, А.А. Курохтина, А.Ф. Шмидт

^аИркутский государственный университет, химический факультет, Иркутск, ул. К. Маркса, 1, e-mail: tendu90@mail.ru

Реакции Мицуроки-Хека и Сузуки-Мияуры, представляющие собой сочетание арилгалогенидов с алкенами и арилборными производными соответственно, представляют собой интенсивно развивающуюся область металлокомплексного катализа. Несмотря на многолетние интенсивные исследования синтетических возможностей этих процессов, некоторые фундаментальные особенности их механизмов остаются на сегодняшний день невыясненными. Так, вопрос о протекании катализа в растворе или на поверхности гетерогенного (в т.ч. и наноразмерного) палладия является одним из наиболее остро дискутируемых в реакции Сузуки-Мияуры [1]. В меньшей степени это касается реакции Мицуроки-Хека, для которой точка зрения об истинно растворенной природе каталитически активных частиц в результате почти двадцатилетних исследований является на сегодняшний день общепринятой.

Сложность установления природы истинного катализатора этих процессов обусловлена одновременным присутствием в реакционной системе нескольких форм палладия независимо от типа предшественника катализатора – истинно растворенные комплексы палладия в растворе, наноразмерные частицы в растворе и/или на поверхности носителя и грубодисперсная фаза металлического палладия (рис. 1). Все эти формы палладия способны превращаться друг в друга непосредственно в ходе каталитического процесса, что значительно усложняет установление их роли в катализе.

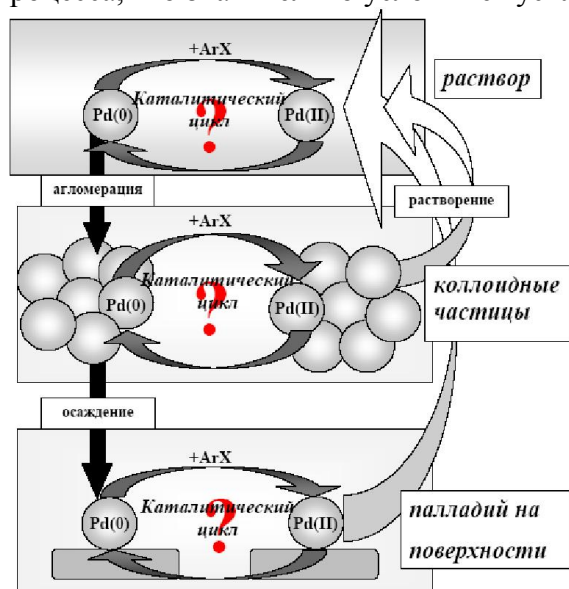


Рис. 1. Превращения палладия в ходе реакций Сузуки-Мияуры и Мицуроки-Хека [1]

На наш взгляд, выходом из сложившейся ситуации является поиск методов установления природы катализа, результаты которого не зависели бы от количества активного катализатора, а определялись только его природой. Таким методом может стать исследование не каталитической активности, а дифференциальной селективности активного катализатора. При этом измерение селективности следует проводить не по

основным и побочным продуктам реакции, образование которых может протекать на различных по природе активных центрах, а по продуктам конкурентного превращения нескольких (как минимум двух) однотипных субстратов, что делает предположение об одинаковой природе активного катализатора более обоснованным. Если при смене условий проведения реакции, способствующих различному распределению палладия между растворенной и твердыми формами, величина дифференциальной селективности будет неизменной, это будет являться веским доказательством одинаковой природы каталитически активных частиц. Изменение же селективности в этой ситуации будет неопровержимым свидетельством формирования различных типов активного катализатора при смене условий проведения процесса.

Измерения дифференциальной селективности были использованы нами для случая, когда конкурирующими субстратами являются изотопомеры одного и того же органического субстрата, содержащие различные изотопы того или иного элемента. В этом случае отношение скоростей образования продуктов из конкурирующих субстратов, однозначно характеризующее дифференциальную селективность катализатора, будет представлять собой кинетический изотопный эффект (КИЭ) реакции. Измерение КИЭ на естественном содержании изотопов ^{79}Br и ^{81}Br в арилбромидов было проведено для реакций Мицороки-Хека и Сузуки-Мияуры при варьировании природы предшественника катализатора (растворимый или нанесенный). Для оценки КИЭ использовался метод хромато-масс-спектрометрии, позволяющий проводить измерения экспрессно и в то же время с высокой точностью. Построение фазовых траекторий реакций в координатах концентраций конкурирующих изотопомерных арилгалогенидов, содержащих «легкие» и «тяжелые» атомы брома с применением регрессионного анализа позволило с высокой точностью оценить изменения значений КИЭ при варьировании природы предшественника катализатора. Статистически значимые различия в величинах КИЭ были обнаружены в реакции Сузуки-Мияуры с бромбензолом при использовании гомогенного и гетерогенного предшественников катализатора, что согласуется со значимым вкладом механизма гетерогенного катализа при использовании твердых предшественников катализатора. Таких отличий не наблюдалось в реакции Мицороки-Хека, что указывает на доминирующий вклад гомогенного механизма катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук

Литература

1. А. Ф. Шмидт, А. А. Курохтина, Кинетика и каталитизм 2012, 53, 760.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ МОДИФИЦИРОВАНИИ СИЛИКАТА ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Литвякова Н.Н., Мамонтов Г.В.

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

К катализаторам, используемым в промышленности, предъявляется ряд требований, среди которых особо выделяются требования к пористой структуре катализатора, поскольку от неё зависят общая активность катализатора, стабильность, прочностные характеристики и др. [1]. Одним из наиболее распространенных носителей является оксид алюминия. Недостатками использования Al_2O_3 в качестве носителя являются

необходимость гранулирования, наличие большого количества микропор, приводящих к процессам углеотложения, и сложность управления пористой структурой. Помимо оксида алюминия в качестве носителя часто используют силикагель. Для силикагеля характерно большее значение величины удельной поверхности и объёма пор, при этом возможно изменение размера пор в достаточно широком интервале за счёт обработок в гидротермальных условиях [2]. Однако использование силикагеля вместо Al_2O_3 не представляется возможным для многих каталитических систем, поскольку функциональные свойства поверхности силикагеля отличаются от свойств поверхности Al_2O_3 и не обеспечивают необходимого состояния нанесённых активных компонентов. Функциональные свойства поверхности оксида алюминия представлены брэнстедовскими (различные виды ОН-групп) и люисовскими центрами. В противоположность оксиду алюминия, силикагель практически не проявляет ни кислотных, ни основных свойств. Слабые брэнстедовские центры представлены силанольными группами [3].

Целью настоящей работы является исследование закономерностей изменения пористой структуры и функциональных свойств поверхности силикагеля, при модифицировании оксидом алюминия. Суть предлагаемого подхода заключается в использовании силикагеля в качестве первичного носителя, обеспечивающего необходимую прочность гранул и пористую структуру (крупные транспортные мезопоры), в то время как оксид алюминия используется в качестве вторичного носителя, обеспечивающего необходимые функциональные свойства поверхности для стабилизации нанесённого активного компонента.

В качестве исходного материала был использован коммерческий мезопористый силикагель марки КСКГ. Для увеличения размера пор силикагель подвергался гидротермальной обработке с использованием водного раствора аммиака [4]. Была синтезирована серия носителей Al_2O_3/SiO_2 с содержанием Al_2O_3 до 30 % мас. Введение Al_2O_3 проводилось методом пропитки по влагеёмкости с использованием водного раствора $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$. После пропитки образцы сушились при $80^\circ C$ в течение 12 ч, а затем прокаливались при $500^\circ C$ в течение 4 ч. Измерение характеристик пористой структуры образцов проводили по данным адсорбции азота при температуре $-196^\circ C$ на автоматическом газо-адсорбционном анализаторе TriStar 3020 (Micromeritics, USA). Исследование функциональных свойств поверхности образцов проводили методом ИК-спектроскопии.

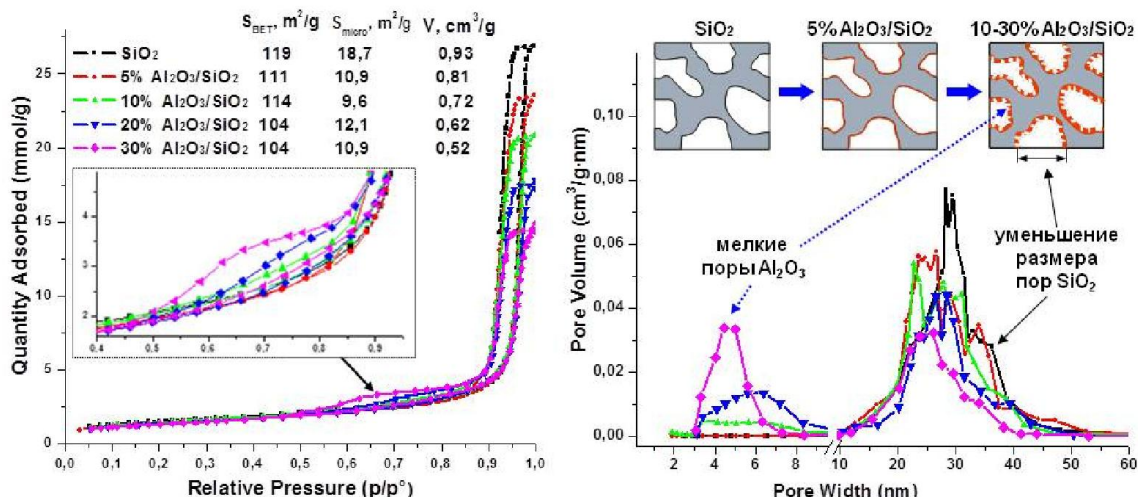


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам (метод ВЖН-Desorption) для SiO_2 , модифицированного оксидом алюминия

На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота и распределения пор по размерам для носителей Al_2O_3/SiO_2 , полученных при пропитке непрокалённого силикагеля. Для исходного силикагеля характерны среднее значение удельной поверхности – $119 m^2/g$ при размере пор 15-45 нм. При модифицировании силикагеля

оксидом алюминия на изотермах наблюдается уменьшение петли гистерезиса в области p/p^0 0.9-1, что свидетельствует об уменьшении объема крупных мезопор силикагеля, что также видно из распределения пор по размерам. В то же время, появление петли гистерезиса в пределах относительного давления 0.5-0.9 свидетельствует о появлении мелких мезопор, относящихся к формирующейся фазе оксида алюминия. Наблюдаемое постепенное уменьшение величины удельной поверхности и синхронное уменьшение размера и объема пор указывают на формирование слоя оксида алюминия.

При модифицировании предварительно прокаленного при 500 °С силикагеля наблюдается похожий характер изменения пористой структуры, при этом постепенное увеличение величины удельной поверхности и появление мелких мезопор наблюдается при введении даже 5 % мас. оксида алюминия. Это указывает на то, что при модифицировании предварительно прокаленного силикагеля происходит образование частиц оксида алюминия в крупных порах силикагеля.

Таким образом, изменение условий предобработки силикагеля приводит к изменению характера организации введенного оксида алюминия: для непрокаленного силикагеля происходит сначала образование слоя оксида алюминия, в то время как для прокаленного силикагеля характерно островковое покрытие поверхности частицами оксида алюминия. Получаемые при модифицировании силикагеля носители имеют бимодальное распределение пор по размерам: внутри крупных мезопор силикагеля (15-45 нм) формируется слой и/или частицы оксида алюминия, обладающего порами размером менее 8 нм. Изменение пористой структуры силикагеля при варьировании количества модифицирующего Al_2O_3 позволяет синтезировать носители с заданными функциональными свойствами и пористой структурой. Предлагаемый подход является перспективным для создания катализаторов, более эффективных и стабильных при использовании в реальных условиях каталитических процессов.

Литература

1. О.В. Крылов, Гетерогенный катализ 2004, 679.
2. Ohmacht R., Matus Z., Chromatographia 1984, 19, 473.
3. Е. А. Паукштис, Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе 1992, 78, 82.
4. Дутов В.В., Мамонтов Г.В., Водянкина О.В., Известия высших учебных заведений. Физика. 2011, 54, 21.

СТРУКТУРНЫЕ, ТЕКСТУРНЫЕ И МОЛФОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ БЛОЧНОГО ТИПА

Гаврилова А.А.^{1,2}, Шикина Н.В.², Исмагилов З.Р.^{1,2}, Ушаков В.А.²

¹ Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН,
Россия, Кемерово, Советский просп., 18, факс: +7(384-2) 36-55-86, <http://www.icms.kemsc.ru>

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия, Новосибирск, прос. Академика Лаврентьева, 5, факс: +7(383) 330-62-19, e-mail:
zri@catalysis.ru

Проблема каталитического сжигания углеводородного топлива, как альтернатива обычному термическому горению, является весьма актуальной. Каталитическая нейтрализация газовых выбросов широко используется при очистке газовых выбросов

промышленных предприятий и выхлопных газов автотранспорта. Благодаря высокой полноте сжигания углеводородов каталитическое сжигание также применяется в автономных источниках тепла и электроэнергии: в каталитических нагревателях воздуха для бытовых, производственных и тепличных помещений, каталитических камерах сгорания газовых турбинных установок [1].

Для процессов, осуществляемых при высоких линейных скоростях газовых потоков, используемые катализаторы должны отвечать особым требованиям: (1) иметь развитую геометрическую поверхность, доступную для контакта с реакционной средой; (2) индуцировать зажигание топливно-воздушной смеси при возможно низкой температуре; (3) иметь активность, достаточную для проведения реакции полного окисления при максимально низкой начальной температуре и максимальных значениях скорости газового потока; (4) обладать высокой механической и термической стабильностью.

Практический интерес представляют блочные керамические катализаторы, характеризующиеся рядом параметров, обуславливающих их преимущество по сравнению с гранулированными аналогами, такими как, низкое гидродинамическое сопротивление потоку; отсутствие продольного перемешивания газов или жидкостей в каналах носителя; высокое соотношение доступной поверхности к объему материала; высокая прочность [2-4].

Известно, что в реакциях окисления углеводородов наиболее активны катализаторы, содержащие благородные металлы [5]. Однако из-за высокой стоимости соединений металлов Pt-группы и склонности их к дезактивации при высоких температурах применение их ограничено. Более экономичной альтернативой благородным металлам являются оксиды переходных металлов и смешанные компоненты, содержащие благородные металлы и оксиды металлов [6].

Активность катализаторов глубокого окисления углеводородов в наибольшей степени определяется оптимальными структурными и текстурными свойствами носителей и размерностью частиц активного компонента [7,8]. При нанесении прекурсоров активных компонентов непосредственно на поверхность носителей с ограниченной пористостью, существует вероятность агрегации активных компонентов.

Цель данной работы – исследование структурных, текстурных и морфологических свойств моно- и бикомпонентных катализаторов, на основе переходных металлов, синтезированных нанесением прекурсоров активных компонентов непосредственно на блочный керамический носитель с ограниченной пористостью.

В рамках поставленной цели были приготовлены образцы катализаторов на основе индивидуальных и смешанных оксидов переходных металлов (Mn, Fe, Co, Cu) с использованием модифицирующей добавки оксида La на блочных алюмосиликатных носителях. Исследованы структурные, текстурные, морфологические и окислительно-восстановительные свойства образцов и их влияние на активность в реакции окисления бутана.

Установлено, что по структурным и морфологическим свойствам моно и бикомпонентные катализаторы сильно различаются. Показано, что монокомпонентные катализаторы характеризуются окристаллизованными фазами активного компонента, все бикомпонентные катализаторы не содержат хорошо окристаллизованных фаз активных компонентов. Бикомпонентные катализаторы характеризуются неоднородными морфологическими свойствами и химическим составом поверхности. Наноразмерные частицы активных компонентов бикомпонентных катализаторов представляют собой слабоокристаллизованные высокодефектные соединения сложных оксидов, типа шпинелей, с большим количеством межчастичных границ и аморфные фазы взаимодействия активного компонента с носителем. Подобное состояние активных компонентов обеспечивает высокую их активность в реакции окисления бутана и проявление синергетического эффекта по сравнению с индивидуальными оксидами. Наиболее активен в реакции окисления бутана катализатор $(\text{MnO}_2 + \text{La}_2\text{O}_3)/\text{AlSi}$, активный

компонент которого представляет собой соединение переменного состава $Mn_aLa_bAl_cSi_dO_x$, сформированного растворением соединений Mn и La в аморфной матрице алюмосиликатного носителя.

В настоящее время ведутся работы по повышению активности разработанных катализаторов, путем отработки методов нанесения, включая синтез из различных предшественников активных компонентов, в том числе и с использованием топливных добавок, для закрепления активного компонента на поверхности блока.

Литература

1. Пармон В.Н., Исмагилов З.Р., Фаворский О.Н., Белоконь А.А., Захаров В.М. Вестн ик РАН 2007, Т. 77, № 9, 819-827.
2. Lachman I., Williams J. Catalysis Today 1992, V. 14, 317- 329.
3. Cybulski A. and Moulijn J. A. Catal. Rev.-Sci.Eng 1994, V. 36, N 2, 179 – 290.
4. Kapteijn F., Heiszwolf J., Nijhuis T., Monlijn J. Catalyst Technology 1999, V. 3, N 1, 24-41.
5. Zwinkels M.F.M., Jaras S.G., Menon P.G., Griffin T.A. Catalytic Materials for High-Temperature Combustion // Catal. Rev.-Sci.Eng 1993, Т. 35, № 3, 319-358.
6. Yashnik S.A., Ismagilov Z.R., Porsin A.V., Denisov S.P., Danchenko N.M. Topics in Catalysis 2007, Т. 42-43, N. 1-4, 465-469.
7. Шикина Н.В., Гаврилова А.А., Ушаков В.А., Исмагилов З.Р. Вестн ик КузГТУ 2013, №5, 31-39.
8. Величкина Л.М. Госсен Л.П. Нефтехимия 2009, Т. 49, № 6, 459-468.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ И ЭВОЛЮЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ОСАЖДЕНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

Нестеров Н. С.^{а,б}, Елецкий П.М.^а, Винокуров ЗС.^а, Мартьянов О.Н.^а

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова, Пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск 630090, Россия

^бООО «УНИКАТ», Пр. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск 630090, Россия

Одним из наиболее распространенных методов синтеза гетерогенных катализаторов является осаждение – для однокомпонентных и соосаждение – для многокомпонентных катализаторов. При традиционном подходе, как правило, используют водные растворы солей металлов, обычно нитратов, что приводит к образованию большого количества сточных вод.

В настоящее время внимание многих исследователей обращено на использование сверхкритических флюидов (СКФ) для синтеза функциональных материалов. Так, одним из активно развивающихся направлений в создании материалов с определенной структурой, морфологией и заданными свойствами является использование сверхкритического CO_2 (СК CO_2) как антирастворителя (supercritical anti-solvent – SAS) [1]. Суть метода SAS состоит в следующем: поток раствора соли металла вводится через форсунку в поток СК CO_2 . Быстрая диффузия СКФ при определенных режимах может приводить к резкому пересыщению раствора и выпадению рентгеноаморфного дисперсного осадка. Ранее с помощью методики SAS были предложены способы получения аморфного ванадилфосфатного катализатора селективного окисления бутана в малеиновый ангидрид [2], SeO_2 , как носителя для Au-содержащих катализаторов окисления CO [3], Cu и Mn-оксидных катализаторов окисления CO [4], оксидных катализаторов (Fe_3O_4 , NiO, CuO, Co_3O_4) полного окисления пропана [5].

В настоящей работе с помощью методики SAS были синтезированы и исследованы Ni, Cu-содержащие и Ni, Cu, SiO_2 -содержащие системы. На различных этапах синтеза образцы были исследованы с использованием методов растровой (РЭМ) и

просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, рентгенофазового анализа (РФА) в режимах in-situ и ex-situ, а также ферромагнитного резонанса (ФМР) in-situ.

В результате проведенных исследований предложен способ получения рентгеноаморфных ацетатных предшественников различного строения. Методом РФА в режиме in-situ показано, что использование полученных ацетатных предшественников позволяет синтезировать смешанные оксидные системы с различной степенью окисления металлов в зависимости от атмосферы и температуры термического разложения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта фонда «Сколково» №64.

Литература

1. E. Reverchon, G.D. Porta, D. Sannino, P. Ciambelli, Powder Technol. 1999, 102, 127.
2. G.J. Hutchings, J.A. Lopez-Sanchez, J.K. Bartley, J.M. Webster, A. Burrows, C.J. Kiely, A.F. Carley, C. Rhodes, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R.W. Mayer, R. Schlögl, J.C. Volta, M. Poliakoff, J. Catal. 2002, 208, 197.
3. Z.R. Tang, J.K. Edwards, J.K. Bartley, S.H. Taylor, A.F. Carley, A.A. Herzing, C.J. Kiely, G.J. Hutchings, J. Catal. 2007, 249, 208.
4. S.A. Kondrat, T.E. Davies, Z. Zu, P. Boldrin, J.K. Bartley, A.F. Carley, S.H. Taylor, M.J. Rosseinsky, G.J. Hutchings, J. Catal. 2011, 281, 279.
5. R.P. Marin, S.A. Kondrat, R.K. Pinnell, T.E. Davies, S. Golunski, J.K. Bartley, G.J. Hutchings, S.H. Taylor, Appl. Catal. B. 2013, 140-141, 671.

ИССЛЕДОВАНИЕ Cu-Zn-Al КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ГАЗОФАЗНОГО ОБЕССЕРИВАНИЯ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Сальников А.В.^а, Яшник С.А.^а, Исмагилов З.Р.^{а,б}

^аИнститут катализа СО РАН им. Г.К. Борескова, г. Новосибирск

^бИнститут углеродной и химической технологии СО РАН, г. Кемерово

Изменения к требованиям по содержанию серы в моторном топливе требуют совершенствования существующих методов очистки и разработки новых технологий. Наиболее распространенным является процесс гидрообессеривания [1]. Однако данный метод малоэффективен в удалении термостабильных соединений серы, таких как дибензотиофен (ДБТ) и его метилзамещенных производных. Поэтому, в настоящее время большое внимание уделяется поиску новых методов очистки. Одним из таких методов является процесс окислительного обессеривания топлива на катализаторах кислородом воздуха. Главными преимуществами этого метода можно считать мягкие условия процесса, такие как атмосферное давление, и использование в качестве окислителя атмосферный воздух. Данный метод еще недостаточно разработан для практического применения. Требуется решение многих задач, в первую очередь, таких как поиск эффективных катализаторов и оптимальных условий процесса, обеспечивающих селективное окисление серосодержащих молекул и высокий выход дизельной фракции с требуемыми характеристиками. В соответствии с литературными данными Cu-содержащие катализаторы являются наиболее перспективными в данном процессе [2-4].

Целью данной работы является исследование физико-химических свойств Cu-Zn-Al катализаторов, полученных методом осаждения, и определение их активности в реакции окислительного обессеривания на примере модельного топлива ДБТ-Толуол. Содержание меди в образцах варьировалось от 10 до 45 вес. %.

Данные рентгенофазового анализа исходных образцов показали, что состав Cu-Zn-Al катализатора с содержанием меди 10 вес. % представлен аморфной фазой. Увеличение концентрации меди до 25-45 вес. % приводит к формированию фазы CuO. Фазовый состав катализаторов с содержанием меди 25 и 45 вес. % представлен CuO, ZnO и (Cu, Zn)Al₂O₄ шпинель.

Исследование образцов методом ТПВ-Н₂ показало, что катализаторы Cu-Zn-Al восстанавливаются в водороде в одну стадию при температуре 200-300°C и характеризуются соотношением Н₂/Cu = 0.85-1.05. Сопоставление данных ТПВ с литературными, позволяют сделать вывод, что медь в катализаторах находится в состоянии Cu(II), и вероятно входит в состав CuO и CuAl₂O₄. При увеличении содержания меди от 10 вес.% до 25 вес.% наблюдается слабый сдвиг максимума пика поглощения водорода в область низких температур (с 245 до 225°C). Это может быть связано с уменьшением взаимодействия частиц CuO с основными компонентами в катализаторах. Последующее увеличение содержания меди от 25 до 45 вес.% приводит к смещению максимума пика поглощения водорода в область более высоких температур (с 225 до 250°C), что может быть связано с увеличением размера частиц CuO или с формированием фазы CuAl₂O₄ шпинели, допированной Zn²⁺.

Исследование активности катализаторов в реакции окислительного обессеривания (Рис.1-2) проводилось с использованием модельного топлива (смесь ДБТ в Тoluоле) с содержанием серы 0.1 вес.% в диапазоне температур от 250-430°C, при соотношении O₂/S=120, объемной скорости 3000 ч⁻¹ и весовой нагрузке катализатора по топливу 6 ч⁻¹. Основными продуктами в реакции являются диоксид серы, диоксид углерода, вода и очищенное топливо.

Образец с содержанием меди 10 вес.% не активен в превращении ДБТ во всем диапазоне исследуемых температур. Увеличение содержания меди 25-45 вес.% приводят к появлению активности в окислительном обессеривании, но конверсия наблюдается при температуре выше 350°C. Катализатор с 45 вес.%Cu проявляет максимальную конверсию ДБТ в SO₂ равную 45% при температурах 350-400°C, а степень извлечения серы из жидких продуктов составляет порядка 40%.

С помощью рентгенофазового анализа в катализаторе с высоким содержанием меди, прошедшего тестирование в смеси ДБТ-Тoluол, было зафиксировано образование частиц Cu₂O, Cu⁰. Методом CNHS анализа обнаружено, что в ходе реакции окислительного обессеривания происходит накопление серы и углерода на поверхности катализатора в количестве 5±0.5%С и 1.8±0.2%S. Состав этих продуктов был определен с помощью ДТА-ТГ с анализом газовой фазы. Показано, что сера на поверхности катализатора находится в виде сульфидов/полисульфидов и сульфатов меди, цинка и алюминия, которые разлагаются при температурах 100-300°C и 700-850°C, соответственно. Углерод, находящийся в виде продуктов углеводородной конденсации, окисляется в CO₂ и H₂O при 350-450°C.

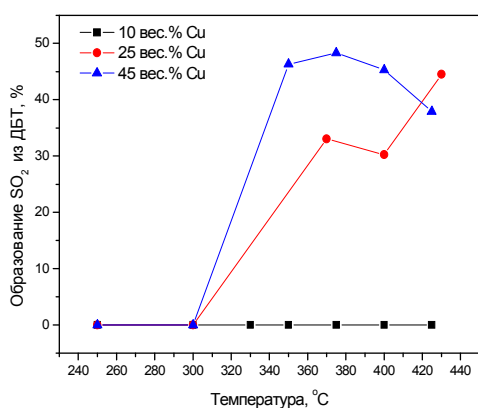


Рис. 1. Образования SO₂ из ДБТ в зависимости от температуры для катализаторов Cu-Zn-Al с различным содержанием меди.

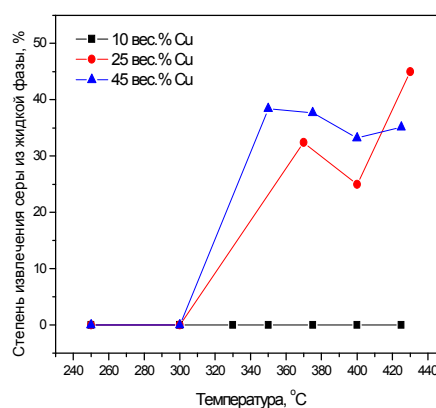


Рис. 2. Степень извлечения серы из жидкой фазы в зависимости от температуры для катализаторов Cu-Zn-Al с различным содержанием меди.

Литература

1. Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana. Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production // *Catalysis Today*. 2010, 153, p.1-68.
2. Z. Ismagilov, S. Yashnik, M. Kerzhentsev, V. Parmon, A. Bourane, F.M. Al-Shahrani, A.A. Hajji, and O.R. Koseoglu. Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fuels // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. 2011, 53, p.199-255.
3. L. Gao, Y. Tang, Q. Xue, Ye Liu and Y. Lu. Hydrotalcite-like Compounds Derived CuZnAl Oxide Catalysts for Aerobic Oxidative Removal of Gasoline-Range Organosulfur Compounds // *Energy and Fuels*. 2009, 23, p.624-630.
4. Y. Lu, Ya Wang, L. Gao, J. Chen, J. Mao, Q. Xue, Ye Liu, H. Wu, G. Gao and M. He. Aerobic Oxidative Desulfurization: A Promising Approach for Sulfur Removal from Fuels // *ChemSusChem* 2008, 1, p.302-306.

IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ АВТОКОЛЕБАНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА НИКЕЛЕВОЙ ФОЛЬГЕ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Сараев А.А., Винокуров В.С., Иванова С.П., Шмаков А.Н., Бухтияров В.И., Каичев В.В.

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

В работе представлены результаты *in situ* исследования реакции каталитического окисления метана на никелевой фольге, протекающей в режиме автоколебаний. Показано, что в диапазоне температур 650-900°C в условиях дефицита кислорода в данной системе возникают устойчивые автоколебания с периодом, длительность которого может изменяться от десятков секунд до нескольких минут. При этом осцилляции скорости реакции сопровождаются осцилляциями температуры катализатора с амплитудой порядка 100°C. Для выявления причин возникновения автоколебаний в данной работе были использованы методы рентгеновской дифракции и масс-спектрометрии в режиме *in situ*.

Следует отметить, что в силу малого периода автоколебаний, наблюдаемых при окислении метана, использование традиционных рентгеновских дифрактометров, оснащенных лабораторными источниками рентгеновского излучения, невозможно, т.к. для записи рентгенограмм с хорошим соотношением сигнал/шум требуется время, существенно большее периода осцилляций. В связи с этим для проведения экспериментов использовали синхротронное излучение (СИ), обладающее намного более высокой яркостью, что дало возможность обеспечить необходимое временное разрешение при записи рентгенограмм. Эксперименты проводились на станции «Прецизионная дифрактометрия» накопительного кольца ВЭПП-3 «Сибирского Центра Синхротронного и Терагерцового Излучения» (ИЯФ СО РАН). Катализатор представлял собой никелевую фольгу размером 5×20×0.125 мм (чистота 99.99%, Advent). Для проведения экспериментов в режиме *in situ* дифрактометр был оснащен системой напуска газов, высокотемпературной камерой-реактором Anton Paar XRK-900 и масс-спектрометром SRS UGA-100 для анализа состава газовой фазы.

На рисунке 1 представлены типичные осцилляции парциального давления реагентов (CH₄ и O₂), продуктов полного (CO₂ и H₂O) и парциального окисления (CO и H₂), а также температуры катализатора, наблюдаемые в ходе окисления метана на никеле. Осцилляции имеют релаксационный вид. Видно, что большую часть времени катализатор находится в состоянии низкой активности и периодически, самопроизвольно переходит в состояние высокой активности. Профиль осцилляций температуры имеет сложную форму, что указывает на протекание как экзотермических, так и эндотермических процессов.

Применение метода рентгеновской дифракции в режиме *in situ* позволило показать, что в ходе автоколебаний меняется фазовый (а также и химический) состав

поверхностного слоя катализатора. Типичные дифрактограммы приведены на рисунке 2. Видно, что в состоянии высокой активности никель в приповерхностном слое находится в металлическом состоянии, переход в состояние низкой активности сопровождается образованием на поверхности слоя NiO. В активный полупериод основным маршрутом реакции является парциальное окисление метана до CO и H₂, побочными продуктами являются CO₂ и H₂O.

Таким образом, проведенное исследование позволило однозначно установить, что возникновение автоколебаний в реакции каталитического окисления метана определяется периодическим окислением/восстановлением никеля. Ранее было показано, что подобный механизм возникновения автоколебаний реализуется при окислении пропана на никеле в условиях дефицита кислорода при давлениях ~1 мбар [1].

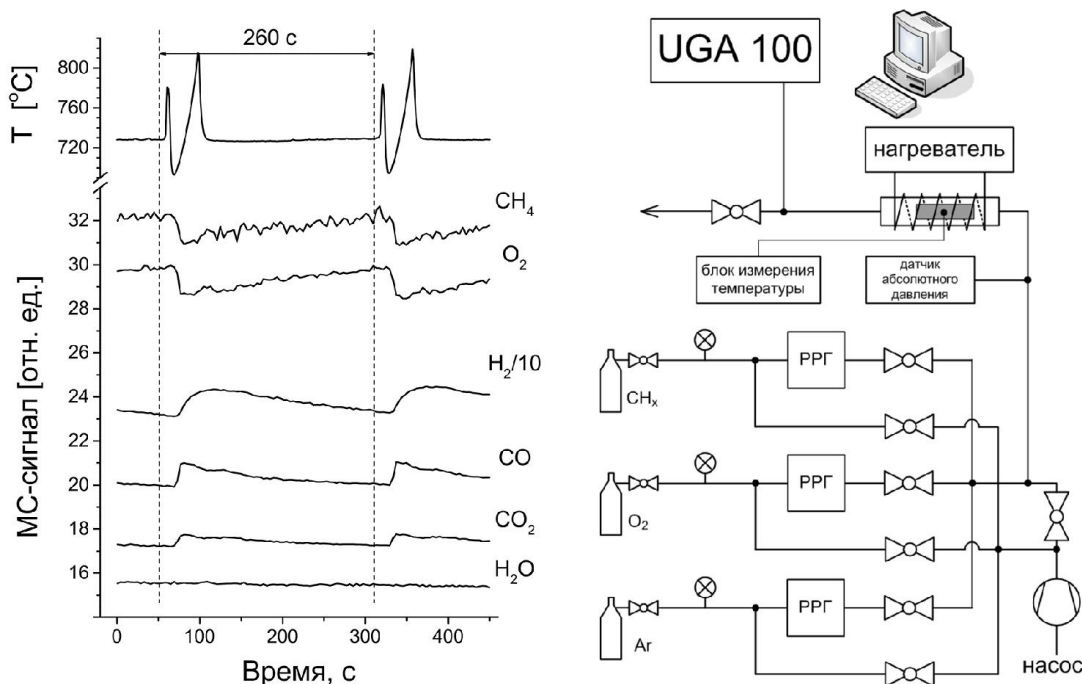


Рис. 1. Зависимости изменения сигналов масс-спектрометра, соответствующих парциальному давлению CH₄, O₂, CO, CO₂, H₂ и H₂O, а также температуры катализатора при окислении метана. Справа представлена принципиальная схема установки для изучения автоколебаний.

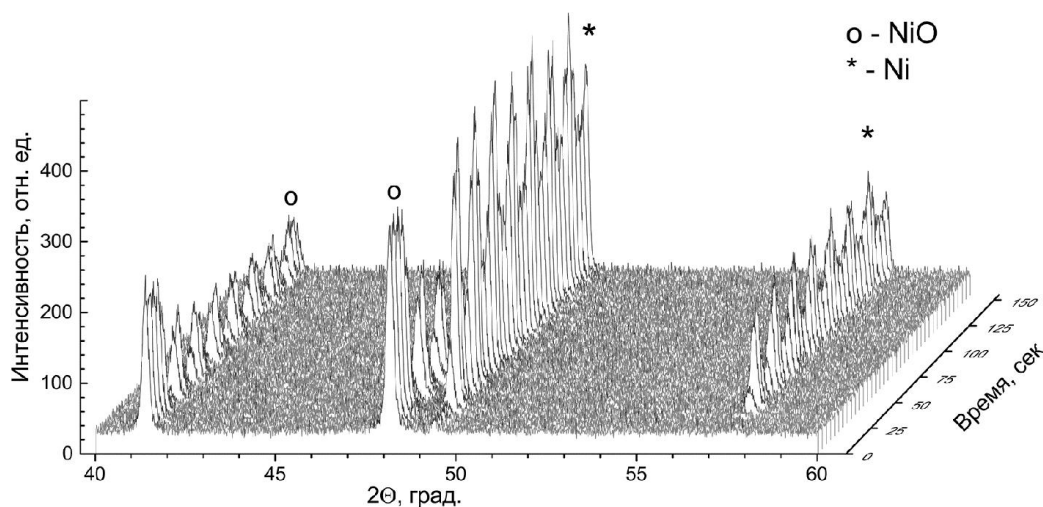


Рис. 2. Изменение дифрактограмм поверхности никелевой фольги при окислении метана на никеле в режиме автоколебаний.

Работа выполнена в рамках Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 81 «Нелинейные явления в гетерогенных каталитических системах: пространственная и временная организация».

Литература

1. V. V. Kaichev, A. Yu. Gladky, I. P. Prosvirin, A. A. Saraev, M. Hävecker, A. Knop-Gericke, R. Schlögl, V. I. Bukhtiyarov, Surf. Sci. 2013, 609, 113.

КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТИЛБЕНЗОЛА В СТИРОЛ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ

Е.Д. Сущенко, Т.С. Харламова

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

Стирол – один из важнейших мономеров в химической промышленности. В 2009 году мировое производство стирола составило более 23 мегатонн. На сегодняшний день стирол получают дегидрированием этилбензола на промотированных калием Fe_2O_3 катализаторах. Данная реакция имеет термодинамические ограничения и является сильно эндотермической, что приводит к низким выходам продукта и требует подвода большого количества тепла к реактору. Кроме того, с целью снизить сильное зауглероживание катализатора, процесс проводят в присутствии большого количества паров воды.

В качестве альтернативного решения может быть использовано окислительное дегидрирование. Согласно литературным данным, высокую каталитическую активность и селективность в реакции окислительного дегидрирования этилбензола в стирол показали катализаторы $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$ [1], $\text{V}_2\text{O}_5/\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ [2].

Целью данной работы является исследование влияния природы носителя на каталитическую активность нанесенных ванадиевых катализаторов в реакции окислительного дегидрирования этилбензола.

Образцы катализаторов – VO_x/SiO_2 , VO_x/TiO_2 , $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, VO_x/AlC – были приготовлены методом пропитки. В качестве носителя использовали SiO_2 , TiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, модифицированная углеродом (AlC). Полученные образцы были исследованы методами РФА, низкотемпературной адсорбции азота, температуропрограммированного восстановления (H_2 -ТПВ). Каталитическую активность образцов в реакции окислительного дегидрирования исследовали, используя модельную реакцию окислительного дегидрирования пропана в пропилен, на проточной каталитической установке. Анализ продуктов проводили в on-line режиме на газовом хроматографе.

Согласно данным низкотемпературной адсорбции азота, катализатор VO_x/TiO_2 имеет низкую удельную поверхность, 9.9; катализаторы VO_x/SiO_2 , $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$, VO_x/AlC характеризуются высокой удельной поверхностью: 288, 183 и 211 $\text{m}^2/\text{г}$, соответственно.

Согласно данным РФА, образцы VO_x/TiO_2 и VO_x/AlC содержат хорошо окристаллизованную фазу орторомбического V_2O_5 . На ряду с фазой V_2O_5 , в образце VO_x/TiO_2 присутствует низкотемпературная фаза диоксида титана – анатаз, а в образце $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. В отличие от VO_x/TiO_2 и VO_x/AlC , на рентгенограммах образцов VO_x/SiO_2 и $\text{VO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ на фоне рефлексов фазы носителя – широкого пика SiO_2 и рефлексов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, соответственно, – различимы лишь слабые рефлексы фазы орторомбического V_2O_5 . Рефлексов других фаз на рентгенограммах идентифицировано не было.

Согласно данным H_2 -ТПВ, образец VO_x/TiO_2 , характеризуется слабым поглощением водорода в области 360-530°C, относимым к восстановлению поверхностных форм оксида

ванадия, и интенсивным поглощением выше 530°C, характерным для восстановления массивного V₂O₅, что согласуется с данными РФА. В отличие от VO_x/TiO₂, образец VO_x/AlC, также содержащий, согласно РФА, хорошо окристаллизованную фазу V₂O₅, характеризуется интенсивным поглощением водорода с максимумом при 594°C, при этом количество поглощенного водорода в три раза выше, чем в случае VO_x/TiO₂, что говорит о содержании только одной формы V₂O₅ в виде относительно дисперсных частиц, распределенных по поверхности носителя. Аналогичный пик поглощения водорода с максимумом при 594°C наблюдается в профиле ТПВ образца VO_x/SiO₂. Однако количество поглощенного водорода в этом случае почти в два раза меньше, что говорит о возможном присутствии других форм оксида ванадия, в том числе образующихся в результате взаимодействия с носителем, восстановление которых наблюдается при более высоких температурах. Наконец, образец VO_x/Al₂O₃ характеризуется интенсивным поглощением водорода с максимумом при температуре 530°C, относимым к восстановлению поверхностных форм оксида ванадия; количество поглощенного водорода в этом случае близко количеству, поглощенному в случае VO_x/SiO₂, что также говорит о возможном взаимодействии с носителем.

Согласно результатам каталитических исследований в модельной реакции окислительного дегидрирования пропана, в заданных условиях (75 л/(ч г), 500°C) образец VO_x/TiO₂ проявил высокую каталитическую активность, но низкую селективность по пропилену: конверсия пропана составила 100%, однако в продуктах присутствовали только оксиды углерода. Каталитическая активность образцов VO_x/Al₂O₃ и VO_x/AlC в реакции окислительного дегидрирования пропана ниже, однако при этом селективность по пропилену существенно выше: для VO_x/Al₂O₃ конверсия пропана и селективность по пропилену составили 17.61% и 55.6%, соответственно; для VO_x/AlC – 14.4% и 39.3%, соответственно. Образец VO_x/SiO₂ в заданных условиях проявил самую низкую каталитическую активность, конверсия составила ~2%, при этом основным продуктом был пропилен. Увеличение времени контакта в два раза (37 л/(ч г), 500°C) позволило увеличить конверсию пропана до 14.5%, однако, селективность при этом по пропилену составила 17.7%. На конференции будут также представлены результаты исследований каталитической активности в реакции окислительного дегидрирования этилбензола в стирол.

Таким образом, в зависимости от используемого носителя на поверхности катализатора могут формироваться различные формы оксида ванадия, заметно отличающиеся по своей каталитической активности в реакции окислительного дегидрирования.

1. W. Oganowski, J. Hanuza, L. Kepiski, Appl. Catal. A 171 (1998) 145–154
2. В.М. Reddy, K.N. Rao, G.K. Reddy, A. Khan, S.E. Park, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 18751–18758.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ Sn

Трегубенко В.Ю., Удрас И.Е., Гуляева Т.И., Белый А.С.

ИППУ СО РАН, 644040 г. Омск, ул. Нефтьная, 54

В основе катализаторов риформинга используется система Pt/γ-Al₂O₃. Модифицирование катализатора оловом позволяет увеличить стабильность и селективность традиционных катализаторов риформинга [1].

В ходе работы были синтезированы образцы оксида алюминия, обработанные растворами щавелевой и уксусной кислот без модифицирования оловом и оловосодержащие. Приготовленные катализаторы по своему химическому составу приближены к составу промышленного катализатора.

Для носителей были определены фазовый состав, параметры пористой структуры, закономерности разложения композиций в условиях ТГА. Физико-химические свойства катализаторов были изучены с помощью методов O_2 - H_2 -титрования, ТПВ H_2 . В работе представлены данные каталитического тестирования исследуемых систем в сравнении с эксплуатируемым зарубежным катализатором риформинга.

Обработка γ - Al_2O_3 растворами уксусной и щавелевой кислот не затрагивает кристаллическую и пористую структуры носителя, но приводит к изменению функционального состояния поверхности оксида алюминия.

Катализаторы на основе модифицированных кислотами носителей характеризуются более высокими дисперсностью платины и долей ионных Pt-центров по сравнению с традиционным.

На рис. 1 показано, что по активности образцы $Pt/Sn/Al_2O_3$ в 2 раза и по селективности в 1.5 раза превосходят промышленный катализатор.

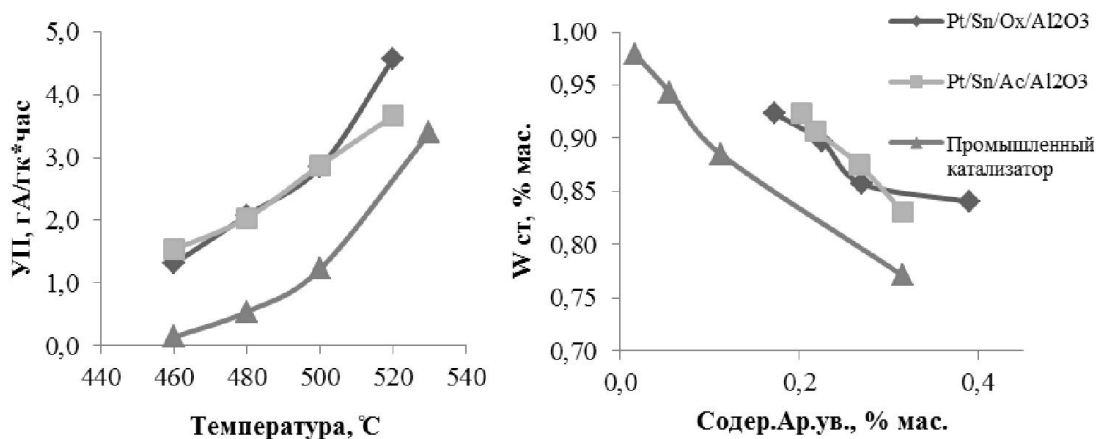


Рис. 1. Сравнение образцов $Pt/Sn/Acid/Al_2O_3$ в дегидроциклизации n -гептана

Физико-химические исследования частично выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. С. Carnevillier, F. Epron, P. Marecot Appl. Cat. A: General 2004, 275, 25.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОПИЛЕНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

А.А. Чудинова^{1,2}, А.Е. Нурмаканова¹, А.А. Салищева¹, Е.Н. Ивашкина¹

¹ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

²ОАО «Омский каучук»

Процесс алкилирования бензола пропиленом является одним из основных в производстве фенола и ацетона кумольным методом, т.к. он во многом определяет

технико-экономические показатели производства в целом. С ростом спроса на кумол растет и потребность в повышении эффективности процесса алкилирования [1].

Оценить эффективность тех или иных способов модернизации химического производства позволяют математические модели, построенные с учетом термодинамических и кинетических закономерностей каталитических технологий переработки углеводородного сырья [2], построить которые с высокой степенью надежности позволяют методы квантовой химии.

Целью работы является определение кинетических параметров реакций, протекающих в процессе алкилирования бензола пропиленом квантово-химическим методом DFT.

На основе выполненного термодинамического анализа была предложена формализованная схема превращений углеводородов в процессе алкилирования бензола пропиленом. При выполнении формализации механизма реакций с участием углеводородов такие компоненты как диизопропилбензол, триизопропилбензол, диэтилбензол и триэтилбензол были объединены в одну группу полиалкилбензолы. Трет-, втор- и н-бутилбензолы объединены в бутилбензольную фракцию (рисунок 1).

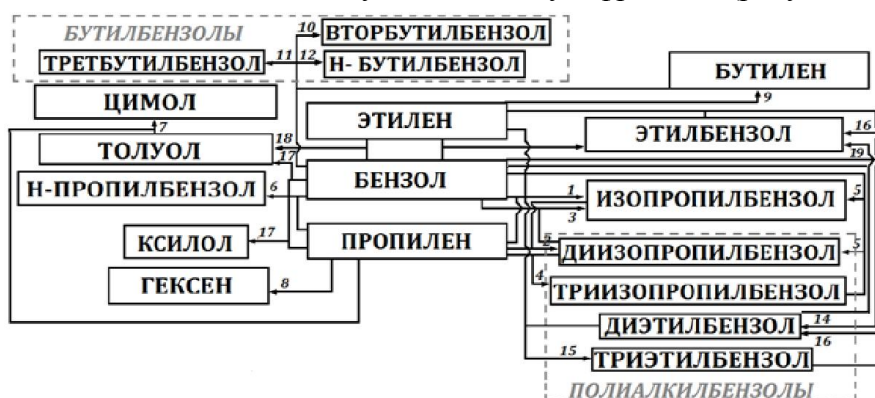


Рис. 1. Формализованная схема превращений в процессе алкилирования

Разработанная схема превращений углеводородов легла в основу кинетической модели процесса алкилирования бензола пропиленом (рисунок 2). При этом скорости химических реакций записаны согласно закону действующих масс [3].

$$\begin{cases} \frac{dC_{\text{бензол}}}{d\tau} = -W_1 + W_{-1} - W_3 + W_{-3} - W_5 + W_{-5} - W_6 + W_{-6} - W_{10} + W_{-10} - W_{11} + W_{-11} - W_{12} + W_{-12} - \\ - W_{13} + W_{-13} - W_{16} + W_{-16} - 2W_{17} + 2W_{-17} - 2W_{18} + 2W_{-18} - W_{19} + W_{-19}; \\ \frac{dC_{\text{пропилен}}}{d\tau} = -W_1 + W_{-1} - W_2 + W_{-2} - W_4 + W_{-4} - W_6 + W_{-6} - W_7 + W_{-7} - 2W_8 + 2W_{-8} - W_{17} + W_{-17}; \\ \frac{dC_{\text{ИПБ}}}{d\tau} = W_1 - W_{-1} - W_2 + W_{-2} + 2W_3 - 2W_{-3} + W_5 - W_{-5}; \\ \frac{dC_{\text{н-пропилбензол}}}{d\tau} = W_6 - W_{-6}; \\ \frac{dC_{\text{т-толуол}}}{d\tau} = -W_7 + W_{-7} + W_{17} - W_{-17} + 2W_{18} - 2W_{-18}; \\ \frac{dC_{\text{цимол}}}{d\tau} = W_7 - W_{-7}; \\ \frac{dC_{\text{гексен}}}{d\tau} = W_8 - W_{-8}; \\ \frac{dC_{\text{этилен}}}{d\tau} = -2W_9 + 2W_{-9} - W_{13} + W_{-13} - W_{14} + W_{-14} - W_{15} + W_{-15} - W_{18} + W_{-18}; \\ \frac{dC_{\text{бутилбензол}}}{d\tau} = W_9 - W_{-9} - W_{10} + W_{-10} - W_{11} + W_{-11} - W_{12} + W_{-12}; \\ \frac{dC_{\text{этилбензол}}}{d\tau} = W_{13} - W_{-13} - W_{14} + W_{-14} + W_{16} - W_{-16} + 2W_{19} - 2W_{-19}; \\ \frac{dC_{\text{ксилол}}}{d\tau} = W_{17} - W_{-17}; \\ \frac{dC_{\text{ПАБ}}}{d\tau} = W_2 - W_{-2} - W_3 + W_{-3} + W_{14} - W_{-14} - W_{19} + W_{-19}; \\ \frac{dC_{\text{ББ}}}{d\tau} = W_{10} - W_{-10} + W_{11} - W_{-11} + W_{12} - W_{-12}; \end{cases}$$

Начальные условия:

$$\tau=0; C_i=C_{0i}$$

Обозначения:

- τ – время контакта;
- W – скорость (прямой и обратной) химической реакции;
- ИПБ – изопропилбензол;
- ПАБ – полиалкилбензолы;
- ББ – бутилбензолы;
- C_i – концентрация соответствующего i -го углеводорода;

Рис. 2. Запись скоростей химических реакций согласно закону действующих масс

Принято считать, что лимитирующей стадией в механизме ароматического электрофильного замещения является стадия образования сигма-комплекса, возможность других стадий определять скорость процесса алкилирования экспериментально не доказана [4]. Так, для бимолекулярной реакции энергия активации равна:

$$E_a = \Delta G^\ddagger + RT,$$

где E_a – энергия активации химической реакции, Дж/моль; ΔG^\ddagger – изменение энергии Гиббса образования переходного состояния, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К.

Значения ΔG^\ddagger позволяют определить такие квантово-химические методы расчета термодинамических параметров химических реакций, как DFT. При этом предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса определяется по формуле:

$$k_0 = \chi \frac{k \cdot T}{h} e^{\frac{\Delta S_0^\ddagger}{R}},$$

где χ – коэффициент прохождения (трансмиссионный коэффициент); k – постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К); T – температура, К; h – постоянная Планка ($6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж/с); ΔS_0^\ddagger – энтропия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная ($8,314$ Дж/(моль·К)).

Результаты расчетов, проведенных с использованием компьютерной программы Gaussian 09W, для основных реакций представлены в таблице.

№	Реакция	ΔS_0^\ddagger , кДж/моль	E_a , кДж/моль	k_0 , м ³ /(моль·ч)
1	Бензол + пропилен \leftrightarrow изопропилбензол	-28,42	71,75	$6,56 \cdot 10^4$
2	Изопропилбензол + пропилен \leftrightarrow диизопропилбензол	-28,47	71,68	$1,37 \cdot 10^5$
3	Диизопропилбензол + бензол \leftrightarrow 2 изопропилбензол	0,05	48,17	$1,63 \cdot 10^7$
4	Диизопропилбензол + пропилен \leftrightarrow триизопропилбензол	-26,30	71,66	$7,06 \cdot 10^4$
5	Бензол + пропилен \leftrightarrow н-пропилбензол	-15,92	70,63	$7,92 \cdot 10^4$
6	Толуол + пропилен \leftrightarrow цимол	-28,23	71,64	$2,43 \cdot 10^3$
7	2 пропилен \leftrightarrow гексен	-30,18	71,64	$3,12 \cdot 10^4$
8	2 этилен \leftrightarrow бутилен	-49,80	76,07	$7,74 \cdot 10^5$
9	Бензол + бутилен \leftrightarrow вторбутилбензол	-32,85	70,54	$6,04 \cdot 10^5$
10	Бензол + бутилен \leftrightarrow третбутилбензол	-19,93	71,13	$3,30 \cdot 10^5$
11	бензол + бутилен \leftrightarrow н-бутилбензол	-36,04	71,04	$1,08 \cdot 10^6$
12	Бензол + этилен \leftrightarrow этилбензол	-46,69	74,52	$5,05 \cdot 10^5$
13	Этилбензол + бутилен \leftrightarrow диэтилбензол	-45,66	74,71	$5,71 \cdot 10^5$
14	Диэтилбензол + этилен \leftrightarrow триэтилбензол	-49,64	74,54	$7,71 \cdot 10^5$
15	2 бензол + пропилен \leftrightarrow толуол + ксилол	-61,43	75,17	$1,42 \cdot 10^3$
16	2 бензол + этилен \leftrightarrow 2 толуол	-67,52	76,45	$1,42 \cdot 10^3$

Как показали расчеты, почти все рассматриваемые реакции обратимы. Полученные значения E_a и k_0 будут использованы в качестве начальных приближений при решении обратной кинетической задачи.

Литература

1. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Учебное пособие для ВУЗов. 2-е изд. - М.: Высш. шк., 2003. - 536 с.
2. Долганова И.О., Белинская Н.С., Ивашкина Е.Н., Мартемьянова Е.В., Ткачев В.В. Повышение эффективности технологии получения этилбензола с использованием метода математического моделирования. // Фундаментальные исследования. – 2013. - №8. – С. 595-600.
3. Долганова И.О., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Математическое моделирование в задачах повышения эффективности работы установки производства линейных алкилбензолов. // Известия Ямского политехнического университета. – 2011. – Т.319. - №3. – С. 109-112.
4. Органическая химия. Часть 2-я /О.А. Реутов, А.Л Курц, К.П. Бутин. – М: Бином. Лаборатория знаний, 2009. – 544с.

С. С. Сигаева^а, П. Г. Цырульников^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск, Нефтегазводская,

Проблема переработки природного газа в ценные продукты является одной из важнейших [1]. Одним из перспективных направлений переработки метана в ацетилен является окислительный пиролиз метана на токопроводящих (резистивных) материалах в качестве катализаторов [2,3]. Отличительным признаком метода является то, что катализатор нагревают пропусканием через него электрического тока до температур 700 – 1200°C и более с подачей на катализатор холодной газовой смеси. Часть холодной смеси проскакивает, не контактируя с катализатором, и способствует закаливанию образующихся, менее стабильных, чем метан, продуктов реакции.

Исследование пиролиза метана проводили на фехральных спиральях как с добавлением в газовую смесь водорода или кислорода, так и в отсутствии добавок.

На рисунке 1 представлены зависимости конверсии метана от температуры и селективностей по C₂-продуктам для катализатора FeCrAl, термообработанного на воздухе в различных условиях.

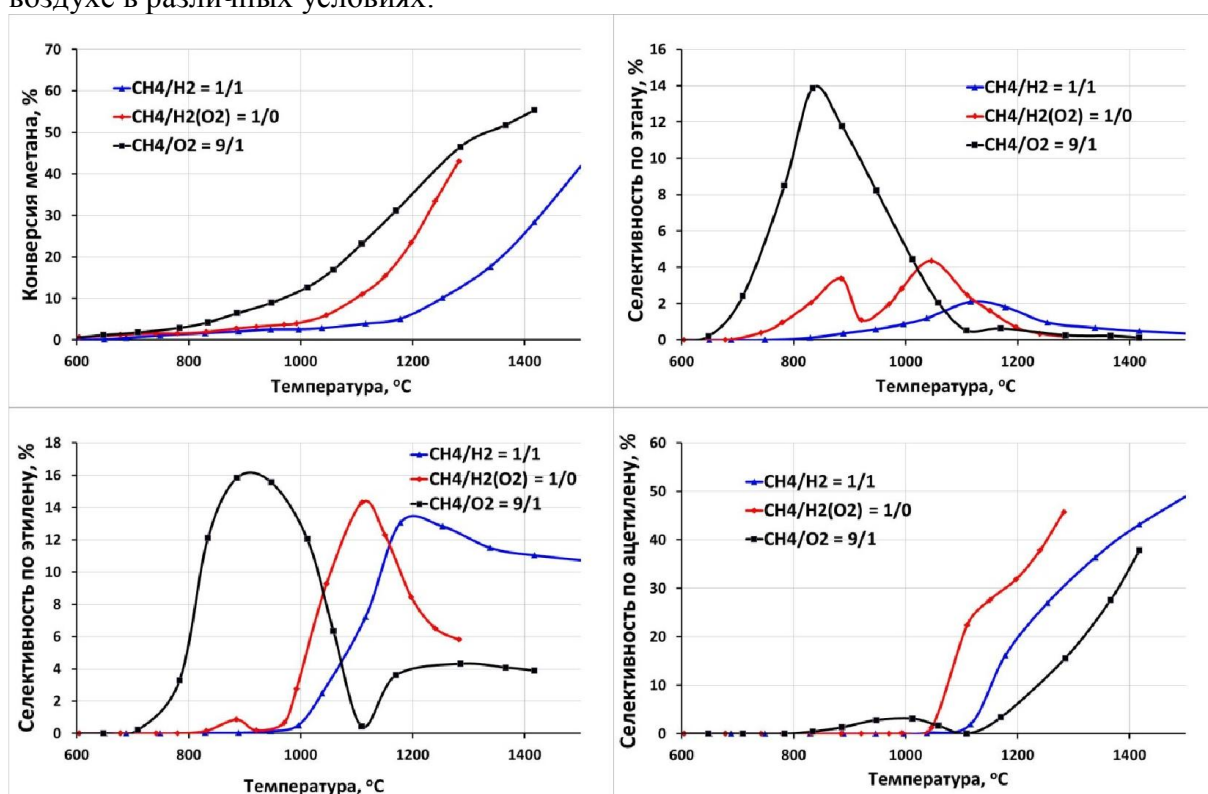


Рис. 1. Зависимости конверсии метана и селективностей по C₂-продуктам от температуры для катализатора FeCrAl, термообработанного на воздухе, в бескислородном пиролизе, а также при CH₄/(H₂)O₂ = 1/0, при CH₄/H₂ = 1/1 и CH₄/O₂ = 9/1. Условия: концентрация метана 15 %, скорость потока 80 мл/мин, диаметр проволоки 1 мм, диаметр спирали 7 мм. Газ-разбавитель – азот.

Из рисунка видно, что процесс пиролиза метана в условиях бескислородного и окислительного пиролиза протекает в двух температурных зонах: в низкотемпературной, с преимущественным образованием этана и этилена (селективности проходят через максимум), и в высокотемпературной зоне с возрастанием селективности по ацетилену с ростом температуры. В условиях водородного пиролиза метана этилен начинает образовываться при температуре 1050 °С, а ацетилен только при температуре 1200 °С. До температуры 1000 °С образование этана и этилена не отмечено.

На основании полученных данных можно предположить, что, как и в процессе конденсации метана, в области 600-950 °С активными центрами являются ион-радикалы O^- , существующие на поверхности корунда и гематита на окисленном фехрале. Они являются дегидрирующими агентами и в указанном интервале температур участвуют в реакциях отрыва водорода с образованием метильных радикалов, которые частично десорбируют в газовую фазу. Кислород, при наличии его в реакционной смеси, реокисляет поверхность катализатора, регенерируя активные кислородные центры. Одновременно в данной температурной зоне происходит восстановление центров MeO_x (в случае фехраля идет восстановление гематита до металлического железа). В условиях окислительного и бескислородного пиролиза метана активное разложение метана на углерод (с образованием углеродных волокон, нитей и нанотрубок), водород и карбиды металлов на полученных металлических центрах катализатора начинается при достижении переходной температуры 900 °С. При этом и водород, и кислород при их наличии в газовой смеси задерживают образование карбидов железа на поверхности фехраля. В области высокотемпературного пиролиза наиболее стабильным продуктом в этой области является ацетилен, потому в газовой вазе происходит быстрое дегидрирование этана до этилена, а затем и до C_2H_2 и, как следствие, снижение селективности по этану и этилену.

В присутствии водорода образование ацетилена смещается в более высокотемпературную область в соответствии с термодинамикой. Так, максимальная селективность по ацетилену 47 % была получена только при температуре спирали 1500 °С при конверсии метана 42 %. В условиях бескислородного и окислительного пиролиза селективность по ацетилену составляет 45 % и 25 % при температурах 1280 °С при конверсии метана 43 и 45,5 %, соответственно.

При наличии водорода в смеси восстановление центров O^- начинается сразу по достижении катализатором температуры 600 °С, а также начинается и разложение метана до углерода на восстановленных металлических центрах. Однако, необходимо отметить, что в условиях водородного пиролиза спираль работала значительно дольше, чем в условиях окислительного, что говорит о значительном замедлении разрушения фехральной спирали за счет обратной реакции метанирования углеродных отложений на поверхности фехраля.

Литература

1. В.С. Арутюнов, О. В. Крылов, Успехи химии 2005, 12, 1216.
2. R. Quiceno, J. Perez-Ramirez, J. Warnatz, O. Deutschmann, Applied Catalysis A: General, 2006, 303, 166
3. С.С. Сигаева, Лихолобов В.А., Цырульников П.Г., Кинетика и катализ, 2013, 1, 1.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО НОСИТЕЛЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ Pd/СИБУНИТ И Pd-Ga/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРОВ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Смирнова Н.С.^а, Шляпин Д.А.^а, Аношкина Е.А.^а, Суровикин Ю.В.^а,
Шитова Н.Б.^а, Кочубей Д.И.^б, Цырульников П.Г.^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки и углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск, 644040, ул.

Нефтезаводская, 54

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 5

Этилен является ценным химическим сырьем для органического синтеза. Перспективным путем его получения является жидкофазное гидрирование ацетиленов, который, в свою очередь, можно получить окислительным пиролизом метана – основного компонента природного и попутных нефтяных газов. Известна экспериментальная технология фирмы Synfuels Int. Inc., включающая стадии окислительного пиролиза природного газа, абсорбции ацетиленов растворителем, селективного гидрирования ацетиленов до этиленов в жидкой фазе и олигомеризации последнего с получением компонентов моторных топлив [1].

В качестве катализаторов процесса жидкофазного гидрирования ацетиленов используют нанесенный палладий, модифицированный Ga и In [2]. Эффект модифицирования определяется, в частности, взаимодействием нанесенных компонентов с носителем. Фазовый состав и текстура носителя влияют на дисперсность, электронное состояние нанесенных компонентов, а также на вероятность их контакта на его поверхности, что определяет каталитические характеристики получаемых образцов.

Целью данной работы являлось исследование влияния пористой структуры (в частности, удельной поверхности) углеродного носителя Сибунита на состояние активного компонента и каталитические характеристики Pd-Сибунит и Pd-Ga/Сибунит катализаторов жидкофазного гидрирования ацетиленов.

В качестве носителей в данной работе были использованы Сибуниты с удельной поверхностью 86, 246 и 844 м²/г. Результаты спектроскопии КР для данных носителей показывают, что Сибунит с удельной поверхностью 86 м²/г содержит наибольшее количество аморфного углерода и обладает наиболее дефектной структурой по сравнению с образцами, обладающими большей удельной поверхностью. Дефектность образцов с более высокой S_{БЭТ} примерно одинакова.

Таблица 1. Каталитические свойства Pd/Сибунит и Pd-Ga/Сибунит (Т реакции 55 °С, m кат = 10 мг, V растворителя (N-метилпирролидон) = 8 мл, состав газовой смеси: 4 об.% C₂H₂, 90 об.% H₂, 6 об.% He (баланс до 100 %).

S _{БЭТ} Сибунита, м ² /г	0.5%Pd/Сибунит				0.5%Pd-0.16%Ga/Сибунит			
	X _{C₂H₂} , %	S _{C₂H₆} , %	S _{C₂H₄} , %	S _{C_{≥4}} , %	X _{C₂H₂} , %	S _{C₂H₆} , %	S _{C₂H₄} , %	S _{C_{≥4}} , %
86	11	0	7	93	19	0	26	74
246	32	0	47	53	37	3	46	51
844	49	0	53	47	49	0	52	48

Образцы, содержащие 0.5% масс. Pd на Сибуните, синтезировали пропиткой носителя водным раствором Pd(NO₃)₂ заданной концентрации. В случае модифицированных галлием катализаторов (0.5% масс. Pd и 0.16% масс. Ga на Сибуните) пропитку носителя

проводили совместным водным раствором нитратов палладия и галлия. После упаривания раствора в присутствии Сибунита (фракция 0.09-0.07 мм) образец сушили при 120 °С в течение 2 ч, затем восстанавливали в токе H₂ (60 мл/мин) при 500 °С 3 ч. Синтезированная серия образцов была испытана в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена (табл. 1).

Согласно табл.1, степень превращения ацетилена и селективность по этилену возрастает с увеличением удельной поверхности носителей. Также степень превращения и селективность меняется при модифицировании катализатора галлием. Наибольший модифицирующий эффект от введения галлия наблюдается для образца, нанесенного на Сибунит с наименьшей удельной поверхностью (86 м²/г). Добавление галлия (в тех же количествах) в катализатор Pd/Сибунит (S_{БЭТ} = 844 м²/г) не приводило к заметным изменениям его активности и селективности.

Для установления возможного взаимодействия палладия и галлия на исследуемых носителях катализаторы 1%Pd-0,32%Ga/Сибунит были исследованы методом EXAFS. Согласно данным моделирования спектра EXAFS К-края поглощения палладия, в случае катализаторов 1%Pd-0.32%Ga/Сибунит на Сибунитах с S_{уд} = 86 м²/г и 246 м²/г активный компонент присутствует в виде металлического палладия (расстояние Pd-Pd 2.73 Å) и совместной фазы с галлием (расстояние Pd-Ga 2.55 Å). В случае катализатора Pd-Ga/Сибунит, нанесенного на Сибунит с удельной поверхностью 844 м²/г, активный компонент находится только в виде металлического палладия. Наличие двух сфер Pd-С, моделируемых расстояниями 2.00 и 2.56 Å, свидетельствует о том, что часть Pd в катализаторе присутствует в виде отдельных атомов, стабилизированных на боковых гранях графитовых пакетов. Совместной Pd-Ga фазы не обнаружено.

Ранее нами показано [3], что образование биметаллической Pd-Ga фазы приводит к увеличению активности и селективности катализатора в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена. При этом величина модифицирующего эффекта от введения Ga связана с концентрацией введенного галлия. С использованием спектров EXAFS GaK показано, что галлий взаимодействует как с палладием, так и с Сибунитом. Чем больше удельная поверхность Сибунита, тем большая часть введенного галлия взаимодействует с носителем. Как следствие, на носителе с большей удельной поверхностью вероятность контакта компонентов между собой незначительна, вследствие чего модифицирующий эффект от введения галлия отсутствует.

Авторы благодарят к.ф.-м.н., н.с. В. Е. Кана за предоставление результатов исследования носителей методом спектроскопии КР и инж. Г. Г. Савельеву за данные по текстурным характеристикам Сибунитов.

Работа проводилась при поддержке МБНФ им. К.И. Замараева «Краткосрочные научные стажировки в ведущих научных центрах России и за рубежом» (2013 г.).

Физико-химические исследования частично выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск). EXAFS-спектры К-краев поглощения палладия снимали на станции EXAFS-спектроскопии Сибирского центра СИ (ИЯФ СО РАН).

Литература

1. M. Johnson, E. Peterson, S. Gattis. U.S. Patent № 20070021638 A1, 2007.
2. M. Johnson, E. Peterson, S. Gattis. U.S. Patent № US2011/0217781A1, 2011.
3. N. S. Smirnova, O. O. Mironenko, E. A. Anoshkina, D. A. Shlyapin, O. V. Protasova, M. V. Trenikhin, P. G. Tsyruľnikov. Book of abstracts of 5th International Symposium on Carbon for Catalysis Carbocat-V. Bressanone/Brixen, Italy, 2012.

НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ СТРУКТУРЫ ШПИНЕЛИ ДЛЯ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В СИНТЕЗ-ГАЗ

Смаль Е. А.^{а,б}, Мезенцева Н. В.^{а,б}, Кригер Т. А.^а, Рогов В. А.^{а,б}, Симонов М. Н.^а,
Ларина Т. В.^а, Садыков В. А.^{а,б}

^аИнститут катализа им. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090

^бНовосибирский национальный исследовательский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

Трансформация биотоплив (продуктов пиролиза биомассы, биоэтанола и др.) в синтез-газ в настоящее время рассматривается как одно из основных направлений развития энергетики на основе возобновляемых источников без выброса дополнительного количества CO₂ в атмосферу. Наиболее эффективным процессом получения синтез-газа из биотоплива является его паровая конверсия. [1] Основной проблемой катализаторов паровой конверсии является их быстрое зауглероживание и, как следствие, дезактивация. Большая устойчивость к зауглероживанию и высокая активность катализаторов обеспечивается при стабилизации частиц нанесенного металла на поверхности оксидов с высокой кислородной подвижностью. [2]

В данной работе представлены результаты исследования активности катализаторов на основе структуры шпинели (Mn,Cr)₃O₄ в реакции паровой конверсии этанола (ПКЭ) – одного из компонентов биотоплив.

Смешанные оксиды состава Mn_xCr_{3-x}O₄ (x=0,3-2,7) были приготовлены по методу Пекини [3] и прокалены в течение 2 часов при 500°C. Ni и/или Ru в количестве 2 вес.% наносили пропиткой по влагеёмкости из водных растворов солей металлов, после чего образцы сушили и прокаливали на воздухе в течение 1 часа при 500°C, часть образцов дополнительно прокаливали 1 час при 900°C.

Структурные и поверхностные характеристики образцов были исследованы комплексом физико-химических методов – определение удельной поверхности, РФА, ЭСДО, ПЭМ. Реакционная способность катализаторов исследована с помощью температурно-программированного восстановления водородом (ТПВ H₂) и этанолом. Каталитическая активность исследовалась в реакции ПКЭ в разбавленных (0,5% C₂H₅OH и 2% H₂O, времена контакта 18 и 54 мс) и концентрированных (10% C₂H₅OH и 40% H₂O, время контакта 0,07 с) смесях.

Все исследованные образцы не являются однофазными. В смешанных оксидах с высоким содержанием хрома (x = 0,3 - 1) присутствуют фазы кубической шпинели MnCr₂O₄ и гексагонального Cr₂O₃. Образцы с x = 2 - 2,7 содержат в своём составе тетрагональный Mn₃O₄ и кубический Mn₂O₃. Нанесённый на оксиды Ru присутствует в виде RuO₂. На дифрактограммах образцов с нанесённым никелем пиков, соответствующих NiO или металлическому никелю, не обнаружено.

Согласно данным ТПВ H₂, для образцов с нанесёнными Ru и/или Ni восстановление начинается в области более низких температур, и основной пик восстановления имеет максимум при 280°C, в то время как для образцов без нанесённых металлов основной пик восстановления находится в области 400°C. Индивидуальных пиков, соответствующих восстановлению оксидных форм рутения, на образцах не обнаружено, что свидетельствует о сильном взаимодействии между нанесённым металлом и оксидным носителем.

Все исследованные катализаторы продемонстрировали достаточно хорошую активность в реакции ПКЭ в разбавленных смесях. Образец 2Ru+2Ni/MnCr₂O₄ показал высокую активность в реакции ПКЭ. В разбавленной смеси при времени контакта 54 мс выделение водорода начиналось при 300°C и достигало максимального значения - 2,5% - при 600°C. При тестировании катализатора в концентрированной смеси (10% C₂H₅OH)

выход водорода составлял 33% при 700°C, а конверсия этанола достигала 100% уже при 600 °С. Никаких побочных продуктов кроме метана, концентрация которого при увеличении температуры уменьшается, в процессе испытания катализаторов в концентрированных смесях не обнаружено.

Для определения степени зауглероживания, катализаторы после реакции были исследованы методом температурно-программированного окисления и ПЭМ. Согласно полученным данным, на поверхности катализаторов появляются частицы металлического никеля и рутения размером до 5 нм, находящиеся в состоянии сильного взаимодействия с оксидным носителем, в то же время углеродных отложений на катализаторах не обнаружено.

Таким образом, катализаторы на основе структуры шпинели $Mn_xCr_{3-x}O_4$ с нанесенными металлами (Ru, Ni) демонстрируют высокую активность и стабильность к зауглероживанию в реакции паровой конверсии этанола в синтез-газ и водород при пониженных температурах. Эти результаты превосходят полученные ранее для оксидных катализаторов на основе со структур перовскита и флюорита, исследованных в реакции ПКЭ в аналогичных условиях. [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов “BIOGO” 7 Рамочной Европейской программы, РФФИ–CNRS 12-03-93115-ИЦНИЛ_а, Интеграционный проект V.40.8 СО РАН – НАН Беларуси.

Литература:

1. J. N. Armor, Review: The Multiple Roles for Catalysis in the Production of Hydrogen. *Appl. Catal.*, A 1999, 176, 159-176.
2. V. Sadykov, N. Mezentseva, G. Alikina, R. Bunina, V. Rogov, T. Krieger, S. Belochapkin, J. Ross, Composite catalytic materials for steam reforming of methane and oxygenates: Combinatorial synthesis, characterization and performance, *Catal. Today* 145 (2009) 127–137.
3. Patent 3 330 697 U.S. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / Pechini, M.P., – 08.1963, patented 11.07.1967.
4. V. A. Sadykov, S. N. Pavlova, G. M. Alikina, N. N. Sazonova, N. V. Mezentseva, M. V. Arapova, V. A. Rogov, T. A. Krieger, A. V. Ishchenko, R. V. Gulyaev, A. V. Zadesenets, A.-C. Roger, C. E. Chan –Thaw, O.L. Smorygo, Perovskite-based catalysts for transformation of natural gas and oxygenates into syngas, Chapter 1 in a Book “Perovskite: Crystallography, Chemistry and Catalytic Performance”, Nova Science Publishers, Inc, New York, 2013, pp. 1-68, ISBN: 978-1-62417-800-9.

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ОДНОСТАДИЙНОГО СИНТЕЗА ПРОПИЛЕНА ИЗ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ $PdO-Re_2O_7/SO_4^{2-}-ZrO_2$

Л.Ф. Сайфулина¹, Е.А. Булучевский^{1,2}, А.В. Лавренов¹

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

По данным исследований отечественных и зарубежных аналитических компаний на нефтехимическом рынке наблюдается устойчивое увеличение спроса на легкие олефины (этилен, пропилен) как ценное сырье для органического синтеза, производства полимеров.

Использование традиционных процессов получения легких олефинов (глубокий каталитический крекинг, пиролиз тяжелых нефтяных остатков) не позволяет в полной мере удовлетворить растущий спрос нефтехимического рынка. Решением данной проблемы является использование современных процессов получения легких олефинов из более дешевого и доступного сырья. На сегодняшний день известны разработки ведущих исследовательских компаний («UOP», «Sinoprec») по использованию природного газа или метанола с целью получения в качестве целевых продуктов смеси этилена с пропиленом, либо для целевого синтеза пропилена по технологиям «Methanol to Olefins» и «Methanol to Propylene», соответственно. Также известна многостадийная технология «Olefins Conversion Technology» (ABB Lummus Global), позволяющая получить пропилен из этиленсодержащего сырья. Одностадийное получение пропилена из этилена может позволить упростить технологическую схему процесса и существенно снизить капитальные и эксплуатационные затраты. В этом случае катализатор должен представлять собой полифункциональную систему, обладающую функциями димеризации, изомеризации и метатезиса алкенов. На сегодняшний день лабораторные исследования таких полифункциональных систем ведутся достаточно широко [1,2].

Ранее [3] нами было установлено, что Pd, Re-содержащий катализатор на основе сульфатированного диоксида циркония обладает высокой каталитической активностью в превращении этилена в пропилен с выходом целевого продукта до 40 мас.%. В рамках данной работы проведен термодинамический анализ процесса получения пропилена из этилена в интервале температур 40-80°C, разработано математическое описание процесса и исследована его кинетика.

При синтезе катализаторов носитель последовательно пропитывали водными растворами H_2PdCl_4 и $HReO_4$ в расчете на полное заполнение пор с последующим высушиванием при 120°C и прокаливанием при 500°C в течение 2 ч. Содержание оксидов палладия и рения в готовых образцах катализаторов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе AA-6300 «Shimadzu». Изучение кинетики процесса одностадийного синтеза пропилена из этилена проводили в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при температурах 40, 60 и 80°C, атмосферном давлении, массовых скоростях подачи этилена 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0 ч⁻¹. Образец катализатора загружали в реактор в виде фракции с размером частиц 0.2-0.5 мм в заданных количествах и перед началом испытаний активировали в потоке сухого воздуха при 500°C в течение 1 ч. В качестве сырья использовали этилен (99,9 мас. %).

С учетом термодинамических особенностей превращения этилена в пропилен в технологически одностадийном процессе предложена его кинетическая модель, для построения которой были выделены направления превращений участвующих в процессе компонентов и осуществлен расчет констант равновесия при 300 и 500 К для реакций изомеризации и метатезиса, протекающих в данной системе. При разработке математического описания процесса превращения этилена в пропилен было сделано допущение, что его лимитирующей стадией является олигомеризация этилена, а на стадиях изомеризации и метатезиса достигается равновесие. В соответствии с данной схемой, уравнения материального баланса для реактора идеального вытеснения были записаны как

$$\begin{aligned} \frac{dA}{d\tau} &= -2k_1 A - k_6 AC - k_8 AD + (k_7 + k_9) E^2 \\ \frac{dB}{d\tau} &= k_1 A - k_2 B + k_3 C \\ \frac{dC}{d\tau} &= k_2 B - k_3 C - k_4 C + k_5 D - k_6 AC + k_7 E^2 \end{aligned} \quad (1)$$

$$\frac{dD}{d\tau} = k_4 C - k_5 D - k_8 AD + k_9 E^2$$

$$\frac{dE}{d\tau} = 2(k_6 AC + k_8 AD - (k_7 + k_9)E^2),$$

где А, В, С, D и E – концентрации этилена, бутена-1, транс- и цис-бутена 2 и пропилена соответственно, τ – время контакта. При этом константы скоростей прямых и обратных реакций на стадиях изомеризации и метатезиса связаны между собой через соответствующие константы равновесия: $K_1 = k_2/k_3$, $K_2 = k_4/k_5$, $K_3 = k_6/k_7$, $K_4 = k_8/k_9$. Расчетная зависимость выхода пропилена Y, мас.% от степени превращения этилена X_{C_2} , % была получена при решении системы уравнений (1) в предположении, что процесс лимитируется образованием бутенов, а равновесие реакций позиционной изомеризации и метатезиса достигается мгновенно. Для этого были заданы следующие значения констант скоростей: $k_1 = 0.1$; $k_2 = k_4 = k_6 = k_8 = 10$. Максимально возможный выход пропилена на поданный этилен в данных условиях составляет 58 мас.% и достигается при степени превращения этилена около 80 %, что соответствует массовому соотношению этилен/бутены в реакционной смеси равному 1. Аналогичные расчеты, проведенные для других значений температуры процесса в интервале 40-80°C показали, что изменение температуры оказывает слабое влияние на выход пропилена, несмотря на то, что константы равновесия изомеризации K_1 и K_2 существенно меняются при повышении температуры. Такой характер зависимости $Y = f(T)$ очевидно связан с тем, что снижение степени превращения бутена-1 с ростом температуры компенсируется увеличением выхода цис-бутена-2, этенолиз которого протекает более полно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-03-12258 офи_м).

Литература:

1. Лавренов А.В., Михайлова М.С., Булучевский Е.А. Патент РФ 2427421, 2011.
2. Булучевский Е.А., Михайлова М.С., Лавренов А.В. // ХИУР, №1, 2013. С. 55-59.
3. Сайфулина Л.Ф., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. // Материалы 6-й Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Технологии и оборудование химической, биотехнологической и пищевой промышленности», 22-24 мая, 2013 г, г. Бийск.

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ОКТАНА НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТАХ

Канашевич Д.А., Величкина Л.М., Восмерилов А.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти и
Сибирского отделения Российской академии наук
634021, Россия, Томск, проспект Академический, 4,
E-mail: dmps@ipc.tsc.ru

Введение в Российской Федерации требований технического регламента к моторным топливам обязывает их производителей ограничивать содержание ароматических углеводородов в бензинах, что приводит к снижению потребности в риформатах, и диктует необходимость получения алканов изостроения. Поэтому для увеличения выпуска высокооктановых бензинов необходимо наращивать производство изопарафиновых компонентов.

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей превращения н-октана в изоалканы на цеолите семейства пентасил и его модифицированных различными способами никелем форм.

Высококремнеземный цеолит (ВКЦ) с силикатным модулем 40 получали методом гидротермального синтеза. Модифицирование ВКЦ никелем проводили методами ионного обмена (ИО) и пропитки (проп), а также сухого механического смешения (СС) с нитратом никеля и наноразмерным порошком (НРП) никеля, полученным газофазным способом, из расчета содержания оксида никеля в цеолитах 0,5 и 1,0 % мас.

Степень кристалличности синтезированного цеолита и его принадлежность к семейству пентасил определяли методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Кислотные свойства Ni-содержащих цеолитных катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака.

Каталитическую активность образцов изучали в модельной реакции конверсии н-октана в интервале температур 280-360 °С, при объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹ и атмосферном давлении. Состав продуктов превращения н-октана определяли методом газовой хроматографии.

Исследования кислотных свойств образцов показали, что модифицирование различными способами цеолита никелем во всех случаях приводит к незначительному снижению силы его кислотных центров и к существенному уменьшению их концентрации, что, по-видимому, связано с частичным экранированием катионами Ni²⁺ решеточных атомов алюминия цеолита, ответственных за образование кислотных центров.

Модифицирование цеолита никелем приводит, в зависимости от концентрации и способа его введения, как к повышению, так и снижению активности катализатора в процессе конверсии н-октана (рис. 1). Так, при температуре 280 °С максимальную активность проявляет катализатор с добавкой 1,0 % никеля, полученный сухим смешением цеолита с нитратом никеля. Наименьшую активность при этой температуре процесса проявляет цеолит, содержащий 0,5 % наноразмерного порошка никеля (конверсия – 30,6 %). В то же время, с увеличением температуры реакции активность катализатора, содержащего 0,5 % НРП Ni, резко возрастает и в области температур 300-340 °С он уже не уступает или даже превосходит другие исследуемые катализаторы, а по сравнению с немодифицированным цеолитом конверсия н-октана на данном катализаторе увеличилась на 4-8 %.

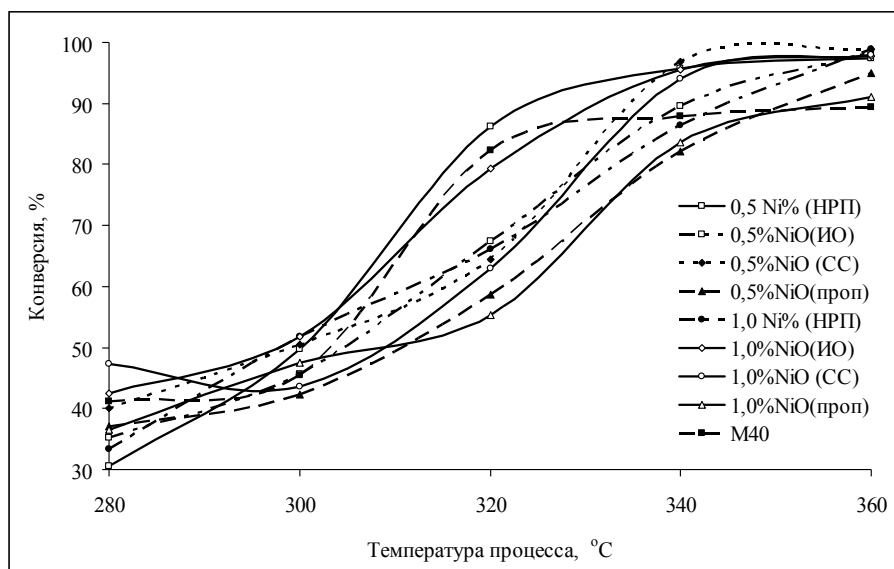


Рис. 1. Зависимость конверсии н-октана на Ni-содержащем цеолите от температуры процесса.

Максимальная селективность образования изоалканов наблюдается при температуре 280 °С (36,7 %) для образца ВКЦ, содержащего 0,5 % НРП никеля, и при 320 °С (37,5 %) для цеолита, содержащего 1,0 % НРП никеля (рис. 2).

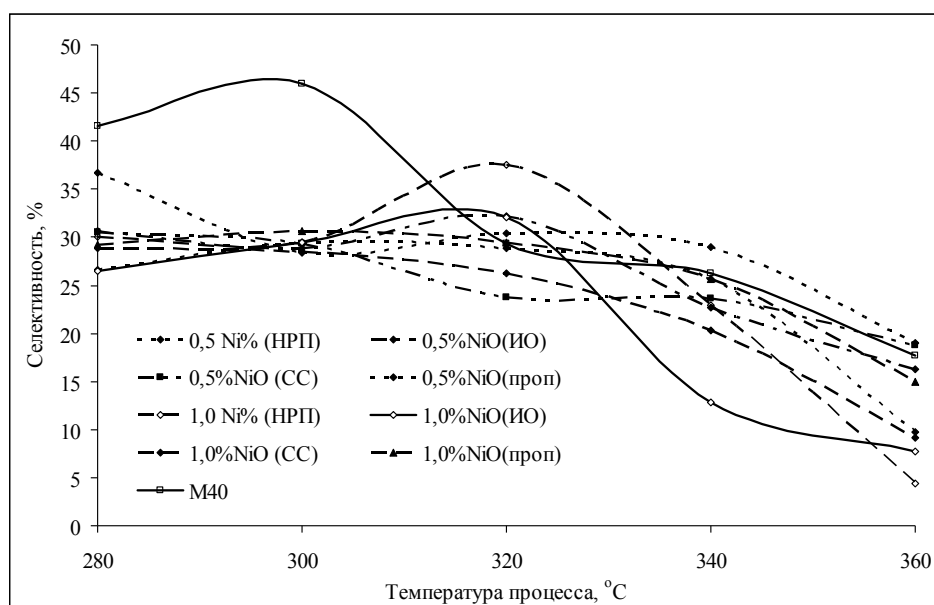


Рис. 2. Зависимость селективности образования изоалканов на Ni-содержащем цеолите от температуры процесса.

Таким образом, при модифицировании цеолита никелем происходит снижение силы и концентрации его кислотных центров. Наибольшей изомеризирующей активностью в процессе превращения н-октана обладает цеолит с добавкой 0,5 % НРП никеля, а наибольшее количество изоалканов образуется при температуре реакции 320-340 °С и объемной скорости подачи сырья 2 ч⁻¹.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАКРЕПЛЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ Pt(IV), Pt(II), Pt(0) НА АЛЮМИНОВЫХ СЛОИСТЫХ ГИДРОКСИДАХ

Л.Н. Степанова^а, О.Б. Бельская^{а,б}, Н.Н. Леонтьева^а, Т.И. Гуляева^а, В.А. Лихолобов^{а,б}

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки и углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Нефтезаводская, 54, 644040, Омск

^бОмский государственный технический университет, пр. Мира, 11, 644050, Омск

^вФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, Нефтезаводская, 54, 644040, Омск

Платина, нанесённая на смешанные оксиды, Pt/MgAlO_x, где в качестве предшественника носителя используются слоистые двойные гидроксиды (СДГ), интенсивно изучается как перспективная система для получения катализаторов дегидрирования лёгких алканов. Но, несмотря на большое количество работ, посвященных платиновым катализаторам на основе СДГ, основное внимание в них уделяется изучению свойств готового катализатора и не затрагиваются вопросы, связанные с исследованием взаимодействия металлокомплексного предшественника с данным носителем. Знание механизма взаимодействия предшественника активного компонента с носителем позволит целенаправленно регулировать свойства катализаторов некислотного типа, полученных на основе СДГ.

Целью настоящей работы было исследование закрепления комплексов платины различного состава и геометрии ([PtCl₆]²⁻, [PtCl₄]²⁻, [Pt₃(CO)₆]_n²⁻) на MgAl-СДГ (Mg/Al = 2, 3, 4), а также изучение формирования платиновых центров и свойств катализаторов Pt/MgAlO_x.

MgAl-СДГ-CO₃ (с карбонатными противоионами) с соотношением Mg/Al = 2, 3 и 4 синтезировали методом соосаждения. «Активированную» форму СДГ (СДГ-ОН, содержащие гидроксильные противоионы в межслоевом пространстве) получали при прокаливании исходного СДГ-CO₃ при 600 °С и регидратировании в дистиллированной воде. Комплексы [PtCl₄]²⁻ получали восстановлением [PtCl₆]²⁻ гидразинхлоридом. Карбонильные комплексы платины (ККП) [Pt₃(CO)₆]_n²⁻ синтезировали путём пропускания СО через раствор H₂[PtCl₆]. Полученный осадок ККП тёмно-вишнёвого цвета растворяли в ацетоне с получением раствора оливково-зелёного цвета. Хлоридные комплексы Pt(IV) и Pt(II) наносили на СДГ-ОН адсорбцией из избытка раствора. ККП адсорбировали на смешанных оксидах MgAlO_x. Состав закреплённых комплексов изучали методами ЭСДО и ВМУ ЯМР ¹⁹⁵Pt. Изменение структуры носителя после сорбции комплексов исследовали методом РФА. Размер и морфологию частиц, образующихся после окислительной термической обработки систем с нанесёнными комплексами платины, исследовали методом ПЭМ. Дисперсность нанесённой платины определяли методом хемосорбции водорода. Каталитическую активность образцов оценивали в реакции дегидрирования пропана при следующих условиях: проточный реактор с неподвижным слоем катализатора (загрузка = 0, 50 г), T = 550 °С, давление атмосферное, мольное соотношение H₂/C₃H₈ = 0,25, массовая скорость подачи реагента 8 г/(г_{кат}•час). Условия предобработки катализаторов перед реакцией включали прокалку в воздухе при 550 °С и восстановление в токе водорода при 550 °С. Длительность каждого эксперимента составляла 5 часов. Составы продуктов анализировали в режиме «on line» хроматографическим методом.

Рентгенофазовый анализ хлоридных комплексов Pt(IV) и Pt(II), нанесённых на СДГ-ОН, показал, что закрепление даже большого количества комплексов (более 15% Pt) не приводит к разрушению слоистой структуры носителей. Встраивание комплексов в межплоскостное пространство СДГ подтверждается увеличением межплоскостных расстояний d₀₀₃ и d₀₀₆, а также параметров решётки c. При увеличении количества адсорбированных комплексов [PtCl₄]²⁻ наблюдается явление инверсии интенсивностей базальных рефлексов 003 и 006 на дифрактограмме. Подобное явление в литературе

объясняется увеличением электронной плотности в центре межслоевого пространства при встраивании в него ионов тяжелых металлов. При сорбции даже значительного количества комплексов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ инверсия интенсивностей пиков не является столь выраженной.

В электронном спектре систем $\text{MgAl}-[\text{PtCl}_6]$ вне зависимости от соотношения Mg/Al наблюдаются полосы поглощения, характерные для негидролизованной формы комплекса $[\text{PtCl}_6]$: 21 000, 27 000 и 38 000 см^{-1} . В спектрах ЯМР ^{195}Pt образцов $\text{MgAl}-[\text{PtCl}_6]$ наблюдается один сигнал с химическим сдвигом около 70 м.д. Таким образом, данный метод также подтверждает тот факт, что закрепление комплексов на $\text{MgAl}-\text{OH}$ осуществляется в виде хлоридных негидролизованных форм, а соотношение Mg/Al в составе носителя заметно не влияет на их химический состав. При этом комплексы удерживаются посредством электростатического взаимодействия с поверхностью (формирование внешнесферных комплексов) и не происходит искажения симметрии металлокомплексных полиэдров.

Для комплексов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, нанесённых на СДГ с $\text{Mg}/\text{Al} = 2$ и 3 в ЭСДО наблюдаются полосы поглощения при 42 000, 30 800 и 24 700 см^{-1} , свидетельствующие о наличии комплексов состава $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ на поверхности носителя. При сорбции хлоридных комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ на СДГ-ОН с $\text{Mg}/\text{Al} = 4$ происходит дальнейший гидролиз комплексов вплоть до образования гидроксидов платины на поверхности СДГ. В ЯМР спектре ^{195}Pt комплексов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, адсорбированных на СДГ- $\text{MgAl}-\text{OH}$, отсутствовали сигналы. Т.о. сорбция хлоридных комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ на поверхности СДГ-ОН отличается от сорбции $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, и, по-видимому, сопровождается координацией комплексов с гидроксильными группами СДГ-ОН.

Сорбцию ККП проводили из ацетоновых и водно-ацетоновых (5 об.% воды) растворов. Применение водно-ацетоновых растворов комплексов позволяет закреплять платину в межслоевом пространстве в процессе восстановления слоистой структуры при гидратации алюмомагниевого оксида. В случае сорбции из ацетоновых растворов слоистая структура не восстанавливается, и закрепление платины происходит непосредственно на поверхности двойного смешанного оксида.

При закреплении ККП на MgAlO_x из ацетоновых растворов происходит уменьшение размера комплекса в два раза при контакте с основной поверхностью носителя вне зависимости от соотношения Mg/Al .

Для катализаторов, полученных закреплением хлоридных комплексов $\text{Pt}(\text{II})$ и $\text{Pt}(\text{IV})$ на СДГ-ОН, с увеличением соотношения Mg/Al наблюдается уменьшение дисперсности платины и, соответственно, стабильности и активности в реакции дегидрирования пропана. Из образцов, полученных из хлоридных комплексов $\text{Pt}(\text{IV})$ и $\text{Pt}(\text{II})$, наибольшую активность продемонстрировали катализаторы, приготовленные с использованием $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в качестве предшественников активного компонента. Активность катализаторов, полученных сорбцией карбонильных комплексов платины на поверхности смешанных оксидов, меняется слабо с изменением соотношения Mg/Al . Наибольшей активностью и стабильностью обладают катализаторы, приготовленные из карбонильных комплексов платины.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ОКСИДА МЕДИ(II) И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО

Свиницкий Д.А.^{а,б}, Кардаш Т.Ю.^{а,б}, Стадниченко А.И.^{а,б}, Чупахин А.П.^а,
Славинская Е.М.^б, Стонк ус О.А.^б, Боронин А.И.^{а,б}

^aНовосибирский государственный университет, Россия, Новосибирск, ул. Пирогова 2, 630090

^bИнститут катализа им. Г.К. Борескова, Россия, Новосибирск, пр. Лаврентьева 5, 630090

Каталитическое окисление монооксида углерода является не только актуальной экологической проблемой, но и широко используется исследователями как модельная реакция для тестирования разнообразных каталитических систем. Окисление чистого СО или в смеси с избытком водорода применяют для моделирования процессов полного или парциального окисления, соответственно. Высокой каталитической активностью в реакции окисления СО характеризуются катализаторы на основе благородных металлов. Однако их высокая стоимость стимулирует изучение более дешевых катализаторов, активными компонентами которых являются переходные металлы, такие как Co, Ni, Cu. В частности, хорошо известно, что наночастицы CuO способны эффективно окислять СО при температурах близких к комнатной [1], в то время как массивный оксид меди(II) взаимодействует с СО только при температурах выше 150°C [2]. Проявление размерного эффекта для частиц окисленной меди является чрезвычайно важным для гетерогенного катализа явлением и требует детального изучения. Одним из возможных подходов для варьирования размеров оксидных частиц является их прокаливание на воздухе при различных температурах.

В данной работе проведено физико-химическое исследование порошков оксида меди(II), полученных прокаливанием наночастиц CuO при температурах от 250 до 850°C, для понимания природы их каталитической активности в реакции низкотемпературного окисления СО. Исходный дисперсный оксид меди(II) был приготовлен осаждением в щелочных условиях и состоял из частиц пластинчатой формы с длиной от 30 до 150 нм и шириной от 20 до 50 нм. Такой образец характеризовался величиной удельной поверхности равной ~80 м²/гр и размером ОКР ~15 нм. По мере роста температуры прокаливания удельная поверхность оксида меди(II) уменьшалась вплоть до значения ~0.5 м²/гр при 850°C, в то время как размер ОКР частиц CuO возрастал до ~90 нм. Укрупнение частиц CuO при высокотемпературном прокаливании подтверждалось также с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

При изучении каталитических свойств в реакции окисления СО было показано, что активность порошков CuO ухудшается по мере роста температуры их прокаливания. Значение удельной каталитической активности (УКА) при 80°C для исходных наночастиц оказалось в ~10-20 раз выше, чем для массивных образцов, прокаленных при T>650°C. Высокотемпературная обработка также приводила к увеличению значения энергии активации реакции окисления СО от ~60 до ~85 кДж/моль.

Анализ полученной серии образцов с помощью метода рентгенографии показал, что прогрев исходных наночастиц CuO на воздухе вплоть до 850°C не приводил к изменению их исходного фазового состава. Однако при этом происходило существенное уменьшение количества микронапряжений в решетке оксида меди(II), а также уменьшение объема элементарной ячейки CuO.

С помощью метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были изучены зарядовые состояния кислорода и меди на поверхности оксидов меди(II) различной дисперсности. На поверхности всех образцов медь была обнаружена только в двухвалентном состоянии. Анализ фотоэлектронных спектров O1s для исходных наночастиц выявил присутствие помимо кислорода решетки CuO с E_{св}(O1s)~529.5 эВ слабосвязанного состояния с E_{св}(O1s)~531 эВ, не обнаруженного на поверхности отожженных массивных частиц. Более того, поверхность наночастиц характеризовалась дефицитом 10-15% стехиометричного относительно CuO кислорода, что подтверждало высокую дефектность наночастиц и хорошо согласовывалось с данными рентгенографии об искажении их кристаллической структуры. Стабилизация слабосвязанного кислорода на поверхности наночастиц, вероятно, связана с их развитой дефектной структурой.

В соответствии с данными температурно-программируемой реакции (ТПР) восстановление наночастиц в потоке СО протекало при значительно более низких температурах (~165°C), чем для массивных образцов (>300°C). Таким образом, кислород в составе наночастиц является одновременно более реакционно-способным и более подвижным, чем кислород решетки массивного CuO. Взаимодействие наночастиц CuO с СО было дополнительно изучено в камере фотоэлектронного спектрометра VG ESCALAB HP в режиме *in situ*. Показано, что на начальных этапах восстановления на поверхности наночастиц формируется метастабильный оксид со стехиометрией близкой к Cu₄O₃, устойчивый в реакционных условиях СО+O₂ вплоть до 250°C. Отметим, что структура оксида Cu₄O₃ включает два неэквивалентных типа кислорода, которые могут соответствовать обнаруженным на поверхности наночастиц CuO состояниям, включая слабосвязанный кислород.

Структуры Cu₄O₃ могут быть активными центрами поверхности наночастиц CuO для низкотемпературного окисления СО в силу одновременного присутствия кислородных вакансий и низковалентных центров Cu¹⁺, облегчающих адсорбцию O₂ и СО, соответственно. Высокая дефектность наночастиц CuO должна способствовать формированию метастабильного оксида Cu₄O₃ на их поверхности.

Высокотемпературное прокаливание наноразмерного CuO сопровождается значительным укрупнением частиц оксида меди(II) и приводит к потере низкотемпературной активности. Это, во-первых, может быть связано с тем, что высокотемпературный отжиг приводит к выходу на поверхность наиболее термодинамически устойчивых кристаллографических плоскостей, которые могут не способствовать стабилизации структур типа Cu₄O₃. Во-вторых, подвижность кислорода массивных частиц CuO проявляется только при температурах >300°C, при которых структуры типа Cu₄O₃ термически нестабильны [3].

Таким образом, используя термическую обработку наночастиц оксида меди можно регулировать их микроструктурные параметры, фазовое состояние, каталитическую активность и устойчивость к воздействию в условиях реакционной среды.

Работа выполнена в рамках Приоритетного направления СО РАН V.44. "Фундаментальные основы химии" (Проект V.44.1. ИК12).

Литература

1. U.R. Pillai, S. Deevi, *Appl. Catal.*, В 2006, 64, 146.
2. X. Wang, J.C. Hanson, A.I. Frenkel, J.-Y. Kim, J.A. Rodriguez, *J. Phys. Chem.*, В 2004, 108 13667.
3. L. Zhao, H. Chen, Y. Wang, H. Che, P. Gunawan, Z. Zhong, H. Li, F. Su, *Chem. Mater.* 2012, 24 1136.

Химическая технология

ПАЛЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА. АДСОРБЦИОННЫЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Джикия О.В.^а, Белый А.С.^{а,б}, Затолокина Е.В.^а, Смоликов М.Д.^{а,б},
Казанцев К.В.^а, Пономарева Г.А.^а

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

^б Омский государственный технический университет, г. Омск, ул. Мира, 11

Ужесточение требований к экологическим характеристикам автомобильных бензинов способствует расширению применения процессов, производящих, так называемые, экологически чистые компоненты бензинов - алкилирование, изомеризация, производство оксигенатов. Достоинства процесса изомеризации: высокий выход ($\approx 96-98\%$) и значительное повышение октанового числа продукта (8-20 пунктов), простота технологического оформления. Изомеризаты практически не содержат серы, ароматических углеводородов и олефинов, а также повышают октановое число легкой фракции бензина.

Из литературных данных известно, что катализаторы изомеризации – это бифункциональные катализаторы, где на кислотный носитель нанесен металлический компонент. В качестве кислотного компонента используют модифицированные анионными добавками Al_2O_3 , ZrO_2 , цеолиты. Металлический компонент катализаторов – Pt, Pd. В настоящий момент в промышленности используют только платиновые катализаторы, хотя системы содержащие Pd тоже обладают высокой изомеризирующей активностью. Единого представления о роли металлического компонента в реакции изомеризации алканов нет, несмотря на большое количество работ в этой области.

С целью изучить влияние состояния палладия на каталитические свойства были синтезированы палладиевые катализаторы. В качестве носителей были выбраны SiO_2 , $\gamma-Al_2O_3$. Катализаторы готовили следующим образом: прокаленный носитель пропитывали раствором соли палладия, далее сушили при $120^\circ C$ и прокаливали в токе осушенного воздуха при $200-520^\circ C$. Дисперсность и состояние палладия определяли методом хемосорбции и кислородно-водородного титрования [1]. Исследование параметров пористой структуры образцов проводили по изотермам адсорбции-десорбции азота при $-195.7^\circ C$. Каталитические испытания проводили на проточной микрокаталитической установке со стационарным слоем катализатора Условия каталитических испытаний: $P=15$ атм, $H_2/n-C_6=3$ моль/моль, $OSPC=0,5$ ч⁻¹, $T=140-500^\circ C$.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. Belyi, A.S. O_2 -adsorption and (O_2-H_2) -titration on electron deficient platinum in reforming catalysts / A.S. Belyi, D.I. Kiryanov, M.D. Smolikov, E.V. Zatolokina, I.E. Udras, V.K. Duplyakin // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. - 1994. - V. 53. - № 1. - P. 183-189.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/WO₃/ZrO₂ НА ИЗОМЕРИЗАЦИЮ Н-ГЕПТАНА

Шкуренок В.А.^а, Смоликов М.Д.^{а,б}, Яблокова С.С.^а, Кирьянов Д.И.^а, Белый А.С.^{а,б}

^аИнститут проблем переработки углеводородов СО РАН, г.Омск

^бОмский государственный технический университет, г.Омск

Характеристики товарных бензинов должны соответствовать техническому регламенту, одним из основных требований которого является ограничение содержания ароматических углеводородов. В бензинах экологических классов 4 и 5 содержание углеводородов ароматического ряда допускается в количестве не более 35 % об. [1].

Для сокращения доли ароматических углеводородов в бензинах, в данной работе предлагается вариант изомеризации фракции 75 – 105 °С, содержащей преимущественно углеводороды C₇, которая традиционно входит в состав широкой бензиновой фракции, направляющейся на процесс риформинга, с образованием в качестве продуктов бензола и толуола.

В настоящей работе были приготовлены и исследованы катализаторы на основе вольфрамированного диоксида циркония, которые согласно литературным данным [2 – 4] являются наиболее эффективными для реакции изомеризации н-C₇.

Катализаторы на основе WO₃/ZrO₂ были синтезированы следующим образом. Гидроксид циркония Zr(OH)₄ получали осаждением сульфата циркония Zr(SO₄)₂ гидроксидом аммония. Вольфрамирование гидроксида циркония проводили методом пропитки водным раствором метавольфрамата аммония. Платину на WO₃/ZrO₂ наносили пропиткой из раствора кислоты H₂PtCl₆.

Была приготовлена серия катализаторов Pt/WO₃/ZrO₂ с различным содержанием WO₃ (10 – 25 % мас.) и содержанием Pt во всех образцах – 1 % мас. (табл. 1).

Табл. 1. Номенклатура и состав катализаторов на основе WO₃/ZrO₂

Катализатор	Содержание Pt, % мас.	Состав носителя, % мас.
Pt/10WZ	1,0	WO ₃ – 10 ZrO ₂ – 90
Pt/15WZ	1,0	WO ₃ – 15 ZrO ₂ – 85
Pt/25WZ	1,0	WO ₃ – 25 ZrO ₂ – 75

Проведены каталитические испытания полученных образцов. Показатели реакции в присутствии вольфраматсодержащих образцов приведены на рис. 1 и 2. Условия проведения реакции: ОСПС = 1 ч⁻¹; T = 140 ÷ 240 °С; P = 1,5 МПа; H₂/CH = 3 моль/моль; температура восстановления катализатора 300 °С.

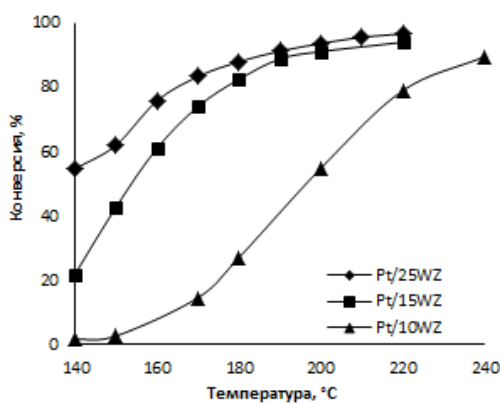


Рис. 1. Температурная зависимость конверсии н-гептана

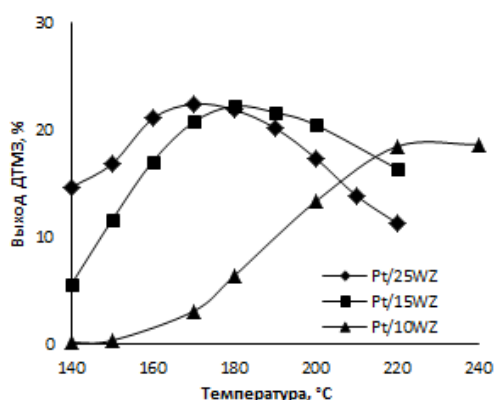


Рис. 2. Выход ди- и триметилзамещенных изомеров (ДТМЗ) гептана в зависимости от температуры реакции

Из данных, представленных на рис. 1 и 2 видно, что увеличение каталитической активности образцов происходит в следующем порядке: Pt/10WZ < Pt/15WZ < Pt/25WZ. В диапазоне температур 160 ÷ 180 °C наиболее активным является катализатор Pt/25WZ. Данная область температур с точки зрения термодинамики является более благоприятной для образования высоковетвленных изомеров.

Наилучшие показатели реакции достигаются на образце с содержанием WO₃ – 25 % при 170 °C: конверсия – 83 %, выход стабильного катализата – 85 % мас., выход ди- и триметилзамещенных изомеров (ДТМЗ) гептана – 22 % мас., а их содержание в смеси гептанов – 29 % мас., что может обеспечить эффективность рецикла н-гептана и метилгексанов в исходное сырье и эффективность процесса в целом.

Литература

1. Тех. Регламент Таможенного союза ТР ТС 013/2011.
2. M. Busto, V.M. Benitez, C.R. Vera, *Applied Catal. A: Gen.* 2008, 347, 117.
3. X. Tu, Y. Yue, J. Wang, *Chinese. Jour. of Catal.* 2009, 30 (5), 378.
4. Л.И. Кузнецова, А.В. Казбанова, П.Н. Кузнецов, *Нефтехимия* 2013, 53 (5), 364.

СОСТАВ ПРОДУКТОВ ИНИЦИИРОВАННОГО КРЕКИНГА ВЫСОКОСЕРНИСТОГО ПРИРОДНОГО БИТУМА

Н.Н. Свириденко, Е.Б. Кривцов, А.К. Головки

Федеральное государственное учреждение науки Институт химии нефти и
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), 634021, г.Томск, пр.
Академический, 4, Россия

В связи со снижением объемов добычи запасов маловязких, легких нефтей во многих нефтедобывающих регионах мира, в том числе и в России, увеличивается доля вовлекаемых в хозяйственный оборот нетрадиционных – новых для нефтепереработки источников углеводородного сырья, в первую очередь, тяжелых и сверхтяжелых нефтей и природных битумов. [1]. В связи с этим широко ведутся исследования, связанные с созданием новых высокоэффективных технологий переработки тяжелого углеводородного сырья. Значительная часть исследований связана с применением нетрадиционных методов переработки, которые могли бы обеспечить получение из такого сырья более легкой синтетической нефти [2].

Цель работы: выявить зависимость состава продуктов крекинга природного битума Кармальского месторождения от условий термообработки.

Объектом исследования был битум Кармальского месторождения, характеристика которого представлена в таблице 1. По содержанию серы битум относится к высокосернистым (3,67 % мас.), также в его составе содержатся значительные количества смол и асфальтенов (30 % мас.).

Таблица 1. Характеристика битума
Кармальского месторождения

Показатель	Значение
Элементный состав, % мас.:	
углерод	82,54
водород	11,62
сера	3,67
азот	1,15
кислород	2,04
Н/С	1,71
Компонентный состав, % мас.:	
масла	70,3
смолы	24,5
асфальтены	5,2
Фракционный состав, % мас.:	
н.к., °С	111
нк-200	6,7
200-360	34,6
360-500	34,6
остаток >500	24,1

Крекинг проводили в автоклаве объемом 12 см³, при температуре 350 - 450 °С и продолжительностью 60 – 120 минут. Установлено, что увеличение температуры крекинга битума приводит к конденсации смолистых компонентов. Выход масел и асфальтенов уменьшается на 4,0 % и 0,4 %, газа и кокса - 1,6 %, а прирост смолистых компонентов составил 2,8 % мас. Анализ жидких продуктов крекинга показал, что увеличение температуры крекинга битума приводит к увеличению содержания фракций НК-360 на 2,1 % мас.

Для увеличения глубины деструкции высокомолекулярных компонентов битума была увеличена продолжительность крекинга битума при 450 °С – с 60 до 120 минут. Оптимальным оказалось проведение крекинга в течении 100 минут - увеличение содержание масляных компонентов (целевого продукта) составило 3,4 %, при суммарном выходе газа и кокса 4 % мас.,

при этом деструкция высокомолекулярных компонентов составила 25 % отн. В таблице 2 представлен состав продуктов крекинга исходного Кармальского битума в присутствии микросфер (МС) зол ТЭЦ. При продолжительности 60 минут крекинга наблюдаются реакции конденсации, а при 120 минутах проходит более глубокие превращения компонентов битума с образованием большого количества побочных продуктов – газа и

кокса (20 % мас.). При этом времени крекинга наблюдается высокая деструкция, как смол, так и асфальтенов более 50 % относительно исходного их количества.

Таблица 2. Материальный баланс и вещественный состав битума Кармальского месторождений и продуктов крекинга в различных условиях

Образец	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
	Газ	Жидкие	Кокс	Масла	Смолы	Асфальтены
Кармальский битум	0	100	0	70,3	24,5	5,2
крекинг : 60 минут	0,6	98,4	1,0	66,3	27,3	4,8
100 минут	1,8	96,2	2,0	73,7	17,1	5,4
120 минут	14,2	79,6	6,2	65,4	11,6	2,6
+10 % мас. МС: 60 минут	1,0	97,1	1,9	75,2	16,8	5,1
100 минут	1,4	96,4	2,2	76,3	15,0	5,1
120 минут	1,5	96,0	2,5	77,6	13,9	4,5

Ранее было установлено, что оптимальное количество микросфер при крекинге тяжелого сырья, которое составило 10 % мас. Из представленных данных (таблица 2) следует, что использование магнитных микросфер в качестве твердофазной добавки термического крекинга приводит к увеличению выхода масел и снижению смолисто-асфальтеновых веществ в продуктах. Увеличение продолжительности крекинга приводит к увеличению выходов масел, газа и кокса, причем суммарный выход последних составил всего 4 % мас. при 120 минутах. Крекинг битума с микросферами в течении 120 минут приводит к снижению содержания высокомолекулярных компонентов на 38 % отн.

Таблица 3. Фракционный состав битума Кармальского месторождений и продуктов крекинга в различных условиях

Образец	Т _{н.к.} , °С	Содержание фракций, % мас		
		НК-200	200-360	>360
Кармальский битум	111	6,7	34,6	34,6
крекинг : 60 минут	128	6,5	36,9	55,0
100 минут	74	12,7	39,4	44,1
120 минут	72	16,7	32,7	30,0
+10 % мас. МС: 60 минут	103	8,2	36,8	52,1
100 минут	83	14,1	36,7	45,6
120 минут	72	17,6	33,4	45,0

Согласно данным фракционного состава (таблица 3) следует, что увеличение продолжительности крекинга Кармальского битума с 60 до 120 минут приводит к снижению температуры начала кипения жидких продуктов с 111 до 72 °С, увеличению выхода фракций НК-200 на 10 % мас. При оптимальной продолжительности термообработки Кармальского битума (100 минут) значительно снижается температура начала кипения жидких продуктов (на 37 °С), а также наблюдается увеличение содержания фракций НК-200 и НК-360 на 6 и 10,8 % масс соответственно. Лучший результат при крекинге Кармальского битума с добавкой микросфер отмечен при продолжительности процесса 120 минут. Температура начала кипения жидких продуктов снижается на 39 °С, прирост количества бензиновых фракций составил 10,9 % , содержание дизельных дистиллятов снизилось на лишь 1,2 % мас.

Список литературы :

1. Дорохин В.П., Палий А.О. Состояние и перспективы добычи тяжелых и битуминозных нефтей в мире // Нефтепромышленное дело. – 2004. – № 5. – С. 47–50.
2. Брагинский О.Б. Мировой нефтегазовый комплекс. – М.: Наука, 2004. – 605 с.

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ВЫДЕЛЕНИЯ ВАНИЛИНА ГИДРОСУЛЬФИТНЫМ МЕТОДОМ И ДАЛЬНЕЙШЕЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ВАНИЛИН-ГИДРОСУЛЬФИТНОГО ПРОИЗВОДНОГО

А.А. Ипшин, К.Л. Кайгородов, Ю.В. Челбина, В.Е. Тарабанько

Институт химии и химической технологии СО РАН,
Красноярск, Академгородок 50/24, 660036, Spirit18@ya.ru

Каталитическое окисление лигнинсодержащих субстратов позволяет получить ароматические оксиальдегиды [1]. Важным этапом получения оксиальдегидов является их очистка, включающая перевод целевых альдегидов в кристаллические гидросульфитные производные с их последующим разложением [2]. Патентная литература, в которой гидросульфитирование ванилина (В) применяется для его очистки [3, 4], не содержит решений, позволяющих улучшить процесс, описанный в [1, 5]. Процесс гидросульфитной очистки ванилина прост, эффективен, существует в промышленном масштабе более 70 лет без принципиальных усовершенствований. Среди его недостатков можно отметить невысокий коэффициент распределения ванилина из органической фазы в водный раствор гидросульфита и высокие (до 4 – 5 молей на моль ванилина) расходы кислоты и щелочи на стадиях разложения производного и регенерации NaHSO_3 .

Цель настоящей работы заключается в усовершенствовании процесса бисульфитной очистки ванилина, обеих его стадий, образования и разложения ванилин-гидросульфитного производного.

Установлено, что в области насыщенных концентраций NaHSO_3 ванилин-гидросульфитное производное (ВГП) выпадает в осадок, в результате чего наблюдаемый коэффициент распределения (D) ванилина из органической фазы в водную и твердую достигает значений 200 - 250. Ионная сила оказывает значительное негативное влияние на равновесие (1) (рис. 1-2), смещая его влево.

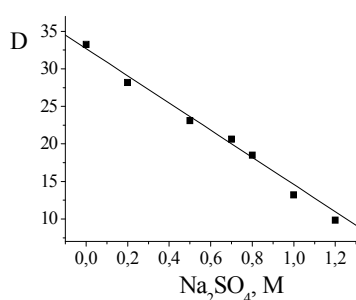
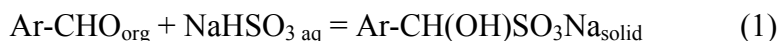


Рис. 1. Зависимость коэффициента распределения ванилина в системе 2,04 М раствор гидросульфита натрия – октанол от концентрации сульфата натрия в растворе. (0,066 М ванилина в органической фазе, $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 10:1$.)

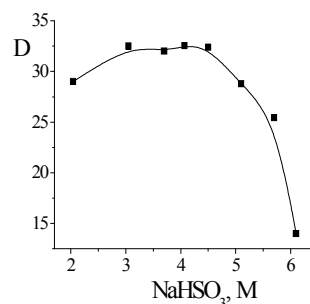


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения ванилина от концентрации гидросульфита натрия в системе октанол - вода. (0,02 М ванилина в органической фазе, $V_{\text{org}}/V_{\text{aq}} = 10:1$.)

Зависимость D ванилина от концентрации гидросульфита (рис. 3) можно объяснить значительным влиянием ионной силы, создаваемой ионами Na^+ и HSO_3^- , на рассматриваемое экстракционное равновесие и равновесие (1).

В области насыщенных концентраций NaHSO_3 зависимость кажущегося D от концентрации ванилина имеет выраженный экстремальный характер со значениями D_{max} вплоть до 250, что на порядок превышает значения коэффициентов распределения, полученных ранее при концентрациях NaHSO_3 до 1,2 М. При снижении концентрации

NaHSO₃ с 6,1 до 5,1 М, максимальный коэффициент распределения падает вдвое, но экстремальная зависимость сохраняется (рис. 3). Экстремальная зависимость и высокие коэффициенты распределения обусловлены выпадением осадка VanSA, 80 – 90% и более в расчете на ванилин (рис. 4). Это на порядок увеличивает эффективность извлечения ванилина из органической фазы и сокращает расходы реагентов [6].

Для полного исключения расхода реагентов на разложение ВГП и регенерацию NaHSO₃ разложение ВГП проводили путем его гидролиза и отгонки SO₂ из растворов с парами воды при повышенных температурах.

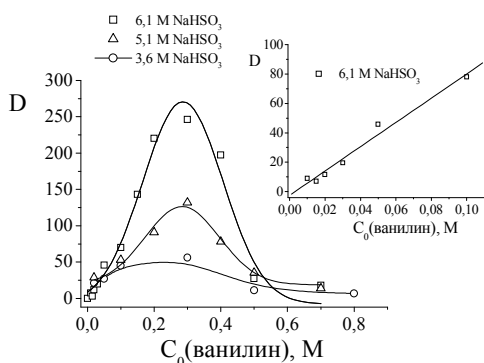


Рис. 3. Зависимость кажущегося коэффициента распределения ванилина от его исходной концентрации в системе октанол - вода. Условия процесса: исходная концентрация гидросульфита натрия 6,1 М (верхняя кривая и ее начальный участок справа), 5,1 М (средняя кривая) и 3,6 М (нижняя кривая), $V_{org}/V_{aq} = 10:1$.

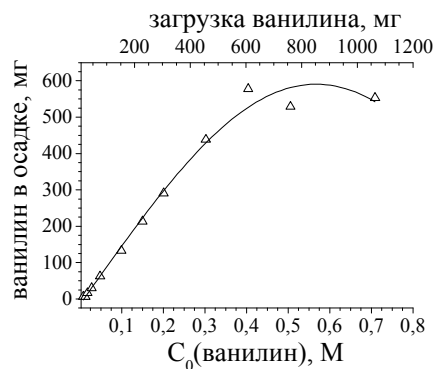


Рис. 4. Зависимость массы ванилина в осадке гидросульфит-ного производного от его загрузки (верхняя абсцисса). Нижняя координата – исходная концентрация ванилина в октанол. Условия процесса: 1 мл 6,1 М гидросульфита натрия, 10 мл октанол.

Найдены условия, в которых ВГП разлагается практически полностью без добавок кислот. Таким образом, полученные результаты позволяют полностью исключить расход кислоты и щелочи на стадиях разложения ванилин-гидросульфитного производного и на порядок повысить эффективность рекстракции ванилина растворами гидросульфита натрия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Красноярского краевого фонда поддержки научной и научно-технической деятельности, грант No 11-03-98032.

Литература:

1. Камалдина О.Д., Массов Я.А. Получение ванилина из лигносульфонатов. М.: ЦБТИ ЦИНИС, 1959. С 38.
2. Tcherniak J., GB Pat. 268158, 1926.
3. Major F.W., Nicolle F.M.A., US Pat. 4021493. 1977.
4. Marshall H.B., Vincent D.L., US Pat. 4075248. 1978.
5. Массов Я.А. В.: Сб. тр. ВНИИГС, 1959. Т. VII. С. 157-162.
6. Тарабанько В.Е., Челбина Ю.В., Кайгородов К.Л. // ХПС. 2008. № 4. С. 89-94.

СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ БОРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Приходько С.А., Шабалин А.Ю., Адонин Н.Ю., Пармон В.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
630090, г. Новосибирск, пр. ак. Лаврентьева, 5
e-mail: spri@catalysis.ru

Ионные жидкости, органические соли с низкими температурами плавления, являются перспективными материалами для применения в тонком органическом синтезе и катализе [1,2]. Введение различных функциональных групп в структуру ионных жидкостей позволяет получать ионные жидкости со специфическими свойствами [3]. Широкий спектр свойств, которыми могут обладать функциональные ионные жидкости (кислотность, гидрофобность, оптическая активность и др.) позволяет существенно увеличить область их применения. В связи с этим актуальным является поиск новых способов синтеза и модификации ионных жидкостей.

В ходе настоящей работы был разработан подход к синтезу нового типа функциональных ионных жидкостей – солей диалкилимидазолия с фторированными борорганическими анионами (Рисунок 1).

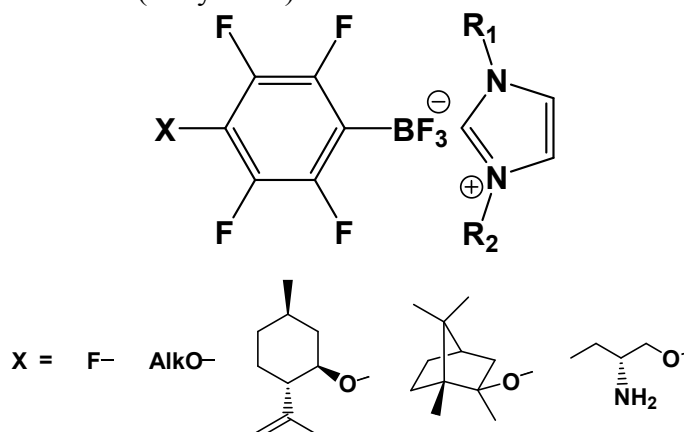


Рис. 1. Ионные жидкости на основе фторированных борорганических соединений

Новые ионные жидкости получают в ходе реакций ионного обмена между диалкилимидазолиями галогенидами и соответствующими полифторфенилтрифторборатами калия. Мягкие условия проведения процесса позволяют получать целевые продукты с хорошими выходами. Для получения исходных пара-замещенных тетрафторфенилтрифторборатов калия была успешно применена ранее изученная нами реакция нуклеофильного замещения атома фтора в пара-положении, не затрагивающая BF₃-группу [4]. В результате работы был получен ряд новых ионных жидкостей, содержащих в пара-положении фторированного кольца различные заместители, в том числе оптически активные фрагменты (Рисунок 2).

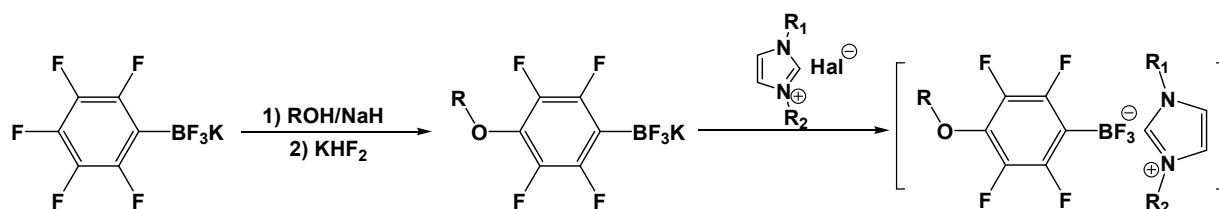


Рис. 2. Схема получения ионных жидкостей на основе пара-замещенных полифторфенилтрифторборатов

Все полученные ионные жидкости были охарактеризованы комплексом физико-химических методов. Было установлено, что большинство полученных ионных жидкостей, несмотря на высокую полярность молекулы, обладает гидрофобными свойствами. Для ряда ионных жидкостей было исследовано взаимодействие с соединениями переходных металлов. Кроме того, была изучена возможность использования ионных жидкостей и их комплексов с переходными металлами в различных каталитических реакциях, в условиях как органокатализа, так и металлокомплексного катализа.

Литература

1. T. Welton, Chem.Rev. 1999, 99, 2071.
2. J. P. Hallett, T Welton. Chem. Rev. 2011, 111, 3508.
3. A.D. Sawant, D.G. Raut, N.B. Darvatkar, M.M. Salunkhe Green Chem. Lett. and Rev. 2011, 4, 41.
4. A.Y. Shabalina, N.Y. Adonin, V.V. Bardin, S.A. Prikhod'ko, M.N. Timofeeva, M.V. Bykova, V.N. Parmon. J. Fluorine Chem. 2013, 149, 82.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА Pt/Al₂O₃ В РЕАКТОРЕ ИДЕЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ

Н.В. Останина^{а,б}, В. В. Пашков, Д. В. Голинский, И. Е. Удрас, А. С. Бельй^{а,б}

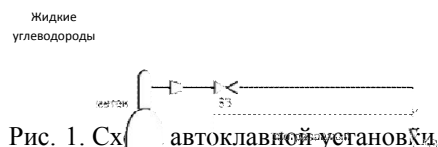
^аИнститут проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск

^бОмский государственный технический университет, г. Омск

После нефтяного кризиса в 70-х годах XX века, когда человечество осознало, что запасы нефти не бесконечны и не восполняемы - оно обратилось в сторону природного газа, как альтернативному нефти источнику углеводородного сырья. Основным компонентом природного газа является метан, который, главным образом, используется как топливо. Высокая прочность связей С-Н в молекуле метана создает значительные трудности при его использовании в технологических процессах. Одним из возможных способов преодоления термодинамических ограничений гомологизации метана является введение в реакционную среду кислорода, который связывает выделяющийся в ходе реакции водород с образованием воды. При этом снижается значение энергии Гиббса, что делает реакцию осуществимой. В начале 90-х годов XX века был описан второй возможный способ преодоления термодинамических ограничений проведением реакции в две стадии. На первой стадии при температурах 300-450 °С метан хемосорбируется с разрывом С-Н связи и образованием молекулярного водорода. На второй стадии образовавшиеся предшественники С₂-углеводородов выдерживают в токе Н₂ с целью

удаления их с поверхности катализатора в газовую фазу, чаще всего протекает при более низкой температуре [1].

В данной работе была разработана методика изучения адсорбции метана в реакторе идеального смешения (рис.1). Загруженный в реактор катализатор восстанавливали при 500 °С в течение часа в токе водорода.



Адсорбция метана изучалась в диапазоне температур 20-550 °С. В качестве внутреннего стандарта для расчетов конверсии метана использовался аргон. Метан подавали из соотношения Pt : CH₄ = 1 : 20 моль/моль. Для изучения реакционной способности адсорбционного катализатора метана при T=550 °С в реакцию с ним в реакторную среду вводился н-пентан из соотношения CH₄ : C₅H₁₂ = 1 : 2 моль/моль.

Для исследования был взят абсолютно новый катализатор (носитель на основе γ-Al₂O₃, содержание Pt - 1%) приготовленный по стандартной для катализаторов риформинга процедуре.

На рисунке представлены результаты адсорбции метана для исследованного образца (рис. 2).

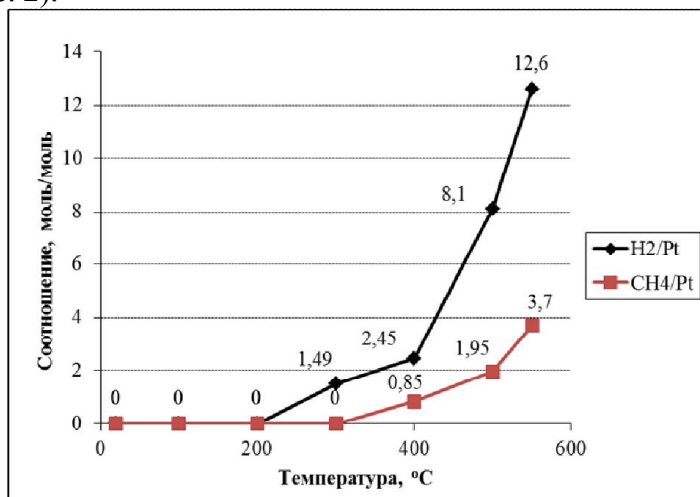


Рис. 2. Количество выделившегося водорода и адсорбированного метана на поверхности относительно содержания платины в катализаторе.

Из полученных результатов видно, что метан начинает адсорбироваться на поверхности катализатора при температуре 400 °С. Адсорбция CH₄ носит диссоциативный характер: выделение водорода и образование CH_x частиц на поверхности катализатора. При T = 550 °С адсорбция метана максимальна и составляет 3,7 моля метана на 1 моль платины. Кроме того, полученные результаты показывают, что в реакционной среде наблюдается сверхстехиометрическое содержание водорода H₂/Pt до 12,6 моль/моль, которое можно объяснить участием преадсорбированного при восстановлении катализатора водорода [2].

При температуре 550 °С в систему вводился пентан. Обнаружено, что выход ароматических углеводородов (бензол, толуол) при превращении метана и пентана увеличивается по сравнению с их содержанием в продуктах превращения пентана (табл.1). Это может быть связано со встраиванием активных поверхностных C_xH_x частиц в продукты реакции большей, чем пентан молекулярной массой.

Табл. 1. Углеводородный состав продуктов, образующихся из смеси метан-пентан и пентан.

Углеводороды	Сырье	
	пентан, %моль	метан + пентан, %моль
водород	5,6	5,7
метан	69,3	12,0
этан	1,9	7,1
пропан	1,2	3,2
бутаны	0,3	0,3
и-пентан	0,5	1
пентан	20,7	66,5
бензол	0,5	2,3
толуол	0,0	2,0
Сумма	100,00	100
конверсия C_5H_{12}	79,3	33,5

Литература

1. T.Koerts, M.J.A.G.Deelen, R.A.van Santen., J.Catal 1992, 138, 101.
2. М.Д. Смоликов, В.Б. Гончаров, Е.М. Садовская, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, Д.И. Кирьянов, Е.А. Паукштис, Б.С. Бальжинимаев, А.С. Белый, Журн. Кат ализ в промышленности 2013, 6, 51.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ В СТРУКТУРНЫХ ТИПАХ ВЕА И МОР ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ИЗОМЕРИЗАЦИИ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

¹Гизетдинова А.Ф., ²Скорникова С.А., ²Колесников С.С., ¹Целюгина М.И.

¹ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза», Ангарск 665830, Российская Федерация, Иркутская область, г. Ангарск GizetdinovaAF@anhk.rosneft.ru

²Иркутский государственный технический университет, г. Иркутск zeolite@mail.ru

В свете современных требований к моторным топливам, а именно, улучшения их экологических характеристик, и, как следствие, снижения в них доли ароматических соединений и повышения доли изоалкановых компонентов, сопровождающихся требованиями по увеличению глубины переработки нефти [1], процессы изомеризации бензиновых фракций приобретают все более широкие масштабы среди процессов вторичной переработки. В настоящее время на многих НПЗ Российской Федерации уже пущены в эксплуатацию установки изомеризации легкой нефти. Катализаторами процесса изомеризации являются цеолиты, модифицированные платиной (или палладием). Устойчивость к каталитическим ядам (соединения серы, азота и вода), способность к полной регенерации в реакторе позволяют использовать цеолитные катализаторы на установках, где отсутствует предварительная очистка сырья, поступающего в реактор изомеризации. Каталитические свойства цеолитов в значительной степени определяются их структурными и композиционными характеристиками, такими как структура каналов,

размер открытых пор, доступный объем пор, число и места локализации замещающих катионов, соотношение Si/Al.

Из промышленных цеолитных катализаторов изомеризации известны 2 типа, отличающихся друг от друга цеолитом, входящим в их состав. Это катализаторы на основе цеолитов структурных типов бета (BEA) и морденит (MOR) [2]. И все же, наиболее широкое распространение в промышленности получил катализатор на основе цеолита структурного типа морденит, характеризующегося более высокой кислотностью, по сравнению с цеолитом бета.

Целью работы было изучение основных закономерностей синтеза цеолитов для применения их в качестве компонентов катализаторов изомеризации бензиновых фракций.

Натриевые формы цеолитов BEA, MOR и BEA/MOR получены гидротермальной кристаллизацией алюмосиликатных гелей состава $x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{TEABr} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x=3-8$, $y=7-10$, $z=10-25$, $n=500-600$) при 130-140 °С в течение 120-140 часов. Аммонийные формы цеолитов были получены двукратным ионным обменом в растворе нитрата аммония с концентрацией 30 г/л. Получены образцы цеолитов, соответствующих (по данным РФА) следующему фазовому составу: 100% BEA, BEA/MOR=90/10, BEA/MOR=30/70, 100% MOR. Силикатный модуль образцов цеолита составил соответственно 17,9, 13,5, 13,0 и 17,2.

Образцы носителя для катализатора изомеризации готовили смешением аммонийных форм цеолита с оксидом алюминия в процентном соотношении 70/30 с добавлением в качестве пептизатора азотной кислоты. Формовку осуществляли на лабораторном плунжерном прессе. Нанесение платины проводили из раствора платинохлористоводородной кислоты. Объем раствора на пропитку рассчитывали по водопоглощению ностиеля.

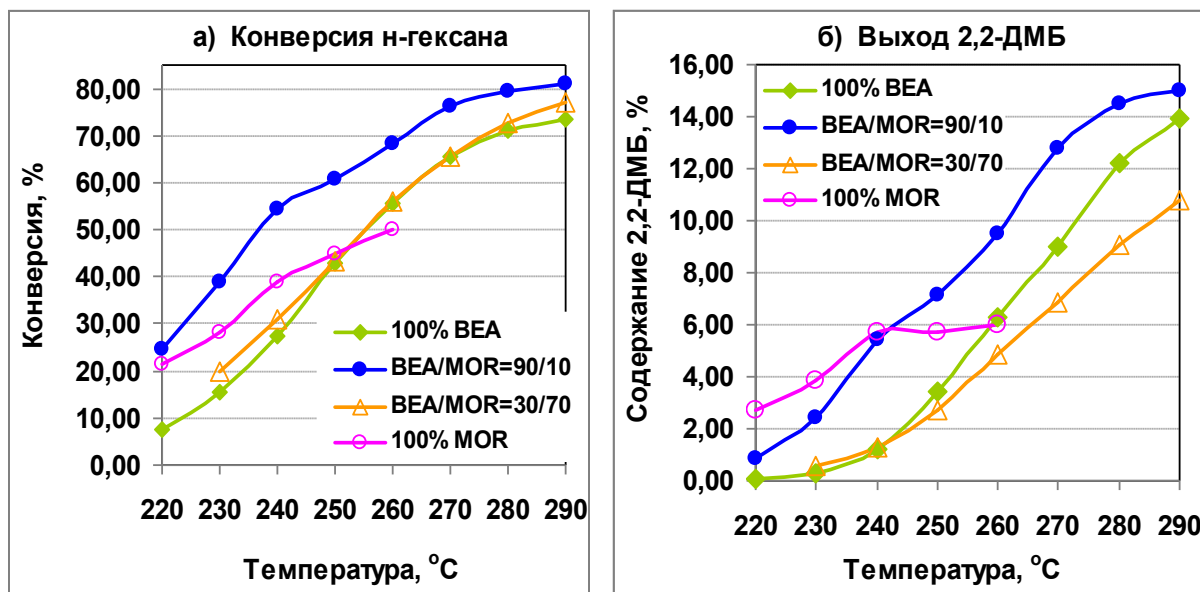


Рис. 1. Показатели работы катализаторов на основе цеолитов структурных типов BEA, MOR и BEA/MOR в процессе среднетемпературной изомеризации н-гексана

В качестве сырья для испытаний использовали н-гексан. Испытания образцов катализатора изомеризации проводили на установке проточно-циркуляционного типа с изотермическим реактором со стационарным слоем катализатора в среде циркулирующего водорода в интервале температур 220-290 °С, при давлении 20 кгс/см², объемной скорости подачи сырья 1,5 ч⁻¹ и мольном соотношении «водород:н-гексан» 3 моль/моль. Эффективность работы катализаторов изомеризации оценивали по следующим показателям: конверсия н-гексана, массовая доля 2,2-диметилбутана в жидкой пробе

изомеризата, выход изомеров гексана. Селективность катализаторов оценивали по общему содержанию углеводородов состава C_{5+} в жидкой пробе изомеризата. В качестве образца сравнения использовали зарубежный аналог Pt/H-MOR, который эксплуатируется на промышленных установках изомеризации пентан-гексановых фракций. Результаты испытаний катализаторов приведены на рисунке 1.

Установлено, что

- изменяя состав и общую щелочность исходного алюмосиликатного геля, можно синтезировать как чистые так и смешанные фазы цеолитов структурных типов BEA и MOR;

- наибольшую активность в процессе изомеризации н-гексана показал образец катализатора на основе биеолиитного материала BEA/MOR, содержащий 90 % фазы цеолита BEA и 10% фазы цеолита MOR;

- активность и селективность образцов катализаторов изомеризации на основе цеолитов BEA и BEA/MOR сопоставимы с активностью и селективностью зарубежного аналога Pt/H-MOR.

Литература

1. Технический регламент «О требованиях к бензинам, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и топочному мазуту». Утв. Постановлением Правительства РФ от 27 февраля 2008 г. № 118, г. Москва (в ред. Пост. Правительства РФ от 07.09.2011. № 748.
2. Ясакова Е.А., Ситдикова А.В. Ахметов А.Ф. Нефтегазовое дело 2010, 1.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Липин П.В., Потапенко О.В., Сорокина Т.П., Доронин В.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск

В настоящее время активно развивается направление получения моторных топлив и сырья для нефтехимии из различных возобновляемых природных источников, в частности растительных масел. Известны различные технологии получения моторных топлив из растительных масел [1]. Перспективным способом, по нашему мнению, является каталитический крекинг. Данный процесс один из основных крупнотоннажных процессов современного нефтеперерабатывающего комплекса. Назначением каталитического крекинга помимо производства высокооктанового бензина является получение олефинов C_2-C_4 , ценного сырья для нефтехимии. Кроме того, каталитический крекинг имеет ряд преимуществ по сравнению с другими технологиями переработки растительного сырья [1].

Опубликовано большое количество работ, касающихся различных аспектов крекинга растительных масел. Особое внимание уделяется их превращениям на цеолитсодержащих катализаторах [2-7], т.к. от выбора цеолита во многом зависит распределение целевых продуктов каталитического крекинга.

При превращении сырья растительного происхождения, как и в случае переработки нефтяного сырья, состав и выход целевых продуктов крекинга будет во многом зависеть от условий осуществления процесса. Так с увеличением температуры повышается скорость распада углеводородных фрагментов триглицеридов и скорость вторичных реакций, в результате чего наблюдается рост выхода непредельных углеводородов, выход

бензина при этом снижается. Увеличение соотношения катализатор:сырье приводит к возрастанию средней активности катализатора, что приводит к повышению выхода легких олефинов. Таким образом, варьируя данные параметры можно контролировать такие показатели процесса, как глубина превращения сырья, выход целевых продуктов и их качество.

Большое значение имеет структура углеводородного остатка жирных кислот исходных триглицеридов растительных масел. Так, например, известно [4], что при превращении насыщенной стеариновой кислоты выход бензиновой фракции и газообразных продуктов выше, чем при крекинге олеиновой кислоты (кислота с одной двойной связью). Кроме того, содержание ароматических углеводородов в бензиновой фракции, полученной при превращении стеариновой кислоты, значительно ниже, чем при крекинге олеиновой кислоты.

С точки зрения практической значимости, перспективной технологией является совместный крекинг сырья растительного и нефтяного происхождения. Однако в литературе сведения о превращении такого сырья в условиях каталитическом крекинга ограничены.

Целью данной работы является исследование влияния различных факторов на распределение целевых продуктов при превращении растительных масел в условиях каталитического крекинга.

В ходе работы установлено, что при превращении растительных масел на бифеолитных катализаторах в результате взаимного влияния цеолитов Y и ZSM-5 наблюдаются достаточно высокие значения выходов как бензиновой фракции, так и олефинов C₂-C₄. Повышенная кислотность матрицы катализатора обеспечивает протекание первичного крекинга полупродуктов образующихся при термических превращениях триглицеридов растительных масел и способствует снижению выхода фракции кипящей выше 200°C и повышению выхода легких олефинов. Крекинг растительных масел необходимо проводить в диапазоне температур 450-470°C для уменьшения влияния вторичных превращений и получения повышенных выходов целевых продуктов.

Исследование влияния жирнокислотного состава масел на распределение и состав продуктов при их каталитическом крекинге показывает, что для максимального получения легких олефинов и бензина необходимо использовать масла с повышенным содержанием насыщенных жирных кислот. В случае топливного варианта крекинга растительных масел, т.е. с максимальным выходом бензиновой и дизельной фракций, следует использовать растительные масла с высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот.

Совместные превращения вакуумного газойля и различных растительных масел в условиях каталитического крекинга позволяют увеличить общую конверсию смесового сырья, выходы бензиновой фракции и легких олефинов. Показано, что максимальный промотирующий эффект обеспечивается при добавлении 5,0-10,0 мас. % растительного масла. При крекинге смесового сырья с добавлением масел с высоким содержанием ненасыщенных жирных кислот максимальный эффект наблюдается при меньших содержаниях масла. Увеличение конверсии происходит преимущественно за счёт увеличения выхода бензиновой фракции.

Литература

1. Y.K. Ong, S. Bhatia, Energy 2010, 35, 111.
2. Y.-S. Ooi, R. Zakaria, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Appl. Catal., A, 2004, 274, 15.
3. F.A. Twaiq, A.R. Mohamad, S. Bhatia, Fuel Process. Technol., 2004, 85, 1283.
4. X. Dupain, D.J. Costa, C.J. Schaverien, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal., B, 2007, 72, 44.
5. K.D. Maher, D.C. Bressler, Bioresour. Technol., 2007, 98, 2351.

6. T.J. Benson, R. Hernandez, W.T. French, E.G. Alley, W.E. Holmes, J. Mol. Catal. A: Chem., 2009, 303, 117.
7. T.L. Chew, S. Bhatia, Bioresour. Technol., 2009, 100, 2540.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ РЕАКЦИЙ
СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ БУТАНА И ГЕКСАНА, ПРОПАНА И
ГЕПТАНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Pt/Al₂O₃

Д.В. Голинский^а, В.В. Пашков^а, И.Е. Удрас^а, О.В. Кроль^а, В.А. Дроздов^б, А.С. Белый^{а,б}

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов СО РАН г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

^б Омский региональный центр коллективного пользования СО РАН г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

^в Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования Омский государственный технический университет, г. Омск, пр. Мира, 11

Бифункциональная каталитическая система платина на оксиде алюминия довольно хорошо изучена для таких важных промышленных процессов как каталитический риформинг бензинов, изомеризация ароматических углеводородов, дегидрирование напарафинов и т.д. Установление возможности использования алюмоплатиновых катализаторов в реакции совместного превращения углеводородных газов и бензиновых фракций (Биформинг [1]) открыло новое направление для исследования данных систем, а также направлений протекания реакций на них.

В данной работе изучены закономерности протекания реакций совместного превращения модельных смесей: пропан – гептан и бутан – гексан на алюмоплатиновом катализаторе.

Проведены сравнительные каталитические испытания по превращению пропана и смеси пропан – гептан, бутана и бутана с гексаном. Полученные результаты показывают, что до температуры 500 °С превращение пропана отсутствует. Дальнейшее увеличение температуры реакции приводит к росту конверсии пропана с 2,9 % при 520 °С до 69,4 % при 640 °С. В отличие от пропана уже при 460 °С степень превращения бутана составляет 22,0 %, а с ростом температуры происходит увеличение его конверсии до 99,8 % при 640 °С. Основным направлением превращения пропана является крекинг с образованием метана и этана, а в продуктах превращения бутана, наряду с продуктами крекинга (метан, этан, пропан), присутствует изо-бутан. Важно отметить, что ароматизация пропана в бензол (0,1 %масс.) начинается при 540 °С. С ростом температуры до 640 °С в продуктах реакции также обнаруживается толуол, а суммарное количество ароматических углеводородов составляет 3,8 %масс. В свою очередь, при превращении бутана ароматические углеводороды (толуол, ксилолы) появляются при температуре 520 °С в количестве 0,9 %масс., а увеличение температуры реакции до 640 °С приводит к росту их содержания до 10,3 %масс.

Полученные данные по совместному превращению бутана и гексана, пропана и гептана показывают, что в отличие от индивидуального превращения пропана при введении в реакционную среду гептана, уже при температуре 460 °С конверсия пропана составляет 3,5 %, а по мере увеличения температуры реакции до 520 °С наблюдается рост степени превращения до 17,7 %. Следует заметить, что аналогичное значение конверсии пропана без гептана достигается только при температуре 560 °С. В случае совместного превращения бутана и гексана конверсия бутана увеличивается с ростом температуры с 14,0 % (460 °С) до 35,4 % (520 °С).

Сопоставление выхода полученных продуктов реакции при превращении гептана и его совместном превращении с пропаном при температуре 500 °С показывает, что при сравнительно близкой конверсии гептана, как при его индивидуальном превращении (85,3 %), так и при совместном превращении с пропаном (83,4 %) выход изо-гептанов существенно не изменяется и составляет 34,7 – 35,6 %масс. Наблюдается увеличение выхода углеводородных газов (метан, этан) при совместном превращении пропана и гептана на 4,7 %масс. по сравнению с превращением гептана. Выход ароматических углеводородов при превращении гептана составляет 27,1 %масс. Введение пропана в реакционную среду с гептаном приводит к снижению выхода аренов до 23,0 %масс. При превращении гексана и его совместном превращении с бутаном конверсии гексана существенно не различаются и составляют 78,6 % и 80,4 % соответственно. Выход изо-гексанов находится в диапазоне 53,2-55,4 %масс. Также при совместном превращении бутана и гексана происходит увеличение выхода углеводородных газов на 4,0 %масс. Содержание ароматических углеводородов при превращении гексана составляет 16,3 %масс., а введение в реакционную среду бутана приводит к росту выхода аренов до 20,4 %масс. Ароматические углеводороды при превращении пропана и бутана, как упоминалось ранее, при данной температуре отсутствуют.

Анализ полученных кинетических данных показывает, что константа скорости ароматизации (K_a) гептана составляет $4,9 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$, а для совместного превращения пропана и гептана значение K_a снижается более, чем в два раза и составляет $2,3 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$. Также для бинарного сырья наблюдается снижение селективности ароматизации до 0,5, по сравнению с превращением гептана (0,6). Рассчитанное значение наблюдаемой энергии активации ароматизации (E_a) гептана составляет 50,0 кДж/моль, введение в реакционную среду пропана приводит к увеличению E_a практически в 3 раза. Совокупность представленных результатов указывает, что ароматизация при превращении смеси C_3+C_7 протекает значительно медленнее, чем в случае гептана. В отличие от предыдущей пары углеводородов эффект сопряжения при превращении бутана и гексана приводит к увеличению K_a до $2,5 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$ по сравнению с превращением гексана, значение константы скорости ароматизации для которого составляет $1,9 \cdot 10^2 \text{ с}^{-1}$. Кроме того, введение бутана способствует снижению наблюдаемой энергии активации ароматизации совместного превращения C_4+C_6 до 80,1 кДж/моль по сравнению с E_a гексана (90,7 кДж/моль), при равных значениях селективности.

Методом изотопной масс-спектрометрии на приборе DELTA V Advantage (Thermo Fisher Scientific, Германия) изучены основные направления превращения бутана в смеси с гексаном. В качестве исходных реагентов использовался меченый по концевому атому углерода н-бутан ($^{13}\text{C}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$), а также н-гексан (марка х.ч.).

Полученные результаты показали, что среди ароматических углеводородов наибольшее обогащение изотопом ^{13}C из бутана наблюдается для толуола, м,п-ксилолов, изо-пропилбензола, 1-метил-2-этилбензола и ароматических углеводородов C_{10} ($\delta^{13}\text{C}$ 1471,3-3261,5 ‰). В незначительно меньшем количестве обогащаются остальные ароматические углеводороды ($\delta^{13}\text{C}$ 1256,8-1363,3 ‰). Наименьшее количество ^{13}C из превращенного бутана обнаруживается в бензоле ($\delta^{13}\text{C} = 776,5 \text{ ‰}$), что является вполне закономерным, так как бензол является продуктом прямой ароматизации гексана.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. Патент РФ № 2 388 794 С2 Способ получения компонентов моторных топлив (2010).

ОЦЕНКА СТАБИЛЬНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА Pt/V₂O₃-Al₂O₃ В ПРОЦЕССЕ ОДНОСТАДИЙНОГО ГИДРОКРЕКИНГА РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

Чумаченко Ю.А.^а, Булучевский Е.А.^а, Лавренов А.В.^а, Арбузов А.Б.^а, Гуляева Т.И.^а, Дроздов В.А.^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки и углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54.

Непрерывный рост требований к качеству моторных топлив на фоне сокращения запасов углеводородного сырья обуславливает необходимость вовлечения в их производство возобновляемых источников на основе растительной биомассы. К числу наиболее перспективных и востребованных технологий относится процесс получения «зеленого дизеля», основанный на полной гидродеоксигенации растительных масел. Образующийся в результате углеводородный продукт отличается повышенным содержанием алканов C₁₅-C₁₈ и отсутствием в составе сернистых соединений и ароматических углеводородов.

Для гидродеоксигенации применяют катализаторы гидроочистки нефтяных фракций с активной Co(Ni)-Mo-S фазой, закрепленной на оксиде алюминия, смешанных оксидных носителях (SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂) и цеолитах. Однако, температуры помутнения и застывания полученных компонентов дизельных топлив не достигают значений, заявленных в современных технических требованиях. В связи с этим проводят дополнительную гидроизомеризацию топливных компонентов на катализаторах, содержащих благородные металлы и кислотные носители (SAPO-11, ZSM-22). Кроме того, стабильную работу катализаторов гидроочистки поддерживают специальным введением в реакционную среду сернистых соединений, что снижает экологические преимущества производства возобновляемого топлива. Поэтому актуальной становится разработка несulfидных катализаторов гидродеоксигенации, обеспечивающих одностадийное получение компонентов дизельных топлив с заданными низкотемпературными свойствами. В качестве таких каталитических систем широко исследуют карбиды и нитриды молибдена, NiMo карбиды, нанесенные на цеолиты (ZSM-5, β, USY) [1], а также металлы Pt, Pd, закрепленные на молекулярных ситах SAPO-11 [2] и Al-SBA-15 [3]. Процедуры синтеза указанных катализаторов являются многостадийными и дорогостоящими, в том числе из-за повышенных содержаний активного компонента (до 20-30 мас.% для карбидных и нитридных систем и до 1-5 мас.% для благородных металлов).

Целью данной работы было изучение стабильности каталитических свойств системы Pt/V₂O₃-Al₂O₃ в процессе одностадийного крекинга растительного масла и определение возможных причин ее дезактивации.

Синтез алюмооборатного носителя (содержание оксида бора 20 мас. %) выполняли путем смешения псевдобемита с раствором ортоборной кислоты с последующим прокаливанием при 550°C. Закрепление платины на поверхности носителя осуществляли пропиткой по влагоемкости фракции с размером частиц 0.2 - 0.5 мм раствором H₂PtCl₆ с дальнейшей сушкой и прокаливанием при 500°C. Содержание платины в катализаторе составляло 0.5 масс. %. Перед тестированием катализатор подвергали восстановительной обработке при 500°C в течение часа. Каталитические испытания проводили на проточной установке в атмосфере водорода при температурах 350, 380 и 400°C, давлении 4.0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1.0 ч⁻¹ и объемном соотношении водород : сырье равном 1400 нм³ : м³. В качестве сырья использовали рафинированное подсолнечное масло. Продолжительность испытаний катализатора при 350°C составляла 20 часов, при 380 и

400°C - 100 часов. После каталитических испытаний образцы катализатора исследовали методами ИК- спектроскопии и ЭСДО.

При всех исследованных температурах в течение первых 15 часов работы катализатора Pt/V₂O₃-Al₂O₃ наблюдалась полная гидродеоксигенация растительного масла с выходами жидких органических продуктов 86.9-83.6 мас.%, состоящих из н-алканов, изоалканов, циклоалканов, алкенов. При этом выход дизельной фракции (пределы кипения 150-350°C) составлял 84.4-80.5 мас.%.

При температуре 350°C основными компонентами углеводородных продуктов процесса являлись н-алканы C₁₇ и C₁₈, образующиеся за счет реакций гидродекарбонилирования и гидрирования/дегидратации. В газообразных продуктах преобладали монооксид углерода и алканы C₁-C₂, формирующиеся в результате действия металлических центров катализатора. С увеличением температуры до 380 и 400°C гидрирующая функция катализатора ослаблялась, что проявлялось в усилении протекания реакций декарбосилирования и промежуточному образованию ненасыщенных углеводородов. Последнее за счет превращения ненасыщенных углеводородов на кислотных центрах катализатора по направлениям изомеризации, крекинга и дальнейшего насыщения водородом, активированным на металлических центрах, приводило к преимущественному формированию в составе газообразных продуктов алканов C₃-C₄ и обогащению дизельной фракции изоалканами вплоть до 23.6 мас.% (380°C) и 59.6 мас.% (400°C).

При температуре 350°C и времени работы катализатора до 20 часов отмечалась его дезактивация, проявлявшаяся в постепенном возрастании количества жирных кислот и их метиловых эфиров в целевой фракции на фоне ее устойчивого выхода. Это сопровождалось появлением в ИК спектре отработанного катализатора полос поглощения при 1465 и 1575 см⁻¹, относящихся к симметричным и ассиметричным валентным колебаниям – COO –. Данный факт может быть обусловлен тем, что температура процесса (350°C) была низкой для реакций гидрокрекинга промежуточных карбоновых кислот.

Повышение температуры до 380 и 400°C способствовало усилению действия кислотной функции катализатора и одновременному увеличению степени протекания реакций гидрогенолиза C=O и C-CO связей в карбоновых кислотах, что обеспечивало полную гидродеоксигенацию масла на протяжении 100 часов. Тем не менее, активность катализатора снижалась со временем, что отражалось в уменьшении содержания изоалканов в дизельной фракции до 8.8 мас.% (380°C) и 37.8 мас. % (400°C). Наряду с этим для температуры процесса 380°C наблюдалось понижение выхода целевой дизельной фракции до 66.5 мас.%. Исследование отработанных катализаторов методом УФ спектроскопии установило присутствие в их спектрах полос поглощения в области 29000-30000 см⁻¹, характерных для алкилциклогексадиенов-1,3 с сопряженными экзоциклическими двойными связями. Эти позволяет заключить, что уменьшение активности катализатора с течением времени при температурах процесса 380 и 400°C может быть вызвано блокировкой его кислотных центров полиеновыми и алкилциклогексадиеновыми соединениями, образующимися в результате реакций сопряженной олигомеризации алкенов.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. Huali Wang, Shuli Yan, Steven O. Salley, K.Y. Simon Ng, Fuel 2013, 111, 81.
2. Wang Congxin, Liu Qianhe, Liu Xuebin, etc. Chinese Journal of Catalysis 2013, 34, 1128.
3. Jinzhao Duan, Junxing Han, Hui Sun, etc. Catalysis Communications 2012, 17, 76.

Основная и наиболее важная задача гидропереработки – удаление серы из нефтяных фракций. За последнее десятилетие ежегодное мировое потребление нефти составило 3,0-3,5 млрд.т, при этом среднее содержание сырой нефти колебалось в пределах 1,25-1,30 мас.%, откуда следует, что одновременно с нефтью ежегодно извлекается 40 млн. т серы. При сгорании топлива образуются оксиды серы, которые наносят необратимый экологический ущерб, особенно в высокоразвитых регионах с интенсивным транспортным движением. В связи с этим на межправительственном уровне принимаются меры по жесткому ограничению содержания серы в топливах. Согласно Директиве Европейского экономического сообщества к 2005 г. общее содержание серы в дизельном топливе не должно превышать 50 ppm при содержании ароматических соединений не более 10 об.%.
 В области создания и совершенствования каталитических систем гидроочистки топливных фракций, значительное количество исследований последнего десятилетия касается синтеза массивных каталитических систем. Для высокодисперсных полиметаллических (Ni-Mo, Co-Mo или Ni-Mo-W) массивных сульфидных катализаторов, полученных методом соосаждения, показана высокая эффективность в самых различных гидропроцессах.

В настоящей работе методом механоактивации (МА) были получены в одну стадию массивные катализаторы состава $MoS_2+MoC(Co)$ и $MoC+Co$, на основе крупнодисперсных товарных порошков (как размерных прекурсоров; время МА 8 ч; весовое отношение промотора к активному компоненту 1:7); исследована их активность в модельной реакции гидрогенолиза дибензотиофена (ДБТ); определен состав продуктов реакции методом хроматомасспектрометрии (ХМС).

Из данных гистограмм, приведенных на рис.1-2 следует, что наибольшую активность (которой соответствует меньшее содержание серы и большее значение константы скорости) в модельной реакции, проявляет каталитическая система $Co+MoS_2$ ($S_{ост}=25$ ppm; константа скорости гидрогенолиза ДБТ $k=0,68$ ч⁻¹).

Из данных гистограмм, приведенных на рис.1-2 следует, что наибольшую активность (которой соответствует меньшее содержание серы и большее значение константы скорости) в модельной реакции, проявляет каталитическая система $Co+MoS_2$ ($S_{ост}=25$ ppm; константа скорости гидрогенолиза ДБТ $k=0,68$ ч⁻¹).

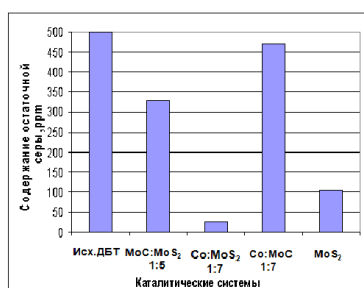


Рис. 1. Содержание $S_{ост}$ в модельной реакции для разных катализаторов

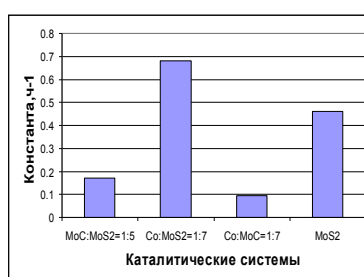


Рис. 2. Константы скорости гидрогенолиза ДБТ для катализаторов



Рис. 3. Состав продуктов гидрогенолиза ДБТ для системы $Co:MoS_2$

Для катализатора $Co+MoS_2$ содержание бифенила (БФ) в гидрогенизате на протяжении 7 часов практически постоянно и составляет 75-80 % (ХМС, рис.3). При этом содержание циклогексилбензола (ЦГБ) незначительно возрастает (от 13 до 22 %). Тетрагидродибензотиофен (ТГДТ) зарегистрирован через 0,5 часа в количестве 13 % с дальнейшим его понижением до уровня 3 %.

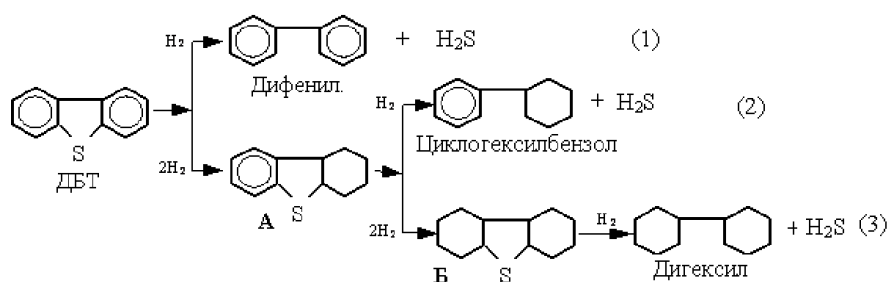


Рис.4. Схема превращения ДБТ

В соответствии со схемой реакций превращения ДБТ (рис.4), образование тех или иных продуктов обусловлено различными маршрутами модельной реакции – по «крекирующему» механизму (с разрывом связи C–S и образованием БФ), или «гидрирующему», с образованием ТГДТ и ЦГБ. Примечательно, что для системы MoC:MoS₂=1:5, основным продуктом реакции является БФ (96-100 %, рис.5), что соответствует практически полному протеканию реакции через стадию крекинга C–S связи, в то время как для собственно MoS₂ реакция происходит параллельно по двум маршрутам (количество БФ чуть превышает 50 %). В присутствии MoC как активного компонента (система Co:MoC=1:7), конверсия ДБТ низка (k=0,1 ч⁻¹; S_{ост}=452 ppm), продукт на 70 % представляет собой БФ.

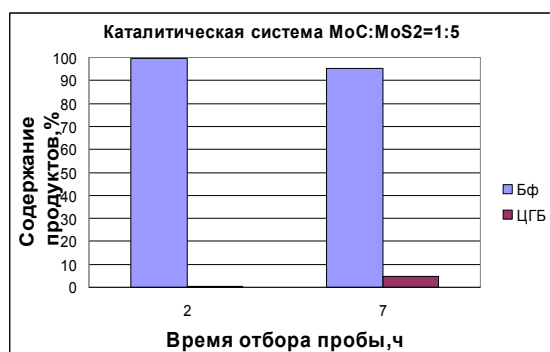


Рис.5. Сост ав продуктов для MoC+MoS₂

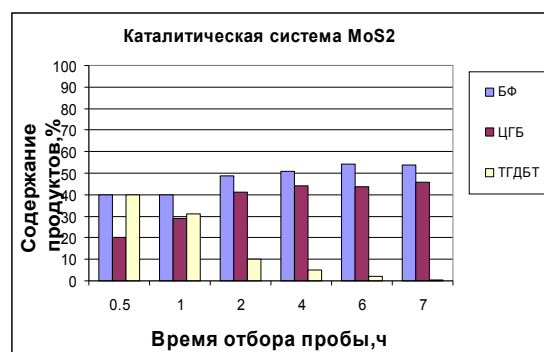


Рис.6. Сост ав продукт ов гидрогенолиза ДБТ в присут стви и MoS₂

Таким образом, впервые получена массивная двухкомпонентная система с высокой степенью гидродесульфирования ДБТ, отражающего наиболее устойчивые сернистые соединения в дизельных фракциях.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ВОДОРОДА НА КОМПОНЕНТАХ КАТАЛИЗАТОРА ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ НИЗКОСОРТНЫХ БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

Потапенко О.В., Доронин В.П., Сорокина Т.П., Крель О.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

Термические процессы переработки тяжелых нефтяных фракций (коксование, висбрекинг) позволяют получать ценные продукты (кокс, котельные топлива) и существенно увеличить глубину переработки нефти. В тоже время в данных процессах кроме целевых продуктов образуется побочная низкосортная бензиновая фракция с выходом более 10 % мас. на сырьё.

На основе исследований реакций межмолекулярного переноса водорода [1] предложен способ облагораживания бензинов вторичного происхождения без использования молекулярного водорода. Суть процесса состоит в сопряжении реакций дегидрирования нафтенов и реакций гидрирования олефинов и сераорганических соединений без выхода молекулярного водорода в газовую фазу за счёт протекания реакций межмолекулярного переноса водорода. В результате реакций межмолекулярного переноса водорода между нафтенами и олефинами образуются ароматические и изопарафиновые углеводороды, что приводит к повышению октановых характеристик бензина-продукта. Основным серосодержащим продуктом является сероводород. Процесс осуществляется на цеолитсодержащих катализаторах при 400 – 500 °С. Катализатор облагораживания близок по составу к катализатору крекинга. Отличия заключаются в его высокой активности в реакциях межмолекулярного переноса водорода, достигаемой за счёт модифицирования существующих компонентов или введения в композицию катализатора новых.

При разработке композиции катализатора облагораживания необходимо иметь обоснованные представления об основных направлениях и механизмах превращений углеводородов и тиофеновых соединений, а также об индивидуальных особенностях каждого компонента катализатора.

В работе изучены основные направления превращения углеводородов доноров (в т. ч. дейтерированных) и акцепторов водорода, тиофеновых соединений. Исследованы превращения модельных смесей на компонентах катализатора облагораживания.

Влияние типа донора водорода на остаточное содержание протонов с химическим сдвигом 4 – 6 ppm, определённым по ¹H-ЯМР-спектрам и соответствующим протонам при двойной связи С = С, в жидких продуктах облагораживания относительно количества, содержащегося в сырье, приведено на рис.1. Минимальное значение наблюдается при использовании в качестве донора водорода декалина, максимальное – о-ксилола.

Использование метода изотопных меток (дейтерированные соединения) позволило предположить направления превращения основных классов углеводородов и тиофеновых соединений, а также механизм процесса облагораживания. В качестве дейтерированного углеводорода использовали циклогексан-d₁₂. Главным объектом исследования в данных экспериментах являлись гексаны, как главные продукты реакций переноса водорода с молекул циклогексана на молекулы гексена-1.

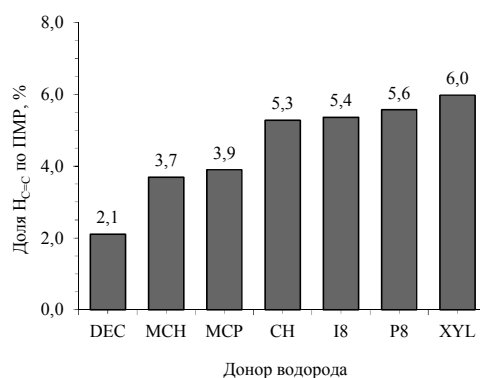


Рис. 1. Влияние типа донора на относительное остаточное содержание протонов (Ost) при двойной связи С = С в жидких продуктах облагораживания (CH – циклогексан, MCH – метилциклогексан, P8 – н-октан, XYL – о-ксилол, DEC – декалин, I8 – изооктан и MCP – метилциклопентан)

При использовании циклогексана-d₁₂ наблюдалось увеличение выхода фрагментов с m/z = 58 (рис.2, по данным хромато-масс-спектрометрии, пики изогексанов и н-гексана). Данные ионы соответствуют гексанам с одним атомом дейтерия. Увеличение образования ионов с m/z = 59, 60 и т.д. не наблюдалось. При этом при крекинге модельного сырья содержащего только циклогексан (т.е. несодержащего гексен-1) образование ионов с m/z = 58 не наблюдалось.



Рис. 2. Выход ионов $m/z = 57$ и 58 при крекинге сырья: а) не содержащего циклогексан- d_{12} , б) содержащего циклогексан- d_{12}

Катализатор облагораживания состоит из цеолитного компонента и матрицы. Цеолитный компонент содержит в своем составе цеолиты типа Y и ZSM-5. В композицию матрицы входили аморфный алюмосиликат, гидроксид алюминия и бентонитовая глина, смешанные оксиды Zn, Mg и Al.

Цеолиты в чистом виде обладают очень высокой активностью в реакциях крекинга и переноса водорода по сравнению с композиционными катализаторами облагораживания. Для осуществления процесса облагораживания необходимо применение биеолитных катализаторов. Цеолит HP3ЭУ способствует протеканию бимолекулярных реакций переноса водорода, а цеолит HZSM-5 обеспечивает крекинг n-парафинов и осуществляет ароматизацию промежуточных продуктов превращения, что способствует высоким октановым характеристикам получаемых бензинов.

Матрица катализатора облагораживания оказывает существенное влияние на каталитическую активность и стабильность системы в целом. Компоненты матрицы как и цеолиты способствуют протеканию реакций переноса. Индивидуально наибольшую активность проявляет аморфный алюмосиликат. При этом в составе катализатора наибольшей активностью обладают оксид алюминия и аморфный алюмосиликат. Это указывает на наличие взаимодействия между компонентами катализатора на стадии прокаливания и в процессе эксплуатации.

Физико-химические исследования частично выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. O.V. Potapenko, V.P. Doronin, T.P. Sorokina, V.P. Talsi, V.A. Likhobov, Applied Catalysis B: Environmental 2012, 117-118, 177–184.

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СМОЛ И АСФАЛЬТЕНОВ

^{1,2}Корнеев Д.С., ¹Певнева Г.С., ¹Головко А.К., ²Левашова А.И.

¹Институт химии нефти и СО РАН, г.Томск, пр.Академический, 4

²НИ Томский политехнический университет, г.Томск, пр.Ленина, 40

Высокое содержание в тяжелом нефтяном сырье (тяжелых нефтях, природных битумах) высокомолекулярных гетероатомных соединений – смол, асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье, обуславливают проблемы его переработки. Для увеличения глубины переработки такого сырья предлагаются различные подходы с использованием каталитических и термических процессов с целью получения более легкой «синтетической» нефти с уменьшенным содержанием высокомолекулярных гетероатомных соединений – смол и асфальтенов. Однако до настоящего времени

остается много невыясненных вопросов о поведении этих компонентов в термических процессах, об их взаимном влиянии.

Целью данной работы является исследование влияния соотношения смол и асфальтенов тяжелого нефтяного сырья на состав продуктов термоллиза.

Исследования проведены на модельных смесях, для получения которых использовались тяжелая нефть Барсуковского месторождения ($\rho=886 \text{ кг/м}^3$) и ашальчинский битум ($\rho=978 \text{ кг/м}^3$). Барсуковская нефть является среднесмолистой (7,1 % смол) с низким содержанием асфальтенов (0,4 %), соотношение смолы : асфальтены составляет 17,8. В ашальчинском битуме смол содержится 26,2 %, а асфальтенов - 6,2 %, соотношение смолы : асфальтены равно 4,2.

Смешением нефти с битумом приготовлены модельные смеси с различным содержанием смол (от 8,8 до 19,8 %) и асфальтенов (от 0,9 до 4,3 %) (рисунок), в которых соотношение смолы : асфальтены составляло 9,5; 7,0; 5,0; 4,6. Набор образцов, включая исходные нефть и битум охватывает широкий интервал содержания смол (7,1- 26,2 %) и асфальтенов (0,4-6,2 %) и их соотношения (4,2-17,8).

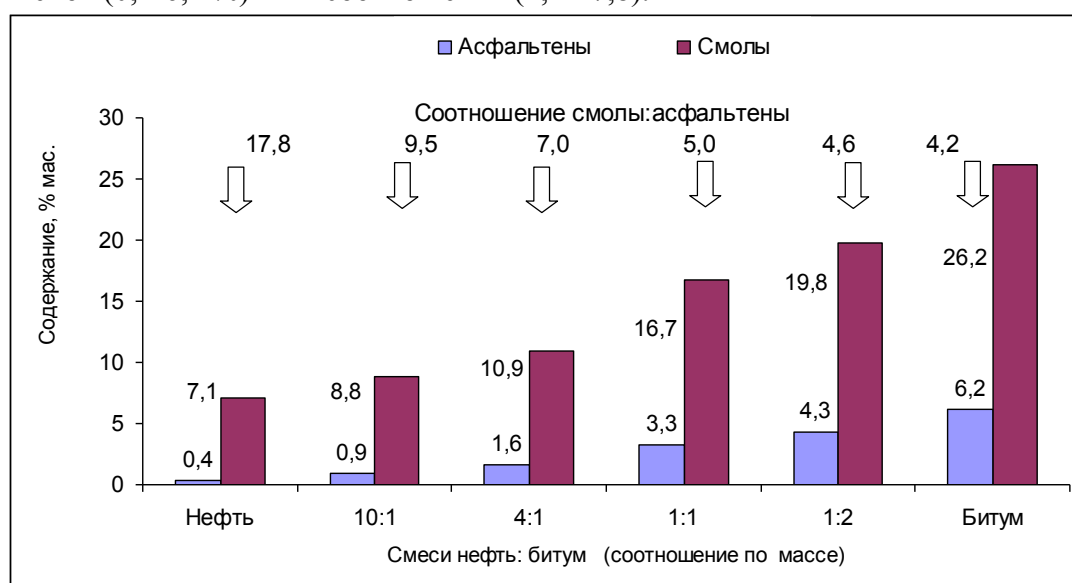


Рисунок – Содержание и соотношение смол и асфальтенов в исходных образцах

Термический крекинг исходных и модельных нефтяных систем проводился в реакторах объемом 12 см^3 в изотермическом режиме в течение 2 часов при температуре $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

По данным материального баланса при термоллизе нефтяной системы с минимальным соотношением смолы: асфальтены (4,2 - исходный битум) образуется наибольшее количество газообразных (8,4 %) и твердых (0,5 %) продуктов, в то время как термоллиз нефтяной системы с максимальным соотношением смолы: асфальтены, равным 17,8 (исходная нефть), приводит к образованию значительно меньших количеств газов (1,4 %) и твердых (0,1) продуктов.

Основными компонентами газообразных продуктов термоллиза всех смесей являются водород, метан и этан.

В процессе термоллиза в жидких продуктах увеличивается количество асфальтенов в 1,5- 2 раза и снижается содержания смол ~ на 30 % по сравнению с исходными смесями, при этом количество светлых фракций возрастает на 5-7 %.

Методом структурно-группового анализа определены структурные параметры средних молекул смол и асфальтенов исходных смесей и продуктов их термоллиза.

Показано, что в процессе термического крекинга протекают реакции деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов, приводящие к образованию низкомолекулярных смол и легких углеводородов, и параллельно реакции поликонденсации, способствующие образованию дополнительных количеств асфальтенов и твердого остатка.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОЛОВА И СУЛЬФАТ-ИОНОВ В НОСИТЕЛЬ Al_2O_3 НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ $Pt/SZ/Al_2O_3$ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ n-ГЕКСАНА

Л.И. Бикметова, К.В. Казанцев, Е.В. Затолокина, М.Д. Смоликов^{а,б}, А.С. Белый^{а,б}

^а ИППУ СО РАН г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

^б Омский государственный технический университет, г. Омск, пр. Мира, 11

Процесс изомеризации легких бензиновых фракций позволяет современным НПЗ производить моторное топливо на высоком уровне, обеспечивая качество бензинов, соответствующее требованиям технического регламента по классам 4, 5. В настоящее время в качестве катализатора изомеризации наиболее эффективной зарекомендовала себя система на основе сульфатированного диоксида циркония с нанесенной платиной. Известно также, что стоимость данного катализатора очень высока. Поэтому актуальным остается вопрос поиска новых эффективных каталитических систем для данного процесса.

В нашей работе проведены исследования катализаторов изомеризации C_5 - C_6 алканов, полученные нанесением активного компонента сульфатированного диоксида циркония на оксид алюминия. Изучено влияние добавок олова и SO_4^{2-} -ионов в оксид алюминия на каталитические свойства получаемых систем. Проведены исследования влияния способа нанесения предшественника активного компонента, его содержания, способа введения сульфат-иона, режима температурной обработки. Также изучено влияние текстурных характеристик катализаторов на фазовый состав и каталитические свойства в реакции изомеризации n-гексана.

В качестве носителей использовали как промышленные марки оксида алюминия, так и оксид алюминия лабораторной формовки. Прокаленный носитель пропитывали водным раствором соли сульфата циркония, затем сушили при $120^\circ C$ и прокаливали в муфеле при температуре $750^\circ C$. На полученную систему наносили Pt из раствора H_2PtCl_6 . После сушки катализатор прокаливали в токе осушенного воздуха при $500^\circ C$. Полученные образцы испытывали в реакции изомеризации n-гексана при в интервале температур 140 - $200^\circ C$ при $P = 15$ атм, $ОСПС = 0,5$ - 2 ч⁻¹, $H_2/n-C_6 = 3$ моль/моль.

В таблице 1 приведены каталитические свойства катализатора с наиболее высокими показателями. Выход жидких углеводородов C_{5+} достигает 97-98,9 % мас., выход наиболее ценного 2,2-ДМБ 27 % мас., а селективность составляет 96-98 в температурном интервале 140 - $180^\circ C$, что близко к показателям массивных катализаторов [1] при существенно меньшем (в 2-3 раза) содержании сульфатированного диоксида циркония в катализаторе.

t, °C	Конверсия n-C ₆	Селективность изомеризации	Выход, мас. %			
			Углеводороды C ₅₊	Изомеры гексана		Продукты крекинга (C ₁ -C ₄)
				2,3-ДМБ	2,2-ДМБ	
140	86	0,98	98,9	8	27	1,1
160	87	0,96	97,5	7	27	2,5
180	85	0,94	96,3	7	22	3,7
200	85	0,91	64,2	7	21	5,8

Табл. 1. Выход суммы изомеров гексана на нанесенном SZ катализаторе. Условия $ОСПС = 1$ ч⁻¹, $P = 15$ атм, $H_2/n-C_6 = 3$ моль/моль.

Литература

1. Данные ОАО «НПП Нефтехим», <http://www.nefthim.ru>.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АЗОТИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ КРЕКИНГА

Бобкова Т.В., Доронин В.П., Потапенко О.В., Сорокина Т.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

Исследования влияния азотистых соединений на превращения углеводородов в условиях каталитического крекинга уделяется большое внимание. Азотсодержащие соединения, сорбируясь кислотными центрами катализатора, нейтрализуют их. Активность катализатора после его регенерации восстанавливается, но присутствие азота заметно влияет на материальный баланс крекинга: уменьшаются выходы целевых продуктов, увеличиваются коксообразование и выбросы оксидов азота из регенератора [1 – 5].

В работе исследовано влияние азотистых соединений на превращения модельных углеводородов и реального сырья на катализаторах крекинга, модифицированных добавками оксидов, обладающих различными кислотно-основными свойствами.

Исследования каталитического крекинга *n*-ундекана при различном содержании пиррола в нем показали, что увеличение содержания азота в сырье из соединения нейтрального характера приводит к нелинейному уменьшению констант скорости реакции крекинга *n*-ундекана (рис. 1).

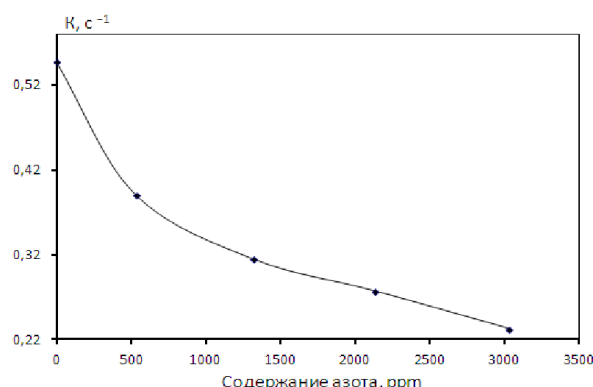


Рис. 1. Зависимость констант скорости реакции крекинга *n*-ундекана от содержания азота (на примере пиррола) в сырье

Установлено, что индол в большей степени отравляет катализатор при превращении углеводородов парафино-нафтенового ряда, являющихся сильными донорами водорода. Хинолин обладает наибольшей отравляющей способностью при крекинге углеводородов ароматического ряда, являющихся слабыми донорами водорода. В присутствии углеводорода донора водорода азотистые соединения легко переходят в аммиак – сильное основание и каталитический яд.

Введение оксидов Zn, Zr, Ce или Sr, нанесенных на оксид кремния, в состав каталитической системы приводит к увеличению устойчивости катализаторов к действию азотистых соединений. При этом увеличение кислотности добавки, исследованной методом ТПД-аммиака (кислотность определена по параметру «Th» [6]), приводит к увеличению степени превращения азотистого соединения (рис. 2) и *n*-ундекана.

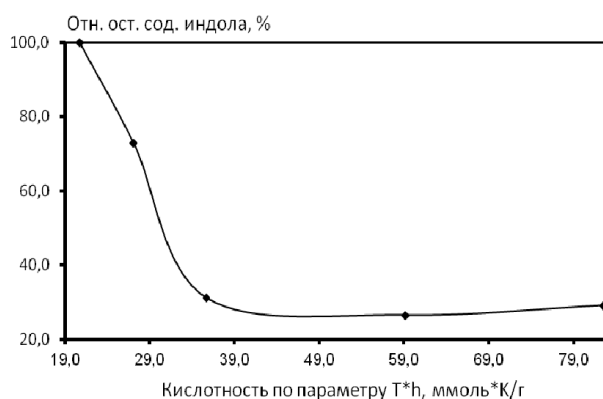


Рис. 2. Влияние концентрации кислотных центров добавки 10% MeO/SiO₂

Исследование каталитических систем с добавкой смешанных магнийалюминиевых оксидов показало, что они обладают большей активностью по сравнению с равновесным катализатором, кроме этого увеличивается вклад реакций переноса водорода. Наибольшей активностью и устойчивостью к действию азотистых соединений обладают катализаторы, содержащие магний-алюминиевые оксиды с низким мольным соотношением магния и алюминия.

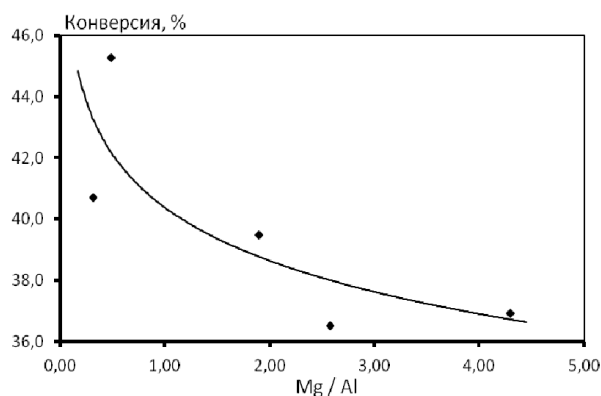


Рис. 3. Влияние соотношения смешанного магний-алюминиевого оксида на конверсию н-ундекана

Физико-химические исследования частично выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

- Ch-M. Fu, A.M. Schaffer, *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* 1985, 24, 68.
- Р.М. Масагутов, *Алюмосиликатные катализаторы и изменение их свойств при крекинге нефтепродуктов*, М.: Химия 1975.
- X. Zhao, A.W. Peters, G.W. Weatherbee, *Industrial and Engineering Chemistry Research* 1997, 36, 4535.
- В.М. Капустин, А.А. Гуреев, *Технология переработки нефти*. В 2 ч. Ч. 2. Деструктивные процессы. М.: КолосС 2007.
- G. Saeiro, P. Magnoux, J.M. Lopes, F.R. Ribeiro, *Applied Catalysis A: General* 2005, 292, 189.
- О.В. Потапенко, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, Т.И. Гуляева, В.А. Дроздов, *Влияние кислотных свойств добавок к катализатору крекинга на содержание серы в жидких продуктах* 2011, 1, 36а.

ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ В СМЕСИ С ТЯЖЕЛЫМ ГАЗОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА

Т.А. Мамедова, Х.Ш.Тюбов., Э.Н. Аскерова, Н.В. Гасанханова, Т.С. Лятифова,
В.М. Аббасов

Институт Нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНАзербайджана, Баку
Az1025, Баку, пр-т Ходжалы 30, тел +99412 490 24 76

Использование альтернативных нефти видов сырья приобретает широкие масштабы не только в процессах получения автомобильных топлив, но и в качестве сырья для нефтехимии.

Проведены исследования процесса получения низкомолекулярных олефинов C_2-C_4 в результате термокаталитического превращения тяжелого газойля каталитического крекинга в чистом виде и в смеси с триглицеридами растительных масел (хлопкового и использованных в пищевой промышленности).

Выявлено, что при термическом превращении тяжелого газойля каталитического крекинга при температурах $650-800^\circ C$ содержание этилена составляет 11,8-24,6% масс., пропилена - 8,7-14,7% масс.

Установлено, что добавление в состав перерабатываемого тяжелого газойля каталитического крекинга 10% смеси отработанных и хлопкового масел приводит к увеличению выхода газовой фазы на 2,3-4,0% масс. в интервале температур $650-800^\circ C$. Прирост в суммарном выходе олефинсодержащих газов составляет 1,3-3,0% масс.

Выявлено, что выход газовой фракции при термокаталитическом крекинге ТГКК в интервале температур $550-700^\circ C$ составляет 26,5 - 62,6% масс. Суммарный выход олефинсодержащих газов составляет 18,95-49,5% масс. и прирост его в сравнении с выходом олефинов C_2-C_4 термокрекинга ТГКК при температурах $650-700^\circ C$ составляет 7,3-12,9% масс. соответственно. Прирост в выходе этилена при этом составляет 6,7-8,9% масс.

Установлено, что термокаталитическое превращение смеси ТГКК с 10% хлопкового и отработанного растительных масел приводит к увеличению выхода газовой фракции на 1,7-4,5% масс

МЕМБРАННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНА

Лучихина В.С.^{а,б}, Чесноков В.В.^{а,б}, Чичкань А.С.^а, Ермоленко В.А.^{а,б}

^а Институт катализа СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр. академика Лаврентьева, 5

^б Новосибирский государственный технический университет, 630073, г. Новосибирск,
пр. К. Маркса, 20

Процессы каталитического дегидрирования углеводородов широко используются на практике в нефтепереработке и нефтехимии [1]. Рост добычи природного газа ставит перед газо- и нефтехимиками задачу перехода от их малопродуктивного сжигания к эффективному каталитическому превращению в ценные продукты (природные газы некоторых месторождений содержат до 20% этана). Один из возможных способов утилизации природного газа с высоким содержанием этана является каталитическое дегидрирование. Основной проблемой дегидрирования этана является наличие жестких

термодинамических ограничений. При окислительном дегидрировании этана снимаются термодинамические ограничения, но возникает проблема низкой селективности по целевому продукту- этилену. [2]. Решением этих проблем могло бы стать проведение процессов дегидрирования в каталитических реакторах с использованием водородпроницаемых мембран. Во внутренней части реактора, заполненной частицами катализатора, протекает процесс дегидрирования этана, а образующийся водород отводится через водородпроницаемую мембрану во внешнюю часть реактора. Отвод водорода из реакционного объема позволяет сместить равновесие реакции дегидрирования в сторону образования продуктов.

В работе было исследовано дегидрирование этана в мембранном реакторе с применением керамической мембраны (диаметр пор 3–5 нм) с нанесенным слоем Pd.

Равновесие в реакции дегидрирования этана $C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$, смещено в сторону образования этана.

В работе проведены сравнительные исследования зависимости выхода этилена от температуры при термическом, мембранном и мембранно-каталитическом дегидрировании этана. На рисунке 1 представлена сводная гистограмма зависимости выхода этилена от температуры при термическом, мембранном и мембранно-каталитическом дегидрировании этана.

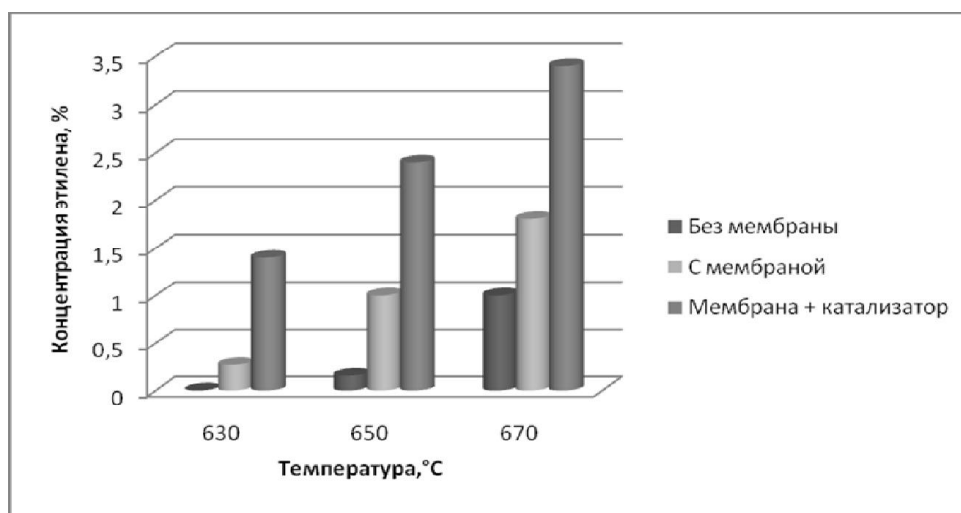


Рис. 1. Зависимость концентрации этилена от температуры при термическом, мембранном и мембранно-каталитическом дегидрировании этана

Из гистограммы видно, что при температуре 670 °C выход этилена с применением катализатора составил 3,4 %, что в 1,9 раз больше по сравнению с мембранным дегидрированием, и в 3,4 раза больше по сравнению с термическим дегидрированием этана.

Ещё более лучшие результаты удалось получить при разбавлении этана метаном. В этом случае равновесие реакции дегидрирования смещается в сторону продуктов реакции. Наилучший результат был получен на катализаторе CeO_2-ZrO_2 . Конверсия этана составила 14 % при селективности 74 % при 700 °C.

Литература

1. Л.М. Кустов, А.В. Кучеров, Е.Д. Финашина, Журн. Физ. Химии 2013, том 87, № 3, с. 357–363.
2. Н.В. Орехова, Л.М. Кустов, А.В. Кучеров, Наноматериалы функционального назначения 2012, Т.7, №11, с. 21–31.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ, ТЕКСТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В НАНОРАЗМЕРНОГО РУТИЛА, ПОЛУЧЕННОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Бессуднова Е.В.^а, Шикина Н.В.^а, Ушаков В.А.^а, Мельгунов МС.^а, Ищенко А.В.^а,
Рудина Н.А.^а, Исмаилов З.Р.^{а,б}

^а Институт катализа им. Г.К. Борескова, 630090, Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 5

^б Институт углеродной и химической материаловедения, 650000, Кемерово, просп. Советский, 18

Наноразмерный диоксид титана привлекает большое внимание благодаря своим уникальным физико-химическим и каталитическим свойствам; широко используется при производстве красок, оптических покрытий, светоделителей, антиотражающих покрытий, а также как суперкислотный катализатор. Рутил является наиболее термодинамически стабильной фазой и выступает эффективным носителем в некоторых каталитических процессах [1,2]. Однако использование коммерческого диоксида титана (рутил) ограничено из-за его низкой удельной поверхности $\sim 0.5-1.5$ м²/г. Методики синтеза нанорутила, описанные в литературе, приводят к формированию смеси двух и более полиморфов TiO₂ с выходом фазы рутила не превышающей 60%. Целью работы является получение наноразмерного рутила с высокой удельной поверхностью и выходом целевой фазы $\sim 100\%$, установление влияния параметров синтеза: мольного соотношения реагентов и температуры гидролиза TiCl₄ на структурные, текстурные и морфологические свойства нанорутила.

Нанорутил был синтезирован термолизом тетрахлорида титана в присутствии соляной кислоты при варьировании: температуры синтеза от 50 до 90 °С при [H₂O]/[Ti] = 39 в 0.5M HCl; мольного соотношения [Cl]/[Ti] от 4.0 до 4.8 при [H₂O]/[Ti] = 39, T=70 °С; мольного соотношения [H₂O]/[Ti] от 12 до 1000 в присутствии 0.5M HCl при 70 °С. Во всех трех сериях наблюдалось образование белого осадка – фазы рутила. Очищенные и высушенные образцы рутила были охарактеризованы методами РФА, КР, БЭТ, ртутной порометрии, АСМ, ПЭМВР и СЭМ, исследовалась динамика изменения структурных, текстурных и морфологических свойств рутила после его прокаливания образцов при 100 °С, 300 °С, 500 °С, 700 °С и 1000 °С.

Проведенные исследования показали, что формирование диоксида титана рутильной модификации зависит от баланса параметров синтеза: при выбранных постоянных значениях параметров [H₂O]/[Ti]=39, 0.5M HCl выход фазы рутила достигает максимума 99-100% при 80 и 90 °С, при варьировании мольного соотношения реагентов максимальный выход целевой фазы составил 85% и $\sim 100\%$ при [Cl]/[Ti]=4.2 и [H₂O]/[Ti]=65, соответственно.

Кристаллические фазы TiO₂ были идентифицированы методами РФА и КР. Рентгенографические исследования показали, что осадки представляют собой фазу рутила с размерами кристаллитов 55-70 Å в направлении [110] и 140-200 Å в направлении [002]. Раман-спектры высушенных образцов имеют ярко выраженные полосы в области 248, 442 (E_g) и 608 (A_{1g}) см⁻¹, соответствующие решетчатым колебаниям рутила.

Исследование текстурных свойств порошков рутила, полученных при разных температурах, показало, что все образцы характеризуются высоким значением удельной поверхности и имеют разнороднопористую структуру, включающую микро-, мезо- и макропоры, соотношение которых меняется в зависимости от температуры синтеза (рис.1). По данным БЭТ удельная поверхность и объем пор образцов температурной серии составляют 110-140 м²/г и 0.09-0.12 см³/г, соответственно. По данным ртутной порометрии объем пор составил 0.13-0.4 см³/г.

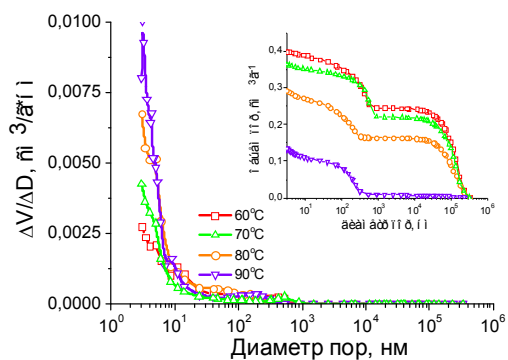


Рис. 1. Дифференциальные и интегральные кривые распределения пор по размерам образцов рутила, полученных при температурах 50-90 °С.

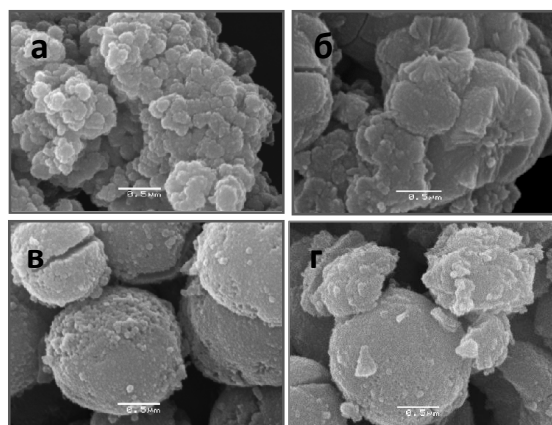


Рис. 2 СЭМ изображения сухих порошков рутила, полученных из $TiCl_4$ при температуре: а) 50 °С, б) 60 °С, в) 80 °С, г) 90 °С.

Согласно данным ПЭМ исследований, кристаллиты образуют иглы или пластины, объединенные в вероподобные агломераты различной плотности упаковки. При повышении температуры синтеза наблюдалось увеличение длины игл и плотности агломератов. АСМ и ПЭМ исследования показали, что низкотемпературные образцы рутила распадаются на отдельные иглы и агломераты под действием ультразвука, а высокотемпературные образцы устойчивы. СЭМ исследования показали, что образцы, имеют многоуровневую систему упаковки: при 50-70 °С образуются конгломераты из недосформированных сфер, состоящих из радиально сочлененных агломератов в виде веера (рис.2 а, б), и автономных сфер при повышении температуры синтеза до 80-90 °С (рис. 2 в, г).

Динамика изменения текстурных и морфологических свойств наноразмерного рутила после прокаливания прослеживается на примере образца, синтезированного при 70 °С. Значительные изменения наблюдались уже после 300 °С. Нитевидные кристаллы преобразуются в пластинчатые частицы, размер которых увеличивается с температурой прокаливания и составляет 10-20 нм при 300 °С, 20-30 нм при 500 °С, 50-70 нм при 700 °С и более 300 нм при 1000 °С. С повышением температуры изменяется также и форма кристаллов от вытянутых пластинок при 300-500 °С до восьмигранников при 700-1000 °С. ПЭМВР исследования позволили проследить динамику изменения пористой структуры образцов в зависимости от температуры прокаливания: от микро- и мезопористой в исходных образцах, мезопористой в образцах, прокаленных при 300 и 500 °С до практически непористой в образцах, прокаленных при 700 и 1000 °С. При повышении температуры прокаливания наблюдается уменьшение дефектности, количества границ между частицами и рост кристалличности образцов. Изменения структуры, текстуры и морфологии образцов при прокаливании наблюдаются только на уровне кристаллитов и агломератов. По данным СЭМ метода размер частиц порошка (конгломератов) и их морфология практически не меняются при прокаливании вплоть до 1000 °С.

Литература

1. X. Bokhimi, R. Zanella, A. Morales, V. Maturano, C. Angeles-Chavez, J. Phis. Chem. 2011,115, 5856.
2. H. Ando, Y. Uchida, K. Seki, K. Knapp, Sumitomo Kagaku 2010, 2.

РЕАКЦИИ КРОСС-СОЧЕТАНИЯ К[С₆F₅BF₃]
С АРИЛ- И БЕНЗИЛ ГАЛОГЕНИДАМИ

Шабалин А.Ю.^а, Адонин Н.Ю.^а, Бардин В.В.^{а,б}, Пармон В.Н.^а

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия, 630090,
пр. академика Лаврентьева 5

^бНовосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск,
Россия, 630090, пр. академика Лаврентьева 9,
e-mail: shabalin@catalysis.ru

Полифторированные несимметричные биарилы являются ценными полупродуктами для получения новых высокотехнологичных материалов, фармацевтических препаратов, средств защиты растений. Известные способы получения полифтораренов, содержащих биарильный фрагмент, основаны на многостадийных синтезах, при чем одна из наиболее сложных стадий связана с введением полифторароматической группы в молекулу [1]. В связи с этим актуальной является задача разработки новых подходов к получению таких соединений исходя из доступных предшественников.

Одним из наиболее эффективных путей образования углерод-углеродных связей представляются катализируемые комплексными соединениями палладия реакции кросс-сочетания борорганических реагентов с органическими электрофилами. Ранее нами были найдены условия, позволяющие получать полифторированные биарилы с высокими выходами путем взаимодействия К[С₆F₅BF₃] (1) с высокоактивными солями аренидазона [2] или арилйодидами [3]. Вместе с тем, попытки применения более доступных электрофилов – арилбромидов и арилхлоридов не привели к удовлетворительным результатам.

В настоящей работе мы установили, что использование комплексов палладия со стабилизирующими лигандами - стерически затрудненными третичными фосфинами PR'(R'')₂ (R' = биарил, алкил; R'' = алкил) позволяет осуществить реакцию соли 1 не только с замещенными бром- и хлорбензолами, но и менее реакционноспособными бензилбромидом и бензилхлоридом (Рис. 1).

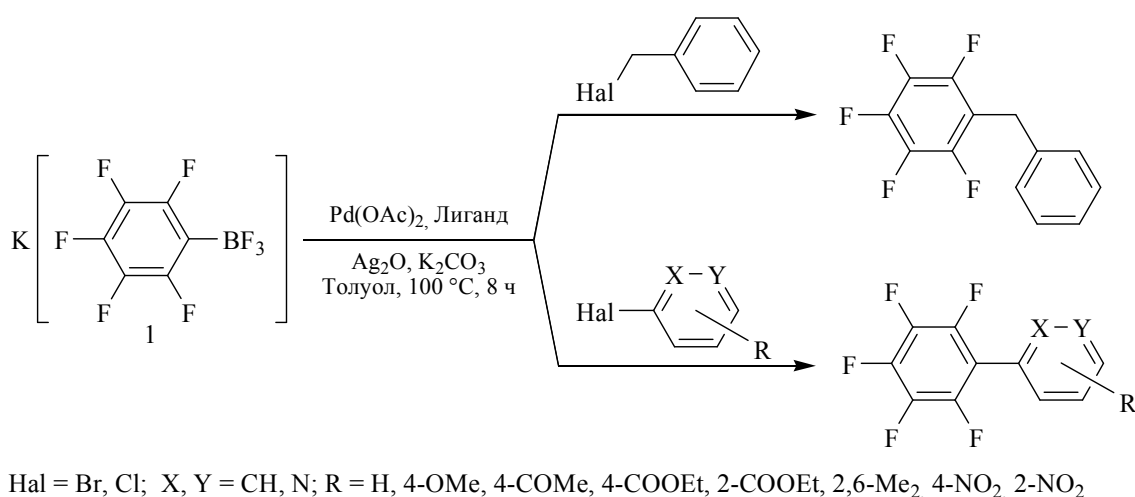


Рис. 1. Катализируемые Pd(OAc)₂/2PR'(R'')₂ реакции кросс-сочетания К[С₆F₅BF₃] (1) с арил- и бензилгалогенидами

В ходе работы исследовалось влияние природы и строения используемого органического лиганда на активность катализатора, генерируемого *in situ*, и селективность реакции кросс-сочетания.

Литература

1. Organofluorine Chemistry, Ed. R. E. Banks, B.E. Smart and J. C. Tatlow, Plenum Press, New York, 1994.
2. H. J. Frohn, N.Y. Adonin, V.V. Bardin, V.F. Starichenko, J. Fluorine Chem. 2002, 117, 115.
3. N. Y. Adonin, D. E. Babushkin, V.N. Parmon, V.V. Bardin, G.A. Kostin, V.I. Mashukov, H. J. Frohn, Tetrahedron 2008, 64, 5920.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ БИРАДИКАЛОВ В РАДИКАЛЬНОЙ КОНТРОЛИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

Б.Б. Канагатов, М.В. Еделева, Д.А. Пархоменко, Л.Е. Татарова, С.Е. Толстиков, Е.В. Третьяков, В.И. Овчаренко, Е.Г. Багрянская.

ФГБУ Институт «Международный томографический центр» СО РАН, 630090, Новосибирск, Институтская 3А.

Радикальная контролируемая полимеризация (РКП) в присутствии нитроксильных радикалов (НР) является современным методом получения высокотехнологичных полимеров. РКП сочетает в себе простоту проведения обычной радикальной полимеризации и синтетические возможности ионной полимеризации по получению узкодисперсных полимеров с заданной молекулярной массой и структурой цепи. Актуальным направлением в РКП является поиск новых медиаторов полимеризации, позволяющих получать полимеры сложной структуры. При использовании алкоксиаминов на основе нитроксильных бирадикалов (НБР), возможно в двухстадийном процессе получить блок-сополимер состава АБА. Известно применение НБР симметричного строения. Особенность таких соединений - процесс полимеризации, при которой каждая из нитроксильных групп ведет себя как изолированный радикал. При использовании несимметричных НБР можно ожидать интересных эффектов при полимеризации.

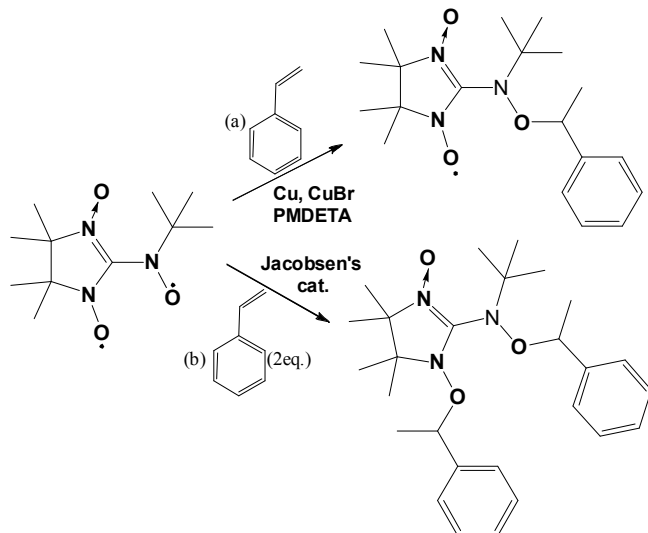


Рис. 1. Схема синтеза бис(алкоксиаминов)

Разработан метод синтеза нового бис(алкоксиамина) 2 на основе НБР 1 несимметричной структуры. Установлено, что реакция алкилирования 1 по методу Матяшевского проходит только по одной нитроксильной группе с образованием продукта 3 (реакция а), что было подтверждено методом ЭПР. При взаимодействии НБР 1 с двумя эквивалентами стирола в присутствии катализатора Якобсена (реакция б) выделено диамагнитное соединение, со структурой бисалкоксиамина 2 (по данным ЯМР). Исследование методом ЭПР показало, что при Рис. 1. Схема

синтеза бис(алкоксиаминов) термоллизе в присутствии кислорода происходит разложение в двухстадийном процессе с последовательным гомолизом C-ON связей в молекуле 2. В дальнейшем планируется установить детальный механизм разложения 2 и использовать его полимеризации различных мономеров.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проекты № 12-03-1042а, 12-03-00737а, 12-03-33010), ОХНМ 5.1.1 и Грантов Президента Российской Федерации МК-1654.2013.3 и МК-5791.2013.3.

Литература

1. М. В. Еделева. Влияние реакции протонирования и переноса атома водорода в алкоксиаминах на механизм и кинетику радикальной полимеризации, контролируемой нитроксильными радикалами. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук /Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремального состояния вещества. Новосибирск, 01.04.07.
2. Axel H.E. Muller and Krzysztof Matyjaszewski / Controlled and Living Polymerizations: Methods and Materials // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009
3. Nicole L. Hill and Rebecca Braslau / Synthesis and Characterization of a Novel Bisnitroxide Initiator for Effecting "Outside-In" Polymerization / Macromolecules 38, 9066-9074, 2005

БИЦЕОЛИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КРЕКИНГА. ВЛИЯНИЕ МОДУЛЕЙ ЦЕОЛИТОВ НА ВЫХОД ОЛЕФИНОВ C₃-C₄

Лутченко^{1,2} А.С., Липин³ П.В., Сорокина³ Т.П., Доронин³ В.П.

¹Омский Государственный Технический Университет, Омск

²Открытое акционерное общество «Газпромнефть – Омский НПЗ», Омск

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, Омск

Катализаторы глубокого крекинга, как и современные катализаторы традиционного крекинга, – сложные композитные материалы, состоящие из матрицы и цеолитного компонента, каждый из которых играет свою роль [1]. Матрица, брэнстедовские и люисовские кислотные центры которой обладают высокой каталитической активностью, осуществляет первичный крекинг тяжелых углеводородов сырья. Кроме того, матрица обеспечивает физические свойства катализаторов, такие как износостойчивость, насыпная плотность, фракционный состав и др. Цеолиты осуществляют крекинг сырья, а также вторичный крекинг бензиновой фракции до олефинов C₃-C₄.

Свойства катализаторов не являются аддитивными относительно содержания составляющих их компонентов, так как они взаимно влияют друг на друга. Это относится как к характеристикам пористой структуры, так и, в большей степени, к каталитическим свойствам катализаторов крекинга.

В состав современных катализаторов глубокого крекинга входят цеолиты типа Y и ZSM-5. Цеолит Y имеет структуру фожазита с размером окон 0,74 нм. Цеолит ZSM-5 относится к структурному типу пентасила с системой пересекающихся под прямыми углами каналов: прямые каналы с размером окон 0,53 × 0,56 нм и синусоидальные с размером 0,51 × 0,55 нм [2].

Одной из важнейших характеристик цеолитов является силикатный модуль – соотношение оксида кремния к оксиду алюминия. От значения данного параметра во многом зависят кислотные свойства цеолитов, а, следовательно, и их каталитическая

активность. В результате, варьируя значения силикатных модулей цеолитов можно добиваться изменения распределения целевых продуктов крекинга.

Целью данной работы является изучение влияния значений силикатных модулей цеолитов Y и ZSM-5 входящих в состав бицеолитных катализаторов крекинга на выход олефинов C₃-C₄.

По результатам каталитических испытаний установлено, что цеолит ZSM-5 должен иметь низкий силикатный модуль (около 30). В этом случае наблюдаются высокие выходы пропан-пропиленовой и бутан-бутиленовой фракций с повышенным содержанием в них олефинов. Показано, что использование цеолита Y с высокими значениями силикатного модуля (60; 80) нецелесообразно, т.к. в этом случае происходит существенное снижение конверсии вакуумного газойля. Для бицеолитных образцов определено, что оптимальным значением силикатного модуля цеолита Y, с точки зрения выхода олефинов C₃-C₄, является модуль около 12. Выход бензиновой фракции при этом сохраняется на достаточно высоком уровне. Определено, что для достижения существенного увеличения выхода непредельных углеводородов в газовых продуктах крекинга необходимо, чтобы содержание цеолита ZSM-5 в составе бицеолитного катализатора было или сопоставимо с содержанием цеолита Y, или выше.

Литература

1. В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, Российский химический журнал, 2007, LI, 23.
2. M.A. den Hollander, M. Wissink, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal., A, 2002, 223, 85.

ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ПЕРОКСИДА НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ ТЕРМОКРЕКИНГА ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ

Карпов Ю. О., Кривцов Е. Б., Головкин А. К.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти и
Сибирского отделения Российской академии наук (ИХН СО РАН), 634055, г. Томск,
пр. Академический, 4, e-mail: Najika@sibmail.com

Постоянное увеличение спроса на моторные топлива, ужесточение экологических требований к товарным нефтепродуктам в совокупности с неуклонным сокращением доли добываемых легких нефтей в мире приводит к необходимости покрывать дефицит в продуктах нефтепереработки за счет ежегодного увеличения доли тяжелых сернистых и высокосернистых нефтей, вовлекаемых в переработку [1]. В результате в общем балансе продуктов нефтепереработки увеличивается количество вакуумных дистиллятов и остаточных фракций, обогащенных серосодержащими соединениями. Разработка методов деструкции смолисто-асфальтеновых компонентов с одновременным удалением серосодержащих соединений существенно повысит эффективность термических процессов деструкции тяжелого углеводородного сырья, позволит получать нефтепродукты с низким содержанием высокомолекулярных и гетероатомных соединений с высоким содержанием легкокипящих фракций [2].

Целью данной работы являлось установление состава жидких продуктов термокрекинга вакуумного газойля в зависимости от способа применения пероксида бензоила (ПБ) (окислитель или радикалообразующая добавка).

В качестве объекта исследования взят вакуумный газойль (ВГ) Новокуйбышевского НПЗ, в составе которого содержится: масел – 94,98 %, смол – 4,95 %, асфальтенов – 0,07 %, серы 2,02 % мас. Газойль не содержит фракций, выкипающих до 200 °С, количество фракций 200–360 °С составляет 49,6 % мас. В качестве иницирующей добавки использовался пероксид бензоила (концентрация ПБ в растворе составляла 75 % мас. NS

Code 2916 32 00 производитель EMD MILLIPORE). Инициированный крекинг газойля проводился в реакторах-автоклавах объемом 12 см³, в которые загружались необходимая навеска газойля и ПБ. Продолжительность крекинга составляла от 40 до 100 минут при температурах 400 - 500 °С. Результаты представлены в таблице.

Установлено, что увеличение температуры крекинга ВГ не приводит к увеличению количества кокса и газовых продуктов. Основным типом протекающих реакций является конденсация компонентов масел с образованием смол и асфальтенов. Увеличение температуры и продолжительности процесса термолита приводит к уплотнению продуктов реакций: содержание смол увеличивается в среднем в два раза, падает количество масел, процессы крекинга смолисто-асфальтеновых компонентов практически не идут. Проведение крекинга газойля без добавок при температурах 400 – 500 °С в целом приводит к улучшению фракционного состава содержание фракции нк–200 °С возрастает на 12,3 % мас.. Увеличение продолжительности крекинга при 450 °С с 40 до 100 мин. приводит к схожим результатам: увеличивается содержание фракций нк–200 °С на 7,7 %, 200–360 °С на 6,2 % мас..

Крекинг смеси ВГ с пероксидом бензоила (5 % мас., 400 – 500 °С, 60 мин) приводит к ухудшению свойств получаемого продукта (содержание масел падает на 7 %, содержание фракций нк-360 °С увеличивается на 6,2 %), при этом содержание S_{общ} в маслах снижается всего на 0,14 % мас. Предварительная окислительная обработка газойля пероксидом бензоила (мольное соотношение ПБ:S_{общ} = 1:1, продолжительность окисления 1 час, температура – 80 °С, скорость перемешивания 1500 об/мин) с последующим термолитом (450 °С, 60 мин) приводит к снижению количества масел в продуктах крекинга на 15 %, при этом содержание серы снижается на 0,71 % мас. (38,4 % отн.), количество фракций нк-360 °С возрастает на 11 % мас. Общее для протекающих реакций является то, что крекинг масел и смол протекает интенсивно, образуются более низкомолекулярные продукты – значительные количества газа.

Увеличение продолжительности крекинга ВГ при 450 °С с 40 мин до 100 мин приводит к различию в составе продуктов для радикалообразующего и окислительного типов воздействия иницирующей добавки. В случае радикалообразующего воздействия наблюдается снижение количества смол на 3 % мас. и стабильное содержание масел в продуктах реакции при увеличении продолжительности процесса. Однако количество фракций нк-360 в данном случае снижается на 7 %. Предварительная окислительная обработка позволяет снизить содержание смол на 6 %, масел на 3 %, но при этом наблюдается схожее снижение фракционного состава на 7 % мас.

Возможно, введение данной иницирующей добавки благоприятно влияет на протекающие реакции укрупнения и конденсации ароматических соединений в полициклоароматические соединения и далее в смолы иоднако образующиеся смолы более низкомолекулярные чем исходные.

Таблица. Материальный баланс и вещественный состав продуктов крекинга в различных условиях вакуумного газойля

Образец	Собщ в маслах, мас. %	ММ смол	Выход, мас. %			Состав жидких продуктов, мас. %		
			Газ	Жидкие	Кокс	Масла	Смолы	Асфальтены
Исх. газойль	1,85	311	0	100	0	95,0	4,95	0,07
400°С 60 мин	1,63	н.о.	0,1	99,9	0	95,3	4,4	0,11
450°С 60 мин	1,62	491	0,1	99,8	0,1	94,3	5,4	0,07
100 мин	1,20	355	0,2	99,7	0,1	88,4	11,2	0,07
500°С 60 мин	1,56	336	0,1	99,8	0,1	91,2	8,3	0,29
100 мин	0,94	н.о.	12,2	86,1	1,7	65,2	5,7	15,2
ПБ 5%								
400°С 60 мин	1,85	н.о.	0,1	98,8	1,1	88,1	11,3	0,36
450°С 60 мин	1,71	294	0,1	99,1	0,8	86,8	12,1	0,2
100 мин	1,79	286	2,5	95,9	1,6	86,4	9,1	0,4
500°С 60 мин	1,69	н.о.	0,2	99	0,8	87,5	11,1	0,34
Мольное соотношение ПБ:S 1:1, 1 час окисления, 80 °С								
400°С 100 мин	н.о.	н.о.	0,1	99,8	0,1	79,8	18,1	1,8
450°С 60 мин	1,76	228	4	93,7	2,3	76,2	15,6	2,0

100 мин	1,14	302	4,5	92,9	2,6	79,4	9,6	3,9
500°C 60 мин	н.о.	н.о.	5,6	91,9	2,5	80,4	10,1	1,4
100 мин	2,16	н.о.	16,5	78,5	5	65,9	10,3	2,3

Показано влияние ПБ на термические превращения высокомолекулярных соединений тяжелого углеводородного сырья, определена зависимость изменения содержания S в маслах в зависимости от условий проведения крекинга и предварительной обработки. Показано, что добавка ПБ ускоряет процессы деструкции смолистых компонентов, происходит снижение их молекулярной массы; интенсифицируется деструкция масел; снижается содержание $S_{\text{общ}}$ в маслах (на 39 % отн., 450°C, 60 мин, мольное соотношение ПБ:S 1:1, окисление 1 час, 80 °C).

Литература

1. Dishun Zhao, Hongwei Ren, Jianlong Wang, Yu Yang,, Ying Zhao. // Energy and Fuels. 2007. V. 21. № 5. P. 2543.
2. Paolo De Filippis, Giuseppe Liuzzo, Marco Scarsella, Nicola Verdone. // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2011. V. 50. № 18. P. 10452.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОКОЦЕНТРИРОВАННОГО ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПРИ ЕГО ХРАНЕНИИ В ЕМКОСТЯХ ИЗ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ

В.А. Косых, Ш.Л. Гусейнов

ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС 111123, ш. Энтузиастов, 38, Москва, Россия

Согласно Международным правилам ДОПОГ-99 перевозка высококонцентрированного пероксида водорода (ВПВ) допускается только в емкостях из нержавеющей стали, в России требования к транспортировке и хранению ВПВ регламентируются ГОСТ Р 50632-93, допускается использование исключительно алюминиевых емкостей.

В связи с этим были проведены исследования возможности хранения пероксида водорода отечественного производства, с концентрацией 85% (ПВ-85) в емкостях из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т.

Несмотря на то, что скорость разложения очищенных растворов ПВ очень низка, практически, невозможно достичь таких идеальных условий, как совершенная чистота раствора и полное отсутствие каталитического эффекта со стороны стенок сосуда или же растворенных или взвешенных примесей. На практике разложение в период хранения или в процессе применения ПВ сводится к минимуму при соблюдении следующих условий:

- изготовление ПВ в состоянии высокой чистоты;
- добавка стабилизаторов, которые противодействуют эффекту каталитических примесей или поверхности сосуда;
- контроль среды, с которой ПВ приходит во взаимодействие.

Если рассматривать процесс стабилизации растворов пероксида водорода (не считая контроля pH и температуры) в самом широком аспекте, то он сводится к инактивированию каталитически активных веществ, которые находятся в растворенном или взвешенном состоянии в растворе или содержатся на стенках сосуда.

Чистота высококонцентрированного ПВ, выпускаемого в настоящее время, достаточно высока, поэтому разложение, наблюдаемое при хранении, чаще всего обусловлено гетерогенной реакцией на стенках емкости. Относительная роль поверхности сосуда определяется свойственной материалу сосуда инертностью к ВПВ и физическими свойствами поверхности (например, степенью гладкости стенок).

В работе исследована стабильность ВПВ, содержащего в качестве стабилизаторов пирофосфорно-кислый натрий и оловянно-кислый натрий, а в качестве ингибитора коррозии

– азотнокислый аммоний при контакте с нержавеющей сталью марки 12Х18Н10Т в зависимости от способа обработки контактирующей поверхности (только химическая пассивация или химическая пассивация с полировкой) и проведена оценка эффективности некоторых представителей класса фосфоновых кислот в качестве дополнительных стабилизаторов.

Известно, что фосфоновые кислоты применяются в качестве стабилизаторов ПВ. Так, для этой цели использовали фенилфосфоновую кислоту и ее соли в сочетании с такими известными стабилизаторами как станнаты, нитраты и пирофосфаты [1]; аминокислоты [2]; этилендиаминотетра(метиленфосфоновую) и диэтилентриаминопента(метиленфосфоновую) кислоты; аминотрис(метиленфосфоновую) кислоту с концентрацией от 0,001 до 5 % масс.; смесь аминотрис(метиленфосфоновой) и нитрило(метиленфосфоновой) кислот с добавкой станната натрия для стабилизации 35% масс. ПВ [3].

В качестве дополнительных стабилизаторов ВПВ использовали глицилбисметилфосфоновую (ГБМФ), нитрилотриметилфосфоновую (НТМФ) кислоты и смесь оксиэтилендифосфоновой с нитрилотриметилфосфоновой кислот в растворе аммонийных солей [4].

Для повышения чистоты поверхности образцов НЖС проведена химическая обработка и пассивация изделий.

Для уменьшения шероховатости внутренней и наружной поверхности образцов НЖС, изделия были подвергнуты операциям шлифования и полирования. Качество обработки оценивалось по образованию зеркальной поверхности на изделиях.

В результате проведенных исследований установлено, что обработка поверхности НЖС (химическая пассивация) значительно повышает устойчивость ПВ к разложению. При этом повышение чистоты обработки (шлифовка и полировка) придает ПВ дополнительную стабильность.

Так, при контакте ПВ, стабилизированной фосфоновыми кислотами (ФК) с НЖС, обработанной только химической пассивацией, концентрация ПВ остается постоянной в течение 6-ти недель (рис.1). Тогда как дополнительная обработка поверхности НЖС позволяет сохранять ПВ от 2,5 до 4-х месяцев (рис.1). Эффективность, использованных в данной работе в качестве дополнительных стабилизаторов фосфоновых кислот, различна и время сохранения нужного уровня концентрации при их применении варьируется от 2-х до 4-х месяцев.

Наименее эффективной оказалась смесь оксиэтилендифосфоновой и нитрилотриметилфосфоновой кислот в растворе аммонийных солей, ВПВ сохраняет стабильность в течение всего 1 месяца, а затем концентрация начинает падать достаточно быстро и через 4 мес составляет всего 68,5 % масс. , а через 6 мес. практически полностью разлагается (рис.1).

НТМФ и ГБМФ (0,05% масс) позволяют сохранять нужный уровень концентрации ПВ в течение 16-10 недель соответственно. Дальнейший распад ПВ идет очень медленно и через 8 месяцев концентрация снижается лишь до 82,3 и 80,2% масс. соответственно (рис.1.).

Снижение содержания НТМФ до 0,005 % масс показало, что в данном случае ПВ стабильна в течение 7-и нед, затем скорость разложения ВПВ увеличивается и через 14 недель составляет 73% масс. Из полученных данных следует, что концентрация НТМФ, составляющая 0,005% масс. менее эффективна.

При хранении ВПВ в сосудах из нержавеющей стали без дополнительного стабилизатора распад ВПВ начинается уже на первой неделе и к концу 23-ей достигает 0,6% масс.

Таким образом показано, что использование в качестве дополнительных стабилизаторов фосфоновых кислот и комплексная обработка поверхности емкостей из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т позволяют значительно увеличить срок хранения ПВ.

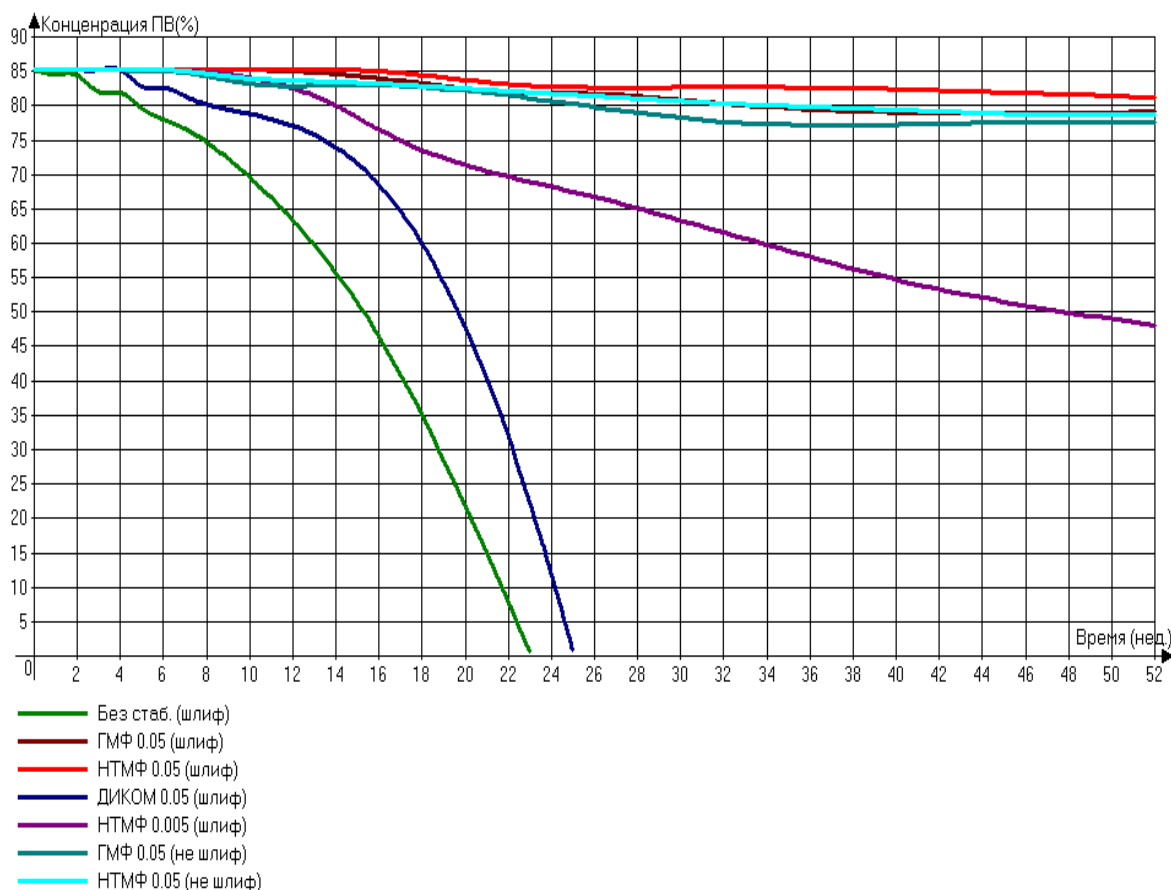


Рисунок 1. Зависимость концентрации (массовой доли) образцов исходного ВПВ и модернизированного 0,05% ГМФ, 0,05% НТМФ, 0,05% ДИКОМ и 0,005% НТМФ от времени контакта с шлифованными и нешлифованными патрубками из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т

Литература

1. United States Patent 4061721, 1977.
2. S.Groft, B.C.Gilbert, J.R.Lindsay Smith, J.K. Stell and W.R. Sanderson, J.Chem.Soc., Perkin Trans. 2, 1992, 153-160.
3. Covette B., Zutterman F., Japanese Journal of Paper Technology, 42,5, 51-54, 1999.
4. United States Patent 4362706, 1982

НАПРАВЛЕННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ АКТИВНОСТИ И КАТИОНООБМЕННЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ В НЕПРЕРЫВНЫХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ ПРОЦЕССАХ

Лескив М.Н., Кузьмин В.И.

Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск, Академгородок 50, стр.24

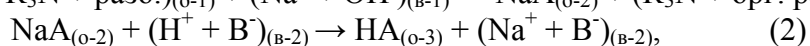
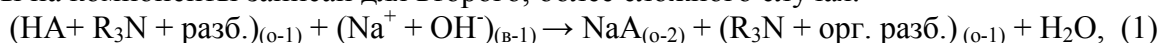
Экстракция катионообменными экстрагентами широко применяется в технологиях редких, цветных и благородных металлов, и традиционно, в таких процессах управление извлечением металлов осуществляется за счет изменения составов водных растворов (исходного технологического и реэкстрагирующего), а органическая фаза в цикле не претерпевает изменений и, фактически, является лишь селективным переносчиком извлекаемого элемента. В таких процессах для эффективного извлечения катионов

металлов из растворов с высокой кислотностью необходимо применять концентрированные растворы органических кислот с большой константой экстракции. Тогда реэкстракция металла путем повышения кислотности реэкстрагирующего раствора становится проблематичной и нередко именно от ее решения зависит возможность практической реализации процесса. Однако проблема может быть решена путем изменения активности катионообменного экстрагента при переходе от стадии экстракции к стадии реэкстракции: например, разбавлением экстрактов органическим разбавителем или введением в экстракты добавок, связывающих органическую кислоту (для этого в настоящей работе использовали триоктиламин). При взаимодействии этих органических соединений образуются прочные соли, а концентрация и, следовательно, активность исходной органической кислоты может быть снижена на несколько порядков. Однако этот процесс может быть реализован в непрерывном режиме лишь при условии последующего разделения органической фазы на исходные компоненты, для восстановления активности катионообменного экстрагента, направляемого на стадию экстракции. В этой связи, разработка новых подходов к управлению процессами «экстракции – реэкстракции», в частности, для извлечения, разделения и концентрирования катионов металлов из кислых растворов выщелачивания, является актуальной задачей.

Одним из перспективных процессов, который, на наш взгляд, может быть использован для этой цели, является «трехфазная» экстракция, основанная на отличиях растворимости органических компонентов в различных растворителях. Возможности нового процесса изучены на примерах систем: «никель - бис(2,4,4-триметилпентил)дитиофосфиновая кислота (Суапех 301)», «редкоземельные металлы (РЗМ) - ди(2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК)».

Рассмотрено оба варианта направленного изменения активности катионообменных экстрагентов (НА) в органической фазе как путем разбавления экстрагента органическим растворителем, так и путем связывания его в соль с амином при последующем восстановлении активности за счет «трехфазной» экстракции.

Концентрирование и регенерация органической кислоты после стадии реэкстракции достигается разделением НА, R₃N и углеводородного растворителя обработкой органической фазы водным раствором NaOH (1) с последующим переводом натриевой формы экстрагента в протонированную (2). Межфазный процесс разделения органической фазы на компоненты записан для второго, более сложного случая.



где индексы (o-1), (o-2), (o-3) обозначают принадлежность компонента к исходной органической фазе, промежуточной «третьей» фазе (мицеллярному раствору - натриевая форма экстрагента, малорастворима в органических растворителях) и концентрированной органической кислоте; а индексы (в-1), (в-2) – принадлежность компонента к фазе раствора гидроксида натрия или минеральной кислоты, соответственно.

Принципиальная схема проведения процесса по второму варианту с использованием «трехфазной» экстракции (ТФЭ) представлена на рис.1.

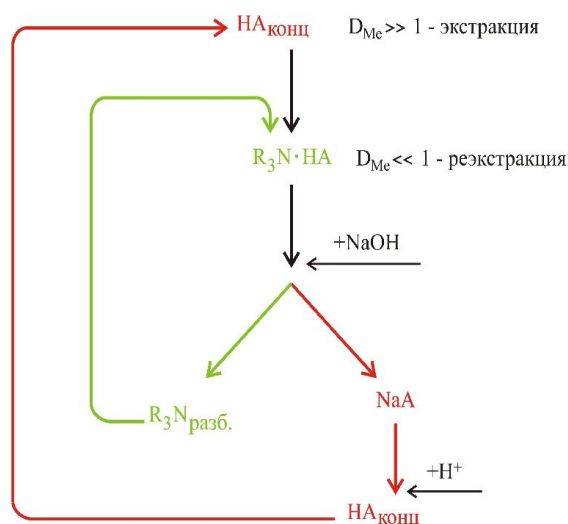


Рис. 1. Принципиальная схема технологического процесса с использованием ТФЭ

для изменения активности экстрагента. По мере роста концентрации NaA в водно-мицеллярном растворе, содержание HA в продукте, выделенном при подкислении раствора, снижается, а доля органического растворителя, соответственно растет: степень концентрирования экстрагента, которая может быть достигнута в полном цикле процесса составляет 10 – 50 и более раз, позволяя увеличивать концентрацию экстрагента с 0,1 М и менее до 1,5 – 2,5 М, причем с разложением устойчивой соли катионообменного экстрагента с амином. В последнем случае активность экстрагента изменяется на несколько порядков.

Изменения показателей экстракции и реэкстракции металлов для продуктов с различной активностью экстрагентов исследованы на примере систем «никель – Суанех 301», «РЗМ – Д2ЭГФК». При экстракции никеля концентрированным раствором Суанех 301 за 2-3 ступени достигается глубокое извлечение металла из кислых растворов. Введение амина обеспечивает получение концентрированного сульфата никеля при реэкстракции, вплоть до выделения твердой соли из органической фазы (при необходимости). Аналогичные данные получены для экстракционных систем с РЗМ.

Изменение активности экстрагента и, как следствие, повышение показателей извлечения достигается за счет использования в непрерывных процессах гетерогенных химических реакций с участием минеральной кислоты и щелочи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта СО РАН №40.

Литература

1. В.И. Кузьмин, С.Н. Калякин, М.Н. Лескив, Химическая технология 2012, 10, 594.
2. М.Н. Лескив, В.И. Кузьмин, С.Н. Калякин, Химия в интересах устойчивого развития 2012, 20, 567.

Установлено, что при проведении процесса по реакции (1) образуется водно-органический мицеллярный раствор натриевой соли экстрагента, при этом достигается практически полное отделение органической соли от R_3N . При подкислении водно-мицеллярного раствора выделяется концентрированная HA (2). Вместе с тем, экстрагент не удается выделить в индивидуальном состоянии без разбавителя, что связано с солюбилизацией органических веществ мицеллярными растворами.

Именно от этого явления полностью зависят возможности ТФЭ

ОЧИСТКА ВОДЫ С ПОМОЩЬЮ НАНОСЕКУНДНЫХ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ИМПУЛЬСОВ

Мингажева Юлия Газинуровна

Южно-Уральский государственный университет,
454080, Россия, г. Челябинск, пр. Ленина, д. 76

Представлены результаты исследования очистки воды посредством воздействия на неё наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ). В качестве источника электромагнитных импульсов использовался генератор Ефанова с длительностью импульса 1 нс, амплитудой импульса 15 кВ, частотой повторения импульсов 1кГц, импульсной мощностью каждого электромагнитного импульса ≥ 3 МВт[1].

Предложение использования НЭМИ для воздействия на вещества впервые в мире было сделано В.В. Крымским в 1996 году[2].

Воздействие НЭМИ на воду аналогично процессу радиолитизации воды, в результате которого образуются химически активные соединения, основные из которых: гидратированный электрон e_{aq}^- , атомарный водород H, перекись водорода, гидроксильный OH^{\bullet} -радикал[3].

Гидратированный электрон, который является активным восстановителем, взаимодействует со многими веществами, ионы которых содержатся в воде, образуя нерастворимый осадок[4].

В качестве объектов исследования взяты пробы на входе очистных сооружений «Участка Нейтрализации» Учалинского горно-обогатительного комбината.

Опыт 1. Облучение производилось в стеклянном стакане в экране из медной фольги. Объём воды 600 мл. Излучатель выполнен из одного стержня с серебряным покрытием. Глубина погружения составляет 30 мм. Время облучения 15 мин.

Опыт 2. При тех же условиях производилось облучение этой же воды, предварительно увеличив pH до 9,5, с добавлением NaOH. Время облучения 15 мин. После облучения заметное помутнение воды. Результаты анализов представлены в табл. 1.

Табл. 1. Содержание элементов в воде, мг/л

Наименование показателей	Исх. вода	Облучение при	
		pH=5,59	pH=9,5
pH	5,59	5,58	11,42
Медь, мг/л	5,989	5,67	0,033
Железо, мг/л	0,321	0,236	0,068
Цинк, мг/л	139,33	146,03	0,807
Марганец, мг/л	19,10	19,2	0,019
Сульфаты, мг/л	2458,4	2550,0	2447,3

Из таблицы видно, что содержание тяжелых металлов уменьшаются от 4,7 до 1000 раз. По проделанным опытам можно сказать о том, что значительное уменьшение тяжелых металлов происходит при больших значениях pH.

В результате проведенных исследований можно сказать:

1. Увеличение pH воды положительно влияет на её очистку с помощью НЭМИ;
2. Облучение воды НЭМИ, по эффективности, аналогично методу электрохимической активации;
3. Очистка воды с помощью НЭМИ отличается простотой технической реализации;
4. Проведенные эксперименты на производственной воде с Учалинского ГОК показали эффективность очистки от тяжелых металлов с помощью НЭМИ.

Представляется что, широкое внедрение этого метода, как в сочетании с биохимической очисткой, так и отдельно, может в определенной степени решить ряд задач, связанных с очисткой воды.

Литература

1. Шабурова Н.А. Воздействие наносекундных электромагнитных импульсов на расплавы цветных металлов / Н.А. Шабурова // Вестник ЮУрГУ, Серия «Математика, физика, химия». – 2006. – Вып. 7. – № 7(62). – С. 152–156.
2. Балакирев В.Ф., Крымский В.В., Батурин В.А., Грешняков А.П. Электроимпульсная обработка водных растворов.// Труды VI Международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах».- Томск: Изд. ТПУ, 2008 г.- С.419-423.
3. Пикаев А.К. и др. Импульсный радиолит и его применение/ М.: Атомиздат. – 1980. – 280 с.
4. Хармут Х.Ф. Несинусоидальные волны в радиолокации и радиосвязи. Пер. с англ.- М.: Радио и связь, 1985.-370 с.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 5-ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

Морозов А.А., Черняк М.Ю. Тарабанько В.Е.

ИХХТ СО РАН, г. Красноярск, ул. Академгородок 50/24.

Полупродукты органического синтеза, содержащие фурановый цикл традиционно получают из растительного сырья. Благодаря своим свойствам фурановые соединения уже сейчас нашли применение в различных областях промышленности. Так, например, фурфурол - крупнотоннажный реагент для различных химических производств. 5-гидроксиметилфурфурол (5-ГМФ) - ключевое соединение для синтеза мономеров полимерной промышленности - фурановых кислот и альдегидов. 5-галогенметилфурфуролы используются как интермедиаты для синтеза присадок к топливам. Малоизученным остается процесс синтеза 5-фторметилфурфурола (5-ФМФ). Теоретически, 5-ФМФ может быть использован для синтеза фторсодержащих биологически активных веществ, однако сведений о его свойствах и синтезе не встречено. Окисление нестойких в кислых средах 5-ГМФ и 5-галогенметилфурфуролов в фурандикарбоновую кислоту, диформилфуран, гидроксиметилфуранкарбоновую кислоту не является высоко селективным, что требует разработки новых подходов к синтезу.

Цель данной работы заключалась в синтезе 5-галогенметилфурфуролов, их семикарбазонов и продуктов окисления 5-ГМФ.

Синтез 5-галогенметилфурфуролов.

Для синтеза 5-галогенметилфурфуролов традиционно применяют двухфазные системы и различные галогенирующие агенты. Наиболее простым, описанным в литературе синтезом, является получение 5-хлорметилфурфурола (5-ХМФ) с использованием концентрированной хлороводородной кислоты в качестве кислотного катализатора дегидратации углеводов и галогенирующего агента [1]. Для синтеза 5-бромметилфурфурола (5-БМФ) нами предложена новая двухфазная система на основе бромида калия и серной кислоты [2]. Выход продукта при температурах 85 – 95 °С достигает 70 мол. % в расчете на углевод.

Из-за слабых нуклеофильных свойств фторид-иона, попытки получить 5-фторметилфурфурол (5-ФМФ) из 5-БМФ с использованием фторида серебра в качестве галогенирующего агента в среде метанола или толуола не привели к желаемым

результатам (выходы целевого продукта не превышали 5 мол. %) [3]. Для его получения использован общий подход с использованием краун-эфиров [4]. 5-ФМФ получен при взаимодействии 5-ХМФ и 5-БМФ с фторидом калия в ацетонитриле в присутствии дибензо-24-краун-8 и 18-краун-6. Выход 5-ФМФ достигает 60 мол. % Кинетические зависимости представлены на рисунке – 1.

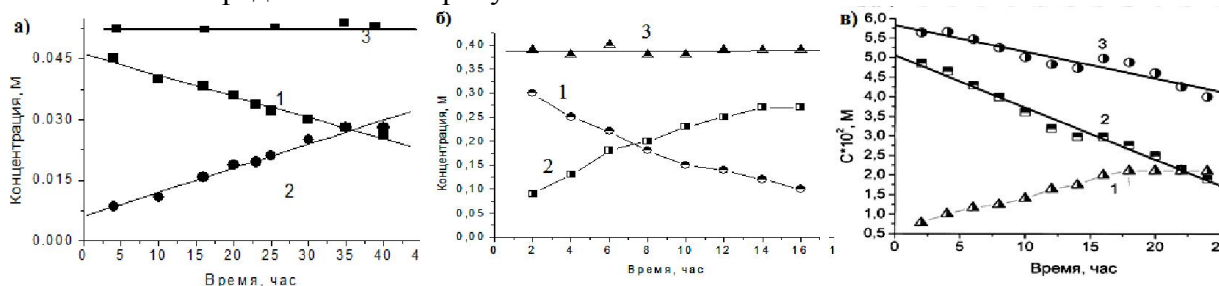


Рис. 1. Кинетика конверсии 5-галогенметилфурфура и накопления 5-ФМФ. 80°C, мольное отношение краун-эфира к галогенметилфурфуру 1:5. а) 5-БМФ и дибензо-24-краун-8; б) 5-БМФ и 18-краун-6; в) 5-ХМФ и 18-краун-6.

5-ФМФ охарактеризован ЯМР H^1 спектроскопией и масс-спектрометрией.

Синтез семикарбазонов 5-галогенметилфурфура.

Синтез семикарбазонов 5-ФМФ, 5-ХМФ и 5-БМФ предпринят с целью получения структур аналогичной семикарбазону 5-нитрофурфура (фурацилин). Семикарбазон 5-хлорметилфурфура был исследован на биологическую активность. Результаты показали схожую с фурацилином активность в отношении синегнойной палочки (таблица – 1). Семикарбазон 5-ФМФ удалось получить только в растворе.

Таблица 1. Данные по антибактериальной активности семикарбазона 5-ХМФ.

Семикарбазон	Тест -культура	Величина минимальной подавляющей концентрации, мг/мл
5-нитрофурфура (фурацилин)	<i>P. aeruginosa</i>	> 0.200
5-хлорметилфурфура	<i>P. aeruginosa</i>	0.200

Синтез продуктов окисления 5-гидроксиметилфурфура.

Окисление 5-ГМФ концентрированной азотной кислотой проводили по методике схожей с [5]. Процесс был изучен при температурах -16, -4, +20, +50 °C. Установлено, что наилучший суммарный выход продуктов окисления (70 мол. %, содержание ФДКК в смеси продуктов – 32 – 33 %) достигается при 20 °C. Остальное приходится на 2,5-диформилфуран. Полученный результат вдвое выше по сравнению с известными результатами окисления 5-ХМФ азотной кислотой и сопоставим с эффективностью гетерогенно-каталитических процессов. Изучены возможности декарбоксилирования ФДКК.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ. Грант №13-03-00754 «Новые высокооктановые компоненты бензинов из растительных углеводов и технологии их получения»

Литература

- Organic Syntheses Coll. 1943. V. 2. Pp. 393, 1934. V. 14. P. 62.
- Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Смирнова М.А. Пат. РФ № 2429234, 2011.
- Черняк М.Ю., Тарабанько В.Е., Морозов А.А. Journal of Sib. Fed. Univ. Chemistry, 2011, 2, № 4, P. 191-198.
- Черняк М.Ю., Тарабанько В.Е., Соколенко В.А., Морозов А.А. Химия растительного сырья, 2012, 3, 223-224.
- Cooper W. F., Nuttal W. H. J. Chem. Soc. Trans. 1912, 101, 1074-1081

ОТ ИССЛЕДОВАНИЙ МОДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИОННЫХ СИСТЕМ К ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ОЛИГОЭФИРФОСФАТОВ – ПРОДУКТОВ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Е.П.Константинова, П.В.Николаев

Ивановский государственной химико-технологический университет

Каталитические процессы формирования полимерных покрытий и разнообразных наполненных композиционных материалов с применением термореактивных олигомерных пленкообразующих систем (ОПОС) являются наиболее распространенными в настоящее время. Они позволяют сократить время или температуру отверждения и обеспечивают заданную степень конверсии ОПОС в полимер сетчатой структуры. Катализ протонодонорными кислотами (ортофосфорной, сульфокислотами или их солями в латентном состоянии) применяется на современных высокоскоростных автоматизированных линиях подготовки поверхности и окрашивания рулонного металла методом койл-коутинга, где время отверждения составляет секунды.

С целью выяснения механизма процессов, протекающих с участием эпоксиднофенольных ОПОС нами исследована кинетика и механизм реакций в модельных реакционных системах. С применением совокупности физико-химических методов текущего контроля реакций установлена их совокупная картина в системах, содержащих фенилглицидиловый эфир - модель конечного фрагмента дианового эпоксидного олигомера — протонные кислоты, спирты, фенолы, фенолоспирты, воду в среде модельных растворителей диглима и диоксана. Показано, что кислоты являются реагентами по отношению к эпоксидным группам диановых эпоксидных олигомеров. С применением ЭВМ найдены константы скорости образования моно-, ди- и трифеноксигидроксипропиловых эфиров ортофосфорной кислоты (реакции второго порядка), а также каталитических реакций гидролиза три- и диэфиров (реакции третьего порядка). На основе кинетических и квантово-химических исследований предложен гидроксикарбкатионный механизм раскрытия эпоксидного цикла протонными кислотами и образования феноксигидроксипропиловых эфиров на их основе.

На основе кинетических исследований модельных реакционных систем разработана технология синтеза олигоэфирфосфатов (ОЭФ) и их солей — продуктов полифункционального назначения в технологиях получения пигментированных лакокрасочных материалов. Показано, что ОЭФ являются олигомерными димерными поверхностно-активными веществами - эффективными диспергаторами пигментных суспензий и пенообразователями. Термореактивность ОЭФ обеспечивается наличием в их структуре 1,3-диоксолановых циклов и фрагментов ортофосфорной кислоты. Благодаря регулируемому содержанию последних в структуре молекул ОЭФ, они реагируют с поверхностью металлов и их оксидами, образуя химическую связь с подложкой и пигментными оксидами металлов, что обеспечивает высокую адгезию олигоэфирфосфатных грунтовок в системе вспучивающихся (интумесцентных) систем полимерных покрытий. Благодаря наличию атомов фосфора или фосфора в сочетании с азотом в молекулах амфолитных ОЭФ, полимерные покрытия на их основе коксуется, а в присутствии терморасширяющегося графита эффективно вспучиваются, давая прочный пенококс.

Подобно эпоксидным олигомерам, ОЭФ могут быть получены не только в жидком, но и твердом стеклообразном состоянии. Благодаря этому их применяли в порошковых композитах для получения электрических щеток МГС -23 и порошковых связующих в производстве абразивных материалов. Достигнуто низкое значение переходного электрического сопротивления контакта медного проводника с телом щетки в сочетании с

высоким усилием вырывания провода, что свидетельствует об электропроводности амфолитных ОЭФ и их терморективности. В производстве абразивных материалов ОЭФ выполняют роль катализаторов отверждения порошковых фенольных связующих и реагентов по отношению к электрокорунду.

ОЭФ позволяют решить проблему утилизации отходов меламино-алкидных лакокрасочных материалов, применяемых в процессах окрашивания рулонного металла методом койл-коутинга, выступая в роли катализатора отверждения и сопленткообразователя.

Литература

1. Николаев П.В., Константинова Е.П., Даудов Х.З. Экология и промышленность России 2012, 8, 52-55
2. Николаев П.В., Константинова Е.П. Экология и промышленность России 2012, 9, 50-53.

СИНТЕЗ ПОЛИМОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Похарукова Ю.Е., Яркова А.В., Шкарин А.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30

Одним из самых распространенных биорезорбируемых полимеров для медицинских изделий является полимолочная кислота (ПМК) – продукт конденсации молочной кислоты [1]. Важным достоинством его является и то, что он представляет собой прозрачный, бесцветный термопластичный полимер, который может быть переработан всеми способами, применяемыми для переработки известных термопластов [2].

Существует несколько способов синтеза полилактида: поликонденсация молочной кислоты (МК); полимеризация лактида; азеотропная перегонка длительностью 72 часа; ферментация МК с дальнейшим получением биополимера в присутствии микроорганизмов [3]. Для получения высокомолекулярного биоразлагаемого полимера и его сополимеров наиболее распространенным и эффективным является полимеризация лактида с раскрытием цикла в присутствии различных катализаторов и инициаторов.

Целью работы являлось исследование процесса синтеза полилактида и выбор оптимальных параметров, влияющих на молекулярную массу полимера.

В качестве сырья использовался лактид, полученный из растворов молочной кислоты производства M.C.D. Import & Export GmbH., PURAC, СКИМК, содержащие различные оптические изомеры [4].

Синтез биоразлагаемых полимеров на основе МК включает следующие стадии: 1. Концентрирование раствора МК; 2. Получение олигомеров МК с использованием катализатора; 3. Получение лактида-сырца; 4. Очистка лактида-сырца; 5. Синтез полилактида с использованием катализатора октоата олова и регулятора роста цепи – лаурилового спирта.

Полимеризацию лактида проводили на роторно-вакуумном испарителе «Heidolph» в инертной атмосфере азота (99,9%). Молекулярную массу полилактида определяли на геле - проникающем хроматографе, она составила 18000 - 42000 г/моль [5].

Установлено, что на молекулярную массу полимера влияет чистота исходного лактида, условия реакции (температурный режим, количество оборотов реактора, концентрация катализатора и кислорода).

Контроль реакции и идентификация продуктов осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700), дифференциально-термического анализа (2ТГ/ДСК/ДТА), гель-проникающей хроматографии (AGILENT TECHN. 1200, калиброванный по полистиролу), температуры плавления (Melting Point M-560). Работа выполнена при финансовой поддержке ГК №14.512.11.0012

Литература

1. Sinclair R.G. J. Macromol. Sci. A. 1996, 33, 5, 703.
2. Bruce G. Chem. Week 1997, 159, 15, 32.
3. Rekha R., Chauhan Purnima D. Man-Made Text. India. 2004, 2, 42-44.
4. Яркова А. В., Глотова В.Н., Иженбина Т.Н. Материалы VII Всероссийской конференции молодых учёных, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам 2013, 293-295.
5. Яркова А.В., Шкарин А.А., Новиков В.Т. Материалы шестой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры - 2014» 2014, 552.

РАЗРАБОТКА МОДУЛЯ АВТОМАТИЗИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ ДАННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА КОМПАУНДИРОВАНИЯ БЕНЗИНОВ

Сахневич Б.В., Киргина М.В.

Национальный исследовательский
Томский политехнический университет

Компаундирование – процесс получения высокооктанового автомобильного бензина путем смешения прямогонных фракций с компонентами вторичных процессов переработки нефти, присадками и добавками. Этот завершающий и наиболее ответственный процесс в формировании качественных и количественных показателей товарного бензина является чрезвычайно сложным для оптимизации, что объясняется рядом факторов [1]:

- большим количеством компонентов и изменением состава сырья;
- отклонением от аддитивности физико-химических свойств компонентов смесей;
- трудностями создания математических моделей, адекватных процессу в широком диапазоне изменения свойств компонентов.

На кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Института природных ресурсов ТПУ была разработана математическая модель процесса компаундирования, учитывающая неаддитивность физико-химических свойств углеводородных потоков, а также полярных добавок и присадок, вовлекаемых в процесс компаундирования [2].

На основе математической модели разработана интеллектуальная система «Compounding», которая позволяет рассчитывать рецептуры смешения бензинов с учетом неаддитивности октановых чисел смешения. Исходными данными для расчета являются данные хроматографического анализа. В процессе их обработки возникает объективная необходимость в формировании единой формы представления входной информации. Для этой цели в программе «Compounding» присутствует блок автоматизированной обработки хроматограмм, основой систематизации данных в котором является список №1, содержащий 69 компонентов, за исключением олефинов, распределение по группам которых представлено в табл. 1.

Таблица 1. Содержание блока автоматизированной обработки хроматограмм

Группы компонентов	Список №1	Список №2
н-парафины	8	10
и-парафины	36	39
олефины	0	32
нафтены	19	15
ароматические соединения	9	14
ИТОГО	69	110

Учитывая значительное влияние олефиновых углеводородов, содержащихся в таких распространенных компонентах товарных бензинов как продукты каталитического крекинга и коксования, необходимым шагом является расширение списка компонентов для обработки данных хроматографического анализа.

Процесс расширения списка включал в себя следующие этапы:

1. Составление «глобального» списка путем анализа углеводородного состава потоков, вовлекаемых в процесс компаундирования на основе данных хроматографического анализа.

2. Формализация компонентов по совокупности четырех критериев:

- групповая принадлежность углеводородов;
- близость концентраций;
- близость углеводородной структуры молекул;
- близость октановых чисел компонентов.

Окончательно сформированный список №2 (табл. 1) включает в себя 110 компонентов, в том числе олефиновые углеводороды. На основе составленного набора компонентов разработан модуль автоматизированной обработки данных хроматографического анализа в среде программирования Borland «Delphi 7», позволяющей создавать удобный для пользователя интерфейс в короткие сроки, не теряя при этом его функциональности.

Разработанный набор компонентов был проверен на адекватность: с использованием моделирующей системы «Compounding» были рассчитаны октановые числа по исследовательскому методу (ОЧИ) потоков с известными детонационными характеристиками.

Таблица 2. Сравнение расчетных октановых чисел с экспериментальными данными

Поток	ОЧИ _{расч}	ОЧИ _{эксп}	Δ
Алкилат	93,3	93,3	0,03
Риформат №1	94	94,5	0,53
Риформат №2	95,4	96	0,6
Бензин кат. Крекинга	85	86	1
Бензин газодифракционной установки	83,2	82,8	0,38
Бензин установки КАС	88,2	87,3	0,88

$$\Delta = |\text{ОЧИ}_{\text{эксп}} - \text{ОЧИ}_{\text{расч}}|$$

Анализ результатов показал, что предложенная методика позволяет рассчитывать октановые числа с абсолютной погрешностью, сопоставимой с погрешностью экспериментальных методов определения данного параметра. Таким образом, разработанный набор компонентов может быть использован для определения октановых чисел потоков на любом нефтеперерабатывающем предприятии.

Моделирующая система «Compounding», дополненная разработанным блоком автоматизированной обработки хроматограмм, позволяет точно рассчитывать детонационные характеристики товарных бензинов марок Премиум-95 и Супер-98, соответствующих современным требованиям, предъявляемым к качеству бензинов классов Евро-3, Евро-4 и Евро-5.

Внедрение данной разработки дает возможность реагировать на изменение состава сырья, а также варьировать рецептуры смешения и вырабатывать рекомендации по вовлечению в компаундирование различного по составу сырья.

Литература

1. Лисицын Н.В., Гошкин В.П., Поздьяев В.В., Кузичкин Н.В. Методология построения системы оптимального компаундирования товарных нефтепродуктов // Химическая промышленность. – 2003. – № 8. – С. 15–20.
2. Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Смышляева Ю.А., Кравцов А.В., Фан Фу. Моделирование процесса приготовления товарных бензинов на основе учета реакционного взаимодействия углеводородов сырья с высокооктановыми добавками // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2012. – №4. – С. 3–8.

ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЕ РИФОРМАТА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА АВТОБЕНЗИНА КЛАССА 5

Кирьянов Д.И.^а, Белый А.С.^{а,б}, Смоликов М.Д.^{а,б}, Белопухов Е.А.^а, Шкуренок В.А.^а

^аИнститут проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск, ул. Нефтезаводская, 54

^бОмский государственный технический университет, Омск, пр. Мира, 11

Процесс каталитического риформинга бензиновых фракций является базовым для производства автобензинов. Средняя доля риформата в автобензинах на НПЗ России составляет 50 %, а на некоторых достигает 70 %. В настоящее время требования по качеству автобензинов определены техническим регламентом [1], в том числе для классов 4 и 5 содержание ароматических углеводородов должно быть не более 35 % об, а бензола – не более 1 % об. С другой стороны существует тенденция увеличения доли автобензинов АИ-95 и АИ-98, которая на текущий момент составляет 22-23 % от общего бензинового фонда [2], а в 2020 году должна достигнуть 50-80 % [3]. Таким образом, существует необходимость увеличения жесткости процесса риформинга при ограничении содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола.

Большинство установок риформинга в России эксплуатируется по технологии с неподвижным слоем катализатора по проекту ОАО «Ленгипронефтехим» [4]. Предел жесткости процесса для данных установок составляет 97-98 ИМ, так как дальнейшее ужесточение приводит к усиленной дезактивации катализатора, снижению длительности цикла (до 6-8 месяцев) и выхода целевых продуктов и, напротив, увеличению содержания ароматических углеводородов, в том числе бензола. Возможной альтернативой данной технологии является технология ССР с движущимся слоем катализатора (лицензиары UOP и Axens), которая обеспечивает жесткость процесса в пределах 100-105 ИМ. В то же время применение подобных установок связано с высокими капитальными и эксплуатационными затратами, а также зависимостью от поставок импортного оборудования и катализаторов. Кроме того, еще одно негативное последствие применения данной технологии связано с предельно высоким содержанием ароматических углеводородов в риформате – до 80-82 % мас.

В настоящей работе представлен вариант оптимизации существующей технологии риформинга с неподвижным слоем катализатора, который позволяет на основе риформата (до 70 %) производить автобензины класса 5 с ИОЧ равным 95. Сущность предлагаемой технологии заключается в проведении процесса риформинга на существующей установке с получением продукта с ИОЧ 94-95 и последующим выделением бензол- и гептансодержащей фракции для дальнейшей переработки. Гидрооблагораживание выделенной фракции осуществляется на дополнительном блоке путем гидроизомеризации

бензола преимущественно до метилциклопентана и глубокой изомеризации гептанов с получением ди- и тризамещенных изомеров. Данный процесс получил название «Экоформинг™ 2» и позволяет увеличить октановое число риформата до 100-102 при относительно низком содержании ароматических углеводородов. Дополнительным преимуществом является снижение содержания бензола в 3-5 раз и увеличение длительности цикла до двух лет и более.

В таблице представлены сравнительные показатели вариантов: процесса переработки бензиновой фракции 85-180 °С: классического риформинга, комбинированного процесса изомеризации фракции C₇ и риформинга фракции 105-180 °С, риформинга по технологии ССР, а также предлагаемого – «Экоформинг™ 2»).

Показатели	Классический риформинг	Изомеризация C ₇ + риформинг C ₈₊	Риформинг ССР	Экоформинг™-2
ИОЧ	95-97	95-97	100-102	100-102
Выход C ₅₊ , % мас.	86-88	85-87	88-90	85-87
Выход H ₂ , % мас.	2,3-2,5	1,8-2,2	3,2-3,6	2,1-2,4
Содержание ароматики, % мас.	63-67	50-54	70-75	58-62
Бензол, % мас	1,0-1,5	1,0-1,5	0,8-1,2	< 0,3
Длительность цикла, мес.	12-24	12-24	не менее 24	не менее 24

Условия: сырье – фракция 85-180 °С, П/Н/А – 60/30/10 % мас., Р = 1,5 (0,5 для ССР) МПа, ОСПС = 1,5 ч⁻¹

Литература

1. Технический регламент Таможенного союза “О требованиях к автомобильному и авиационному бензину, дизельному и судовому топливу, топливу для реактивных двигателей и мазуту” (ТР ТС 013/2011), 2011.
2. Нефтегазовая вертикаль. 2012. № 4. С. 46.
3. Мир нефтепродуктов. 2011. № 4. С. 37.
4. Кирьянов Д.И., Смоликов М.Д., Белый А.С. и др. // Российский химический журнал. 2007. Т. 21. № 4. С. 60-68.

Стендовые доклады

Углеродные и неорганические материалы

ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ И ФАЗОВОГО СОСТАВА НАНОКОМПОЗИТА УНТ/SnO_x МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Болотов В.В., Ивлев К.Е., Князев Е.В., Степкин Ю.А.

Омский научный центр г. Омск, пр. Маркса 15, 644024.

Проблемы миниатюризации чувствительных элементов и создания газовых нано и микросенсоров приводит к необходимости использования трехмерных структур с развитой поверхностью. В связи с этим перспективным является использование нанокомпозитов на основе слоев многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и нестехиометрического оксида олова, полученного методом осаждения из парогазовой фазы[1]. В данной работе методами электронной микроскопии исследуется состав нанокомпозитов МУНТ/SnO_x.

Слои МУНТ получены методом CVD при пиролизе ацетонитрила. Нестехиометрический оксид олова получен методом осаждения из парогазовой фазы путем разложения хлорида двухвалентного олова. Структура и состав нанокомпозита исследовался на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Jeol JEM 2100, морфология слоев исследовалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) Jeol JSM 6610-LV.

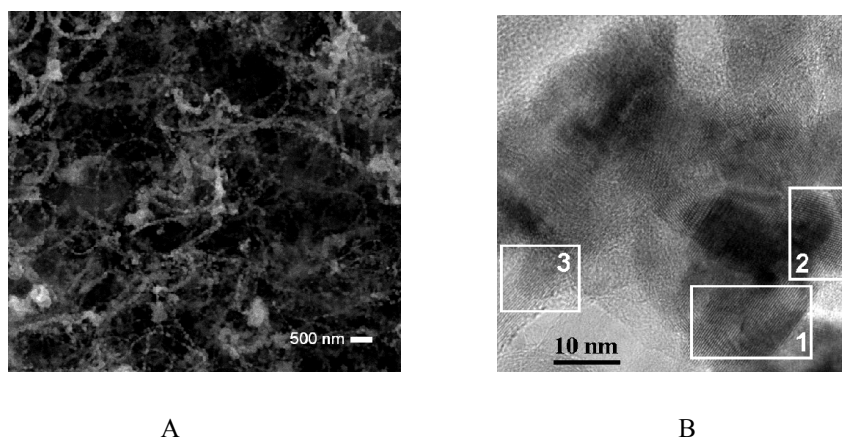


Рис. 1. А - РЭМ изображение нанокомпозита УНТ/SnO_x; В - ПЭМ изображение кластера SnO_x на поверхности УНТ, 1 - нанокристаллит SnO₂, 2 - нанокристаллит SnO, 3 - МУНТ.

Исследование морфологии поверхности слоев нанокомпозита методами РЭМ указывают на формирование островковой структуры оксида олова на поверхности отдельных МУНТ. Данные ПЭМ свидетельствуют о сложной структуре островков оксида олова и наличии в них нанокристаллических областей с различным химическим составом. Размеры нанокристаллитов не превышают 10 нм. Анализ микродифракции для островков оксида олова на поверхности МУНТ показывает наличие в них фаз SnO₂(d-3,3 Å), SnO(d-3,1 Å); Sn(d-1,9 Å).

Полученный нестехиометрический оксид олова обладает сложной гранулированной структурой обеспечивающей его сенсорные свойства.

Физико-химические исследования частично выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. В.В. Болотов, В.Е. Кан, П.М. Корусенко, и др. ФТП, 54(1), 2012.

ВЛИЯНИЕ МЕТАНИРОВАНИЯ СИБ УНИТА НА ДИСПЕРСНОСТЬ РУТЕНИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА АММИАКА Ru-Cs/СИБ УНИТ

Иост К.Н.^а, Темерев В.Л.^а, Борисов В.А.^а, Смирнова Н.С.^а, Шляпин Д.А.^а, Шитова Н.Б.^а, Цырульников П.Г.^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54.

По кинетическим, термодинамическим и техническим показателям новое поколение катализаторов синтеза аммиака должно основываться на рутении, нанесенном на различные носители и промотированном щелочными и щелочноземельными металлами [1]. Носитель в таких катализаторах не является инертной подложкой, а принимает активное участие в формировании активных центров [2]. Так, носители на основе графитоподобных углеродных материалов (Сибуниты) с высокой $S_{БЭТ}$ способствуют увеличению дисперсности рутения и участвуют в передаче электронной плотности от промотора к рутению, что повышает активность в синтезе аммиака по сравнению с другими носителями [3 - 5]. Известно, однако, что рутений является катализатором метанирования самого углеродного носителя. Эта проблема возникает еще на стадии приготовления катализатора при восстановлении рутения [6]. В ходе реакции метанирования происходит газификация углеродного носителя и снижение дисперсности рутения.

Целью данной работы было исследование влияния метанирования Сибунита при восстановительной термообработке на потерю массы катализатора и изменение дисперсности нанесенного рутения в зависимости от температуры и наличия или отсутствия щелочного модификатора.

В ходе работы были приготовлены катализаторы 4%Ru/13.6%Cs/Сибунит с $S_{уд}$ носителей 300 и 561 м²/г. Рутений наносили методом пропитки из комплекса $[Ru(NH_3)_nCl_m]OH_p$, затем сушили при 120°C, 3 ч и восстанавливали в H₂ 450°C 4 ч. Полученный образец 4%Ru/Сибунит пропитывали водным раствором CsNO₃, сушили при 120°C 3 ч., затем активировали в Ag при 350°C 2 ч и восстанавливали в H₂ при 350°C в течение 2 ч. Термообработку образцов в токе водорода проводили в стальном капиллярном реакторе с неподвижным слоем в режиме «идеального вытеснения». Предварительно образец термостатировали при 120°C для удаления адсорбированных из воздуха примесей. Затем поднимали температуру до 500°C за 10 мин. Для каждого образца эксперимент повторяли дважды. Для образцов были определены $S_{БЭТ}$ по одноточечной адсорбции азота и дисперсность рутения методом импульсного титрования CO (прибор «BI-SORBchemo2»). Как следует из данных рис. 1 и таблицы 1, для свежих образцов образование метана начинается при температурах от 200°C с небольшим максимумом при 250°C (до концентрации 0,3% метана на выходе) и далее начинает возрастать в интервале 350 - 400°C, достигая концентрации метана 2,5% при 500°C. Данные для повторно испытанных образцов свидетельствуют о меньшей их активности в метанировании, предположительно из-за более легкого метанирования в первоначальном эксперименте дефектных аморфных частиц углерода и уменьшения дисперсности рутения. Возможно, что в метанирование в первом эксперименте включаются кислородсодержащие группы на Сибуните, остающиеся после сушки при 120°C и способствующие метанированию.

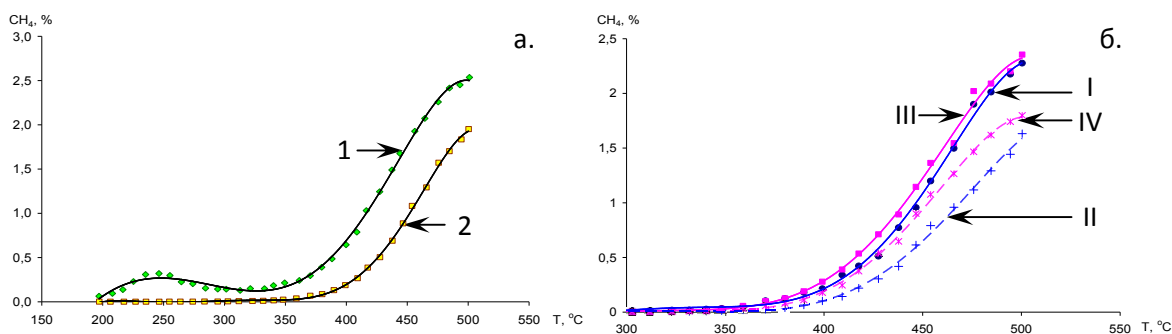


Рис. 1. Зависимость выходной концентрации метана от температуры восстановления: а.1.- среднее значение для свежих образцов; 2.- среднее значение для повторных испытаний; б. I-IV.- из Табл.1.

Таблица 1. Концентрация метана (% об.) в зависимости от температуры (повторные испытания).

Параметры	I	II	III	IV
T, °C	Ru/C-1	Ru-Cs/C-1	Ru/C-2	Ru-Cs/C-2
350	0,03	0,01	0,03	0,02
450	1,2	0,8	1,4	1,1
500	2,3	1,6	2,4	1,8
Дисперсность Ru, %	15	12	21	16
S _{БЭТ}	300	131	532	360
Потеря массы по метану, %	0,011	0,007	0,012	0,009

При сравнении образцов I и III (Табл.1) видно, что образец с большей удельной поверхностью содержит и более дисперсный рутений, однако активность в метанировании для этих образцов близка (Рис.1, б). Введение цезия снижает активность в метанировании, особенно для образца с меньшей удельной поверхностью. Это может быть связано с закрытием части поверхности Сибунита щелочным модификатором. В случае промотированного образца на Сибуните с S_{БЭТ} 561 м²/г активность в метанировании также снижается, но в меньшей степени, что, вероятно, связано с меньшей блокировкой поверхности Сибунита модификатором. В то же время снижается и дисперсность рутения, причем практически в равной степени для обоих носителей. Вероятно, промотор частично блокирует рутений, но при этом препятствует его спеканию, так как дисперсность рутения в промотированном катализаторе до и после проведения реакции синтеза аммиака не изменялась, причем в равной степени для обоих носителей, что соответствует результатам других авторов [7].

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. С. А. Анастасиади, Т. А. Семенова, П. Д. Рабина, Л. Д. Кузнецов. Промышленность по производств у минеральных удобрений. Серия: Азотная про мышленност ь 1988, 41 С.
2. П. Д. Рабина, И. Г. Бродская, Л. Д. Кузнецов, Е. А. Фарберова. Хим. пром. 1994, 1, С. 26-31.
3. A.I. Foster, P.G. James, J.J. McCarroll, S.R. Tennison. US Pat. № 4163775, 1979, 6 P.
4. А.С. Носков, Н.М. Добрынкин, П.Г. Цырульников, и др., Пат . РФ. 2130337, Б.И. 1999, №14.
5. Д.И. Кочубей, Н.Б. Шитова, Д.А. Шляпин, П.Г. Цырульников. Вестн. Ом. ун-та, 2012, 2, С. 145-148.
6. H.S. Zeng, T. Hihara, K.Inazu, K. Aika. Catal. Lett., Vol. 76, No. 3–4, 2001.
7. I. Rossetti , N. Pernicone , L. Forni. App. Catal. A: Gen. 2001, 208, 271–278.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО МЕТОДА АДСОРБЦИИ АЗОТА ПРИ СИНТЕЗЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ МЕДИЦИНСКОГО И ВЕТЕРИНАРНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Пьянова Л.Г., Седанова А.В., Корниенко Н.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54; e-mail: medugli@ihcp.ru

В настоящее время известно свыше 60 аналитических методов исследования пористой структуры материалов (твердых тел) [1]. Многочисленность и разнообразие методов изучения пористости материалов объясняется спецификой существующих разнородных пористых структур при отсутствии универсальных критериев их описания. По классификации Черемского П.Г. адсорбционно-структурные методы позволяют получить информацию об объеме и распределении пор, удельной поверхности. Они основаны на явлении конденсации газов (адсорбатов) на открытых (доступных для молекул газа) поверхностях адсорбентов.

Для определения удельной площади поверхности и пористости чаще всего в последнее время используют объемные методы, основанные на изучении адсорбции газов твердыми телами, в частности, низко-температурной адсорбции азота.

Сущность данного метода состоит в анализе адсорбции азота твердым телом при постоянной криогенной температуре 77 К и постепенном повышении давления. По количеству газа, сорбируемого образцом, зная поперечное сечение его молекул и массу образца, можно судить о величине удельной площади поверхности материала. При увеличении давления газа поверхность образца покрывается молекулами адсорбата; происходит постепенное заполнение пор сконденсированным газом. При низких давлениях сначала заполняются наиболее мелкие поры, при повышении давления могут заполняться все более крупные поры. При давлении, равном давлению насыщения азота, происходит заполнение всех пор образца. Зная зависимость объема адсорбированного газа от давления, можно судить о распределении пор по размерам в исследуемом материале.

Удельная площадь поверхности, объем и распределение пор – одни из основных показателей, которые используют при разработках пористых углеродных сорбентов и способов их химического модифицирования.

В работе представлены результаты исследования текстурных характеристик углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначения методом низко-температурной адсорбции на экспресс-анализаторе «Gemini 2380» Micromeritics. Определение $S_{\text{ВЕТ}}$ проводили из изотерм адсорбции в области относительных равновесных давлений паров азота $P/P_0 = 0.05-0.3$, $T_{\text{адс}} = 77,4$ К. Дополнительно определяли значения адсорбционных объемов пор $V_{\Sigma 1}(P/P_0=0,999)$ и $V_{\Sigma 2}(P/P_0=0,996)$, рассчитанные при значениях $P/P_0=0.999$ и $P/P_0=0.996$ соответственно.

При расчетах плотность адсорбата принималась равной плотности нормальной жидкости ($\rho_{N_{2,ж}}=0.808$ г/см³) и оценивались значения удельного объема макропор ($V_{\text{макро}}$) с диаметрами пор в интервале примерно 2000-500 нм по разности $V_{\Sigma 1}(P/P_0=0,999)-V_{\Sigma 2}(P/P_0=0,996)$ и удельного объема мезопор ($V_{\text{мезо}}$) по разности $V_{\Sigma 2}(P/P_0=0,996)-V_{\text{микро}}$, где $V_{\text{микро}}$ - объем микропор, рассчитанный сравнительным t-методом [2].

Перед проведением адсорбционных измерений образцы тренировали в вакууме при температуре 300 °С (немодифицированные образцы) и 25-60 °С (модифицированные образцы) в течение 6–8 ч.

На рисунках приведены сравнительные графики адсорбции-десорбции азота для углеродных сорбентов медицинского и ветеринарного назначения до и после химического модифицирования. Следует отметить, что для исходных углеродных сорбентов, изотермы адсорбции-десорбции имеют вид, типичный для мезопористых материалов (рис.1). После проведения химического модифицирования, как правило, вид изотерм сохраняется, или изменяется до вида непористых материалов, что связано с закрытием пор при нанесении модификатора.

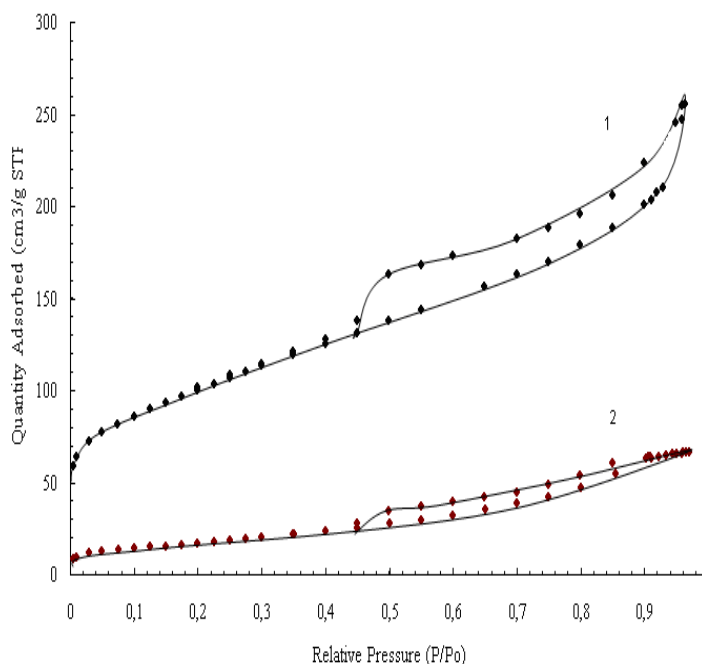


Рис 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота исходного (1) и модифицированного (2) углеродных сорбентов

Литература

1. Товбин Ю.К. Молекулярная теория адсорбции в пористых телах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012. – 624 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость. М.: Мир, 1984. – 310 с.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОКСАЛАТОВ КАЛЬЦИЯ

В.В. Корольков, О.А. Голованова, Т.В. Панова, И.П. Обрезанова

Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского,
просп. Мира, 55А, Омск, 644077

Изучение процессов кристаллизации соединений, входящих в состав физиогенных и патогенных органо-минеральных агрегатов (ОМА) является актуальным направлением современных исследований. Наиболее распространенными минералами патогенных ОМА являются оксалаты кальция — увеллит $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и уделлит $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — частые компоненты камней мочеполовой системы. Они также обнаружены в минеральных отложениях в легких, сосудах, селезенке, мышцах и суставах [1, 2].

На настоящий момент опубликовано немало работ по кристаллизации увеллита и уделлита в модельных растворах, сходных по составу с биологическими средами. Однако причины и механизмы образования патогенных минералов содержащих данные соединения не до конца установлены, и необходимость дальнейшего изучения кристаллизационных процессов очевидна.

Целью данной работы является изучение кристаллизации оксалата кальция и определение числа и размеров кристаллов методом стереометрической металлографии.

Процесс кристаллизации изучался при температуре 37°C и трех значениях пересыщений растворов $\gamma = 40, 50, 60$. Пересыщение по оксалату кальция создавалось за счет химической реакции [2], которая реализовалась при смешении исходных растворов стехиометрического состава легкорастворимых соединений. Все серии эксперимента проводили при постоянном перемешивании и через определенные промежутки времени брали пробы и наносили на предметное стекло. Для образцов с пересыщением $\gamma=50$ и варьированием времени кристаллизации от нуля до 180 исследование процесса кристаллизации оксалата кальция проводилось для трёх серий, различающихся между собой значением температуры, первая серия – температура $T=36,6^\circ\text{C}$, вторая серия – $T=50^\circ\text{C}$ и третья серия – $T=60^\circ\text{C}$.

Исследование фазообразования и определение кристаллической структуры оксалата кальция проводились методом практической металлографии на оптическом микроскопе Neophot-2. Использованы линейный метод оценки размеров сечений микрочастиц и метод секущей линии для оценки числа и размеров сечений микрочастиц [3].

В результате исследования установлено, что с увеличением исходного пересыщения увеличивается доля кристаллов одноводного оксалата кальция.

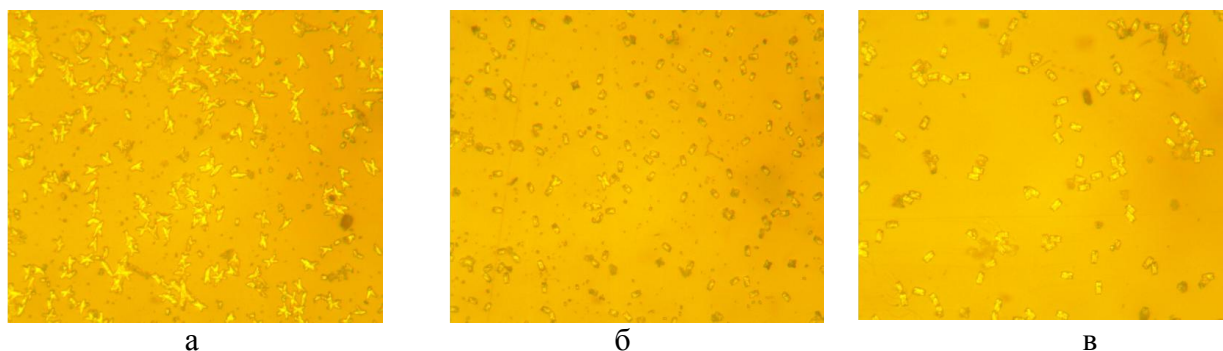


Рис. 1. Оптические фотоснимки микроструктуры кристаллов оксалатов кальция при различных температурах: а) $t=36,6^\circ\text{C}$, б) $t=50^\circ\text{C}$ (x450), в) $t=60^\circ\text{C}$, при увеличении (x450).

Размеры микрочастиц оксалата кальция при одинаковой степени пересыщения раствора с увеличением температуры кристаллизации не изменяются (одноводные порядка 25 мкм, двухводные — 7,5 мкм). Получено, что в результате повышения температуры происходит образование нерасщепленных кристаллов одноводного оксала кальция (рис.).

Таким образом, в работе показано, что при температурах $T=50^\circ\text{C}$ и $T=60^\circ\text{C}$ кристаллиты одноводного оксалата кальция не успевают расщепиться и их размеры уменьшаются порядка 15 — 17,5 мкм; при температуре $T=36,6^\circ\text{C}$ кристаллизуется преимущественно одноводный оксалат кальция, а при температурах $T=50^\circ\text{C}$ и $T=60^\circ\text{C}$ количество одноводных и двухводных оксалатов кальция резко сокращается из-за появления нерасщепленных кристаллов одноводного оксалата кальция в подавляющем большинстве.

Литература

1. О. Л. Тиктинский, В. П. Александров. Мочекаменная болезнь. 2000. 384 с.
2. О. А. Голованова. Патогенные минералы в организме человека. 2007. 395 с.
3. С. А. Салтыков. Стереометрическая металлография. 1976. 256 с.

ГОРЮЧИЕ СЛАНЦЫ ОЛЕНЕКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАК СЫРЬЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кривонос О.И.^а, Галдина В.Д.^б, Плаксин Г.В.^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки и углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук (Омск), Россия
^бСибирская государственная автомобильно-дорожная академия (Омск), Россия

Горючие сланцы широко распространены в пределах Сибирской платформы [1]. Сланценозные отложения приурочены к нижнему и верхнему кембрию и имеют непрерывное протяжение на площади примерно 130 – 135 тыс. км², потенциальные запасы составляют не менее 500 млрд т. Наибольший промышленный интерес представляют отложения куаномской свиты в бассейне р. Оленек, где толщина пласта достигает от 8 до 12 м [2 – 4]. В связи с разнообразием состава органического вещества они рассматриваются, прежде всего, в качестве сырья для топливно-энергетической и химической промышленности, однако богатый минералогический состав позволяет рассматривать данное сырье и остатки после его химической переработки как источники для производства дорожных и строительных материалов.

Данная работа была направлена на определение свойств горючего сланца Оленекского месторождения как горной породы и изучение свойства щебня и песка из отсевов дробления горючих сланцев на щебень как заполнителей для асфальтобетонных и органоминеральных смесей.

Горючий сланец имеет вид щебня крупностью до 120 мм и отдельных плоских щебенков крупностью 40–70 мм. Сланец имеет слоистую, плотную структуру, состоящую из 2-х слоев: породы серого и черного цвета. Слои содержат вкрапления породы белого или желтоватого цвета карбонатной природы толщиной 1–3 мм. Наличие карбонатов определяли по реакции с соляной кислотой.

Физико-механические свойства образца представлены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства горючего сланца

Плотность		Пористость, об. %	Водопоглощение, об. %	Предел прочности при сжатии, МПа	Твердость по шкале Мооса
Ристинная, кг/м ³	Рсредняя, кг/м ³				
2490–2500	2420–2440	1,60–2,02	1,57–1,88	16,0–40,2	6–8

Горючий сланец относится к плотной горной породе, так как имеет пористость менее 5 об. %, среднюю плотность более 2000 кг/м³.

Щебень фракции 20–40 мм, полученный при дроблении горючего сланца, имеет достаточно высокую истинную, среднюю плотность, прочность и морозостойкость, низкую пористость и водопоглощение, содержит относительно невысокое количество зерен пластинчатой и игловатой формы, пылевидных и глинистых частиц (табл. 2). И по физико-механическим показателям соответствует требованиям ГОСТ 8267-93, ГОСТ 8267-93 и ГОСТ 9128-2009. Такой щебень может применяться для изготовления горячих и холодных крупнозернистых плотных и пористых асфальтобетонов типов Б и Б_х и высокопористых асфальтобетонных и органоминеральных смесей, используемых при строительстве нижних слоев покрытий и оснований, а также для строительства щебеночных оснований.

Таблица 2. Физико-механические свойства щебня

Показатель	Фракция щебня			Требования ГОСТ 8267-93 и ГОСТ 9128-2009
	20-40 мм	10-20 мм	5-10 мм	
$\rho_{\text{истинная}}$, кг/м ³	2490			Не нормируется
$\rho_{\text{средняя}}$, кг/м ³	2440			
Пористость, %	2,0			
Водопоглощение, об. %	1,87–2,00			
$\rho_{\text{насыпная}}$, кг/м ³	1168	1086	953	
Пустотность межзерновая, об. %	52,13	55,45	60,94	
Марка по морозостойкости	Более F 50		-	Не ниже F50
Дробимость при сжатии в цилиндре в сухом состоянии, мас. %	13,3	7,16	-	Не более 25
Марка по дробимости щебня из осадочных горных пород	800	1200	1200	Не ниже 400–600
Содержание пылевидных и глинистых частиц при отмучивании, мас. %	1,0	-	-	Не более 2,0

Далее на основе щебня были приготовлены и изучены физико-механические свойства асфальтобетонных смесей, в том числе проведены сравнения с контрольным образцом асфальтобетона типа Б для I дорожно-климатической зоны (ГОСТ 9128-2009). Результаты показали, что при практически одинаковой пористости минеральной части и остаточности пористости асфальтобетона исследуемого и контрольного составов имеют близкие величины показателей водонасыщения, прочности и водостойкости. При этом прочности и коэффициенты водостойкости асфальтобетона со щебнем из горючих сланцев несколько выше, чем у асфальтобетона на гранитном щебне. Следовательно, кероген улучшает смачиваемость и адгезию битумной пленки к зернам щебня из сланца, что проявляется в повышении прочности и водостойкости асфальтобетона. По физико-механическим свойствам асфальтобетона соответствуют требованиям ГОСТ 9128-2009 к III марке асфальтобетона типа Б для I дорожно-климатической зоны.

Работа выполнена в рамках междисциплинарного интеграционного проекта №78 «Горючие сланцы: условия образования, состав и свойства наноструктурированных органических и минеральных компонентов, создание интегрированных процессов переработки».

Литература

1. А.А. Поляков, В.Н. Блинова, В.А. Каширцев, М.Е. Смирнова, Нефтегазовая геология. Теория и практика. 2011, 6, 3.
2. Месторождения горючих сланцев мира. Под ред. В.Ф. Череповского. М.: Наука, 1988. 264 с.
3. Т.Д. Кузнецов Горючие сланцы мира. М.: Недра, 1975. 368 с.
4. Ю.В. Патраков, Н.И. Федорова, Химия твердого топлива 2009, 3, 3.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТОЙ

Пьянова Л.Г.^{а,б}, Седанова А.В.^а, Дроздецкая М.С.^а, Кривченко А.А.^б

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки и углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, 644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54; e-mail: medugli@ihcp.ru

^бФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Омский государственный технический университет»

Синтезу, изучению свойств и применению гликолевой кислоты и полигликолида посвящено ряд исследовательских работ [1-3]. Гликолевая кислота широко используется в ветеринарии, косметологии, медицине. Повышенный интерес к гликолевой кислоте и полигликолиду обусловлен их свойствами. Они нетоксичны, биосовместимы и обладают спектром биологически активных свойств: противовоспалительные, антибактериальные и др. [4-5].

Применение гликолевой кислоты и полигликолида в качестве модифицирующих веществ углеродных сорбентов с целью создания новых материалов медицинского назначения является актуальной задачей. Это связано с тем, что в настоящее время полигликолиды получают преимущественно с использованием катализаторов на основе соединений сурьмы, цинка, олова или в среде таких органических растворителей как диметилсульфоксида, диметилацетамида и др. [1-5]. Однако использование таких веществ является нежелательным при разработке материалов медицинского назначения.

Цель работы - разработать способ модифицирования углеродного сорбционного материала полимером гликолевой кислоты без специального добавления катализаторов или токсичных органических растворителей и изучить влияние условий синтеза на физико-химические свойства сорбента.

В работе представлены результаты исследований по отработке условий и параметров модифицирования углеродного сорбента гликолевой кислотой и изучению влияния концентрации гликолевой кислоты, времени пропитки и продолжительности термообработки на физико-химические свойства полученных образцов.

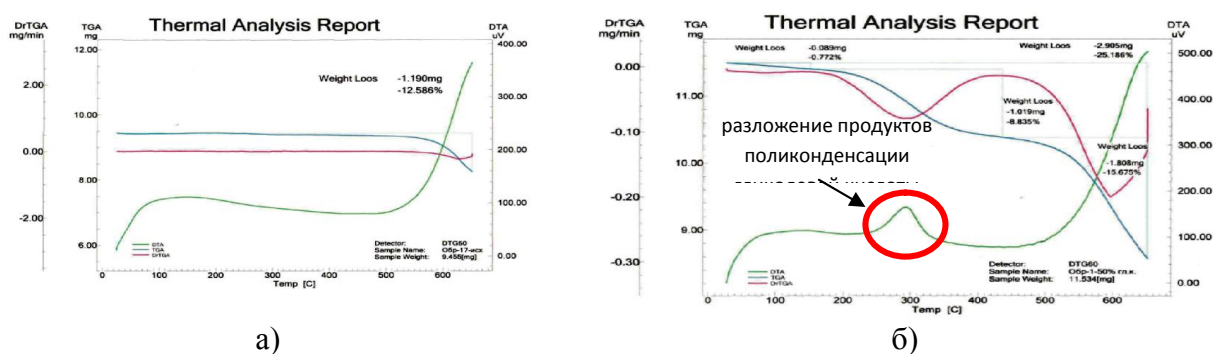


Рис. 1. Термограммы исходного углеродного сорбента (а) и модифицированного образца (б) углеродных сорбентов

Литература

1. K. Schwarz, M. Epple. // Macromol.Chem.Phys. 1999, 200, 2221.
2. К.В. Алексеев, О.В. Бабкина и др. // Вестник Томского университета а. 2013, 368, 200.
3. М.И. Штильман. Полимеры медико-биологического назначения. М.: Академкнига, 2006. 400 с.
4. Anita W.T.Shum, Arthur F.T. Mak. // Polymer degradation and Stability. 2003, 81, 141.
5. F. Liu, J. Yang, et al. // Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. 2012, 23, 1355.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА В СРЕДЕ H₂O₂ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ pH

¹Маратканова Е.А., ²Озеров А.С.

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Омский государственный технический университет" 644050, г. Омск, пр. Мира, 11

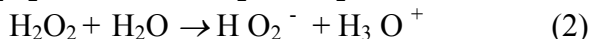
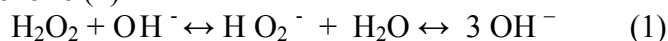
Для создания компонентов и устройств специального назначения ведётся разработка разновидностей технического углерода (ТУ) с разными функциональными свойствами, такими, как электропроводность, полярность и гидрофильность поверхности.

Основными функциональными группами на поверхности дисперсного технического углерода, синтезированного путём термоокислительного пиролиза углеводородов являются кислородсодержащие (КФГ). КФГ могут служить активными центрами для селективной адсорбции ионов металлов из растворов [1], снижают гидрофобность углеродной поверхности, выступают в качестве активных центров в различных каталитических реакциях [2] и служат центрами модификации поверхности путем прививки или поверхностной реакции.

В связи с потребностью в гидрофильном ТУ мировая практика идёт по пути модификации печного его аналога путём окисления синтезированных частиц *ex situ*, т.е. после выхода из реактора. Основные тенденции этих исследований обобщены в [3]. Наиболее перспективными окислителями являются такие, которые не загрязняют продукт, не изменяют морфологию поверхности частиц технического углерода и не нарушают экологию окружающей среды при их применении. Такими свойствами в наибольшей степени обладает пероксид водорода.

Целью данной работы являлось исследование влияния концентрации и pH раствора пероксида водорода на pH водной суспензии ТУ при окислении.

Из литературы [4] известно, что pH раствора H₂O₂ имеет большое влияние на скорость реакции разложения H₂O₂ в жидкой среде. При этом скорость реакции резко меняется в точке pH=8,7. Полагают [4], что ниже pH 8,7 механизм реакции разложения – гетерогенный под действием катализатора (любой поверхности, даже стенок реакционного сосуда), выше pH 8,7 – гомогенный. Эти отличия основаны на то, что в основной среде образуется ион пергидроксила HO₂⁻ по схеме (1), а в кислотной среде - ион пероксония H₃O⁺ по схеме (2)



Объектами исследования служил высокодисперсный технический углерод печного способа производства П 366-Э. Количество карбоксильных и фенольных групп определяли реакцией ионного обмена с NaOH, карбоксильных – с NaHCO₃ с точностью 3%, pH водной суспензии ТУ определяли стандартным методом по ГОСТ 25699.6-90 с точностью (сходимостью) 0,05 ед.

При окислении ТУ перекисью водорода - в кислотном pH среды и с ростом концентрации раствора перекиси водорода наблюдается рост содержания протоногенных групп (табл. 1), следовательно, более активным окислителем технического углерода является ион пероксония H₃O⁺: Из табл.1 видно, что при разных pH 5% -ного раствора H₂O₂ концентрация протоногенных групп почти не меняется, а с увеличением концентрации H₂O₂ при низких pH окислительная стойкость технического углерода снижается и происходит генерация протоногенных групп на его поверхности. Согласно

консекутивной схеме окисления ТУ [3] наиболее трудно генерируются карбоксильные группы.

Таблица 1 - Влияние концентрации и pH раствора H_2O_2 на генерацию протоногенных групп на поверхности технического углерода при его окислении.

Концентрация раствора H_2O_2 , %	pH раствора H_2O_2	Содержание протоногенных групп, мкг/г
30	2,5	39,7
	7,1	19,2
	8,5	11,9
	9,2	12,2
15	2,3	24,7
	7,3	24,9
	8,6	16,6
	9,4	17,3
5	3,1	17,7
	7,4	18,9
	8,9	16,7
	9,8	17,9

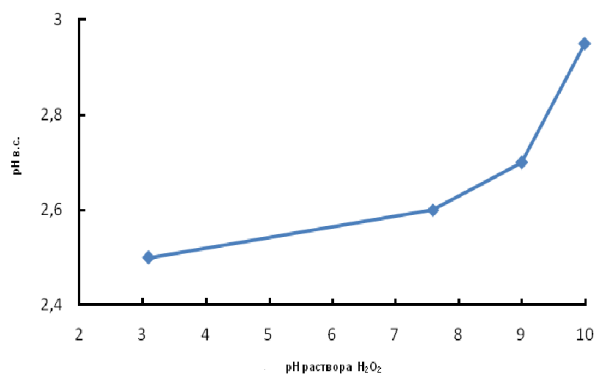


Рис. 1. Зависимость pH в.с. образца технического углерода, окисленного 5%-ной H_2O_2 , от pH раствора пероксида водорода

На рис. 1 показана тенденция снижения pH водной суспензии технического углерода при использовании для окисления перекиси водорода. Низкий pH в.с. обусловлен сильными (pK_a 4,3) карбоксильными группами на поверхности ТУ.

Таким образом, изменяя концентрации раствора H_2O_2 в разных условиях среды можно получить различные комбинации функциональных групп на поверхности технического углерода при его окислении.

Литература:

1. L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Chemistry and physics of carbon 2000, 27, P. 227–405.
2. F. Rodri'guez-Reinoso, Carbon 1998, 3, 36. - P. 159–175.
3. Г.И. Раздьяконова, О.А. Кохановская, Каучук и резина 2013, 3. - С. 28-29.
4. У.Шамб, Ч. Сеттерфильд, Р. Вентворс, Перекись водорода, пер. с англ., М., 1958, 578 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ МЕДИ, МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Е.М. Солдатенко¹, С.Ю. Доронин¹, Р.К. Чернова¹, Ю.Е. Сальковский¹, О.Г. Шаповал²

¹Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского
SoldatenkoEM@mail.ru

²Саратовский государственный медицинский университет имени В.И. Разумовского. OGShapoval@gmail.com

Интерес к получению и использованию наночастиц меди обусловлен рядом их специфических свойств, в том числе биологической активностью и возможностью применения в медицине [1]. Одной из главных задач является получение стабильных наночастиц меди заданного размера (10 – 100 нм) и создание полимерных композитов, которые могли бы использоваться в качестве антибактериальных перевязочных средств и других материалов медицинского назначения.

В данной работе проведен синтез наночастиц меди восстановлением водного раствора ацетата меди аскорбиновой кислотой ($T = 50 - 55^\circ C$):



с последующим закреплением их в полимерной матрице. Указанным способом получены наночастицы с размерами 20-50 нм. Варьирование размеров наночастиц достигается восстановлением солей меди в водных, органических средах, системах: вода – масло – высокомолекулярное соединение (ВМС), вода – масло – ПАВ и др. (Рис.1).

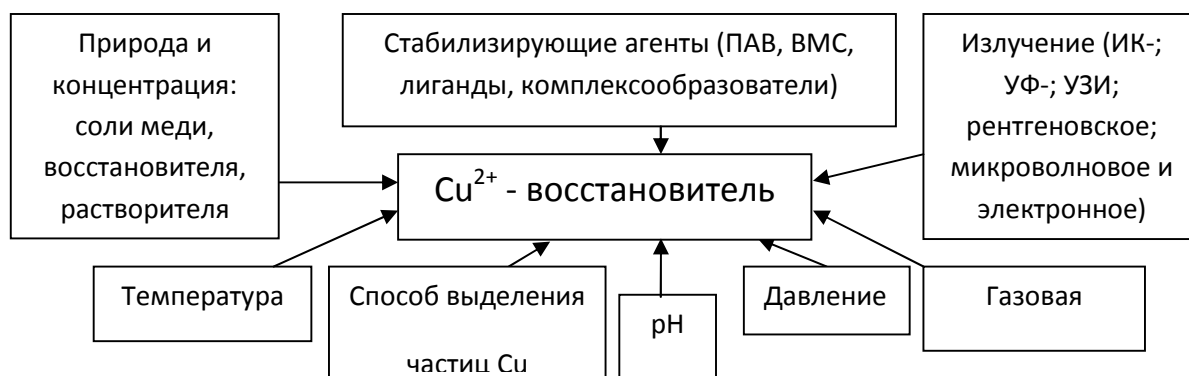


Рис. 1. Параметры, варьируемые при синтезе ультрадисперсной меди

Стабилизацию наночастиц меди в процессе синтеза осуществляли добавкой поливинилового спирта (8-10%). Нетканые материалы изготавливали по новой технологии с применением метода электроспиннинга.

Антимикробную активность полученных материалов изучали диффузионным методом в отношении 3 стандартных штаммов: кишечной и синегнойной палочек и золотистого стафилококка. Показано, что полученные нетканые материалы, импрегнированные наночастицами меди, наиболее эффективно подавляют развитие штамма золотистого стафилококка.

Литература

1. Ramyadevi J., Jeyasubramanian A., Marikani A., Rajakumar G., Rahuman A.A., Materials Letters. 2012. 71. 114

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА

Ю.И. Черенкова¹, О.Н. Семёнова², Г.И. Раздьяконова^{3,1}, Т.Ю. Цибулько³

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Омский государственный технический университет», г. Омск jurik_fmsh@mail.ru

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Омский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск Semanova@ihcp.ru

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск rgi@ihcp.ru

Оксидные материалы на поверхности технического углерода могут служить прекурсорами каталитических центров для процессов переработки углеводородов, выращивания углеродных нанотрубок и нановолокон, катализаторами при получении кислорода синглетной оксигенации, могут служить центрами металлизации углеродной поверхности с целью придания ей бактерицидных, магнитных и электрофизических свойств и т.д. [1-5]. Из оксидов металлов можно получать металлические частицы. Металлизация поверхности углеродных материалов расширяет их функциональные

свойства и сферы их применения. Металлы придают углеродным материалам адсорбционные, бактерицидные свойства, каталитическую активность, способность к поглощению излучений и т.д. Методы получения наночастиц металлов опубликованы в ряде работ [1-4]. На рис.1 показаны наиболее распространенные из них. По нашему мнению «химический» метод является наиболее управляемым и позволит получить однородные по дисперсному составу наночастицы металла на поверхности подложки.



Рис.2 Методы получения наночастиц металлов

В этой связи наибольший интерес представляет «химический» способ 3-х этапного синтеза наночастиц железа ($C-Fe^0$) на поверхности технического углерода [1]. По этому способу наночастицы $\gamma-Fe$ на техническом углероде с удельной поверхностью $80 \text{ м}^2/\text{г}$ и были синтезированы путем его пропитки водными растворами азотнокислого железа $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, затем прокалики импрегнированных образцов при температуре $300-500 \text{ }^\circ\text{C}$ с образованием на их поверхности частиц магнетита и заключительной прокалики при $600-800 \text{ }^\circ\text{C}$ в среде Ar . При этом частицы магнетита разлагаются, а образовавшиеся наночастицы железа находятся на поверхности технического углерода в дисперсном виде и их диаметр $20-100 \text{ нм}$ соизмерим или более с диаметром углеродных глобул $30-40 \text{ нм}$.

Целью данного исследования является разработка методики получения наночастиц металлов диаметром менее 20 нм на поверхности технического углерода.

Объекты и методы исследования

Использовали высокодисперсный технический углерод с удельной поверхностью по адсорбции азота $230 \text{ м}^2/\text{г}$. Водный раствор $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ готовили в дистиллированной воде. Для получения наночастиц металлов на поверхности технического углерода разработана методика, состоящая из четырех этапов: этап 1. Окисление технического углерода с размером глобул $20-30 \text{ нм}$ раствором перекиси водорода и озоном; этап 2. Модификация технического углерода адсорбцией и затем пропиткой водным раствором азотнокислого железа; этап 3. Прокалика модифицированного образца технического углерода в инертной среде с образованием оксидов железа; этап 4. Восстановление в токе водорода оксидов железа в модифицированном образце технического углерода с получением наночастиц железа на его поверхности.

На рисунке 2 показано ЭМ-изображение $C-Fe^0$ частиц, синтезированных 4-х этапным методом из нитрата железа. Массовая доля железа в этом образце составляла 7% . Видно, что частицы состоят из железа и находятся в дисперсном виде. Их размер менее или у небольшой их части соизмерим с размером глобул технического углерода, взятого в качестве подложки.

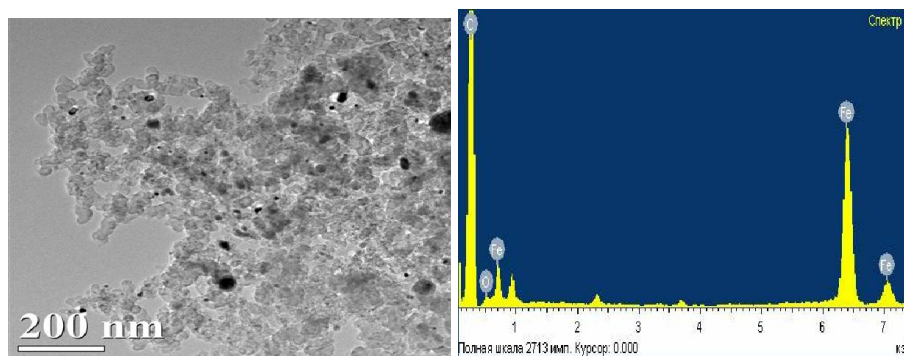


Рис. 2. ЭМ-изображения C-Fe⁰ частиц, синтезированных методом адсорбции нитрата железа из водного раствора и их элементный состав.

Выводы

Показана возможность модификации технического углерода наночастицами железа диаметром менее 20 нм и разработана методика их синтеза. Полученный материал может найти применение в качестве адсорбента или катализатора. Разработанная методика может быть применена для синтеза наночастиц другой химической природы.

Физико-химические исследования выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература:

1. Hoch L B., Mack E. J., Hydutsky B. W. et al Carbothermal Synthesis of Carbon-supported Nanoscale Zero-valent Iron Particles for the Remediation of Hexavalent Chromium // Environ. Sci. Technol., 2008, v.42 ,no.7, P.2600-2605
2. Патент Японии № 6025312 Углеродная сажа, обладающая магнитными свойствами, способ ее получения/В4 МКИ C09C1/48 Tokai Carbon Co. Заявл. 13.02.87 № 62-29543, оп. 06.04.94
3. Андрусишина И.Н. Наночастицы металлов: способы получения, физико-химические свойства, методы исследования и оценка токсичности //Сучасні проблеми токсикології. 2011.- №3, С.5-14.
4. Баранов Д. А., Губин С. П. Магнитные наночастицы: достижения и проблемы химического синтеза//Радиоэлектроника, наносистемы, информационные технологии 2009.- т. 1 .-№ 1-2, С.
5. Патент РФ № 2326192 Способ изготовления нетканого материала с заданными биоцидными свойствами Замета Б. В., Мишаков В. Ю., Жихарев А.П., Шавкин В. И. и др. D04H5/00 Заявл. 21.09.2006 Оpubл.10.06.2008, Бюл. № 16.

Аналитическая химия и физико химические
методы исследования

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ БИЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ВИНИЛИДЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ РЕНИЯ И ПЛАТИНЫ С ФОСФИНОВЫМИ И ФОСФИТНЫМИ ЛИГАНДАМИ

Зимонин Д.В.^a, Бурмакина Г.В.^{a,b}, Верпекин В.В.^a, Чудин О.С.^a, Рубайло А.И.^{a,b}

^aФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Академгородок 50, стр. 24

^bСибирский федеральный университет, Красноярск, пр. Свободный, 79

Одними из важнейших характеристик полиядерных соединений металлов являются редокс-свойства. Для их изучения используют электрохимические методы, которые позволяют получить информацию о способности соединений принимать или отдавать электроны, а также установить механизм протекания их редокс-реакций. Ранее изучены редокс-свойства биядерных гетерометаллических винилиденных комплексов, содержащих марганец, платину или палладий [1-3]. Данная работа является продолжением этих исследований.

Методами классической полярографии на ртутном капельном электроде (р.к.э.), циклической вольтамперометрии и электролиза при контролируемом потенциале (ЭКП) на платиновом и стеклоуглеродном (СУ) электродах в ацетонитриле (фоновый электролит 0.1 М Et₄NBF₄, относительно Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN) изучены редокс-превращения новых биядерных гетерометаллических винилиденных комплексов рения с фосфиновыми и фосфитными лигандами при атоме Pt: Cp(CO)₂RePt(μ-C=CHPh)LL', где L = CO, L' = PPh₃ (1); L = L' = PPh₃ (2); L = P(OPr-i)₃, L' = PPh₃ (3); L = L' = P(OPr-i)₃ (4). Для установления схемы редокс-превращений этих комплексов изучены редокс-свойства моноядерного комплекса Cp(CO)₂Re=C=CHPh (5) [4-5], используемого в качестве исходного соединения при синтезе биядерных комплексов 1-4.

Моноядерный комплекс 5 на Pt-электроде окисляется и восстанавливается в одну необратимую одноэлектронную стадию при E_{1/2} = 0.33 и -2.15 В, соответственно (рис. 1а). На р.к.э. восстановление комплекса 5 протекает в две одноэлектронные стадии при E_{1/2} = -2.21 и -2.82 В [4].

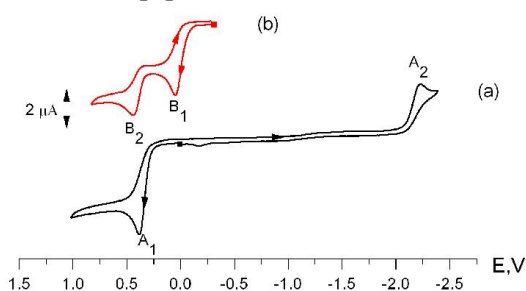
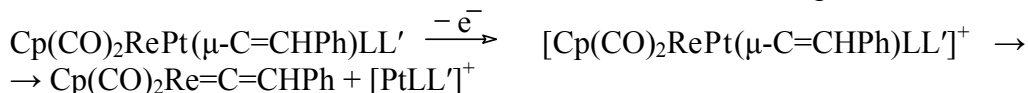


Рис.1. Циклические вольтамперограммы комплексов Cp(CO)₂Re=C=CHPh (а), Cp(CO)₂RePt(μ-C=CHPh)(PPh₃)₂ (b) (Pt, MeCN, 0.1 М Et₄NBF₄, Ag/0.1 М AgNO₃ в MeCN, С = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

Электрохимические превращения биядерных комплексов 1-4 на р.к.э. в отличие от моноядерного комплекса 5, протекают при более отрицательных значениях потенциалов (E_{1/2} первой одноэлектронной стадии восстановления: -2.33, -2.60, -2.82, -2.87 В, соответственно), что согласуется с электронодонорной способностью вводимых фрагментов PtLL'. Значения E_{1/2} восстановления комплексов 1-4 сдвинуты в катодную область в следующем порядке: 1 < 2 < 3 < 4, в соответствии с электронодонорной способностью вводимых лигандов L,L'. Значения E_{1/2} первой одноэлектронной стадии окисления комплексов 1, 3-4 на Pt- и СУ электродах (0.17, -0.02, -0.12 и 0.18, 0.02, -0.1 В,

соответственно) смещаются в таком же порядке, однако комплекс 2 выпадает из этого ряда и окисляется легче ($E_{1/2} = -0.07$ и 0.0 В, соответственно), чем комплекс 3.

Совпадение значений потенциалов вторых волн окисления 2-4 (рис. 1b, пик B₂) с $E_{1/2}$ одноэлектронного окисления 5 ($E_{1/2} = 0.33$ В) (рис 1a, пик A₁) свидетельствует о том, что одноэлектронное окисление биядерных комплексов 2-4 приводит к разрыву связей Re-Pt и Pt- μ -C¹ и образованию мооядерного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ (5). Образование 5 подтверждено проведением ЭКП предельного тока первой волны окисления и одноэлектронного химического окисления 2-4, используя $[\text{Fc}][\text{BF}_4]$, с последующей идентификацией продуктов одноэлектронного окисления методами ИК спектроскопии и тонкослойной хроматографии. На основании полученных результатов предложена схема окисления комплексов 2-4 на Pt- и Cu электродах:



Замещение PPh_3 -лиганда в комплексе 2 на CO приводит к смещению значений редокс-потенциалов комплекса 1 в анодную область и появлению обратимости его одноэлектронных редокс-процессов на Pt- и Cu электродах (рис.2, пики C₁, C'₁ и C₂, C'₂), при этом отсутствует волна окисления при $E_{1/2} = 0.33$ В.

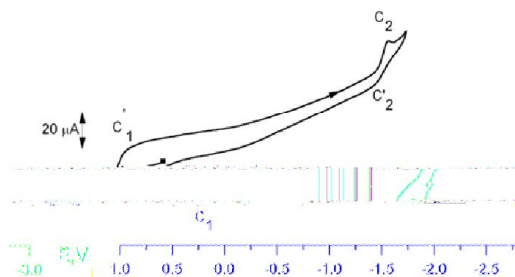


Рис.2. Циклическая вольтамперограмма комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{RePt}(\mu\text{-C}=\text{CHPh})(\text{CO})[\text{PPh}_3]$ (Cu, MeCN, 0.1 М Et_4NBF_4 , Ag/0.1 М AgNO_3 в MeCN, C = 2 мМ, V = 25 мВ/с)

Таким образом, электрохимическое изучение комплексов 1-4 показывает, что при необратимом одноэлектронном окислении комплексов 2-4 происходит разрыв связей Re-Pt, Pt-C¹ с образованием мооядерного комплекса $\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Re}=\text{C}=\text{CHPh}$ и платиносодержащего фрагмента. Процессы одноэлектронного окисления и восстановления комплекса 1 протекают обратимо, что свидетельствует о большей его устойчивости в редокс-реакциях по сравнению с комплексами 2-4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума РАН (Проект № 8.15).

Литература

1. А.А. Иогансон, А.Б. Антонова, В.А. Трухачева, Г.В. Бурмакина, А.И. Рубайло, Н.Г. Максимов, С.В. Коваленко, Н.А. Дейхина, Изв.АН СССР. Сер.хим. 1987, 1, 56-62.
2. Г.В. Бурмакина, Д.А. Погребняков, Н.И. Павленко, А.Б. Антонова, А.И. Рубайло, Журн. общей химии, 2003, 73, 1413-1418.
3. Г.В. Бурмакина, Н.И. Павленко, А.А. Иогансон, А.Б. Антонова и др., Журн. общей химии, 2000, 70, 2029-2035.
4. Г.В. Бурмакина, В.В. Верпекин, О.С. Чудин, Д.В. Зимонин, Н.И. Павленко, А.Б. Антонова, А.И. Рубайло, Журн.СФУ., 2013, 6, 1, 51-59.
5. D.A. Valyaev, O.V. Semeikin, M.G. Peterleitner, Y.A.Borisov, V.N.Khrustalev, A.M. Mazhuga, E.V. Kremer, N.A. Ustynyuk, J. Organomet. Chem., 2004, 689, 3837-3846.

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ (1-ПЕНТИЛ-1Н-ИНДОЛ-3-ИЛ)(4-ЭТИЛНАФТАЛИН-1-ИЛ)МЕТАНОНА НА ВОЛОСАХ ЧЕЛОВЕКА

Я.Ю. Мордакова, Т.Ф. Шешко, Ю.М. Серов

РУДН, 117198, ул. Миклужо-Маклая, д.6б

Волосы являются перспективным объектом исследования в таких областях как судебная медицина, клиническая фармакология, клиническая токсикология и химия окружающей среды. В настоящее время в волосах анализируют большое количество веществ, например, наркотические средства, психотропные вещества, лекарственные препараты, пестициды, а также тяжелые металлы. Однако вопрос о путях проникновения веществ в структуру этого биообъекта все еще находится в стадии изучения. Существуют три основных гипотезы проникновения веществ в волосы:

- активная или пассивная диффузия веществ в волос из кровотока, питающего сосочки дермы, на стадии анагена;
- диффузия веществ из пота и сальных желез или на этапе выхода волоса на поверхность кожи;
- адсорбция веществ из окружающей среды (пыль, пары и т.д.).

С химической точки зрения, волосы представляют собой сложную комплексную структуру, состоящую главным образом из белков, липидов и меланинов. Основные вещества, отвечающие соединения экзогенных веществ с волосами, являются меланины. За рубежом проводятся исследования, посвященные изучению адсорбции веществ различной природы на подложку из меланинового полимера [1]. Литературных данных по проведению экспериментов адсорбции веществ на волосах в мире нет, что делает наши исследования уникальными.

Целью нашей работы было провести исследование адсорбции (1-пентил-1Н-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона непосредственно на волосах.

В ходе проведения эксперимента в качестве адсорбентов использовали русые и темные волосы, отмытые от посторонних примесей и измельченные в порошок с помощью шаровой мельницы FritschPulverisette 23. Для проведения адсорбции брали навески измельченных волос массой $150,0 \pm 5,0$ мг и помещали в чистые полимерные пробирки. К навескам волос добавляли по 5 мл метанольных растворов (1-пентил-1Н-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона в различных концентрациях. Для проверки адсорбции на стенки пробирок проводили холостой опыт на чистой полимерной пробирке, не содержащей волос. Отбор проб для анализа проводили с интервалами 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20; 30; 60; 90; 120 и 360 мин. Объем отбираемых проб составлял 50 мкл. К отобраным пробам добавляли по 50 мкл внутреннего стандарта дифениламина (далее ДФА) в концентрации 10 мкг/мл.

Анализ проб проводили на газовом хроматографе с масс-селективным детектором фирмы "AgilentTechnologies" (США).

В результате проведенных исследований были проведены расчеты и построены изотермы адсорбции (1-пентил-1Н-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на темных и светлых волосах (см. рис.). Полученные изотермы описывают сильное межмолекулярное взаимодействие в веществе сорбата, т.е. связь экзогенных веществ со структурой волос характеризуется хемосорбцией, что хорошо коррелирует с литературными данными.

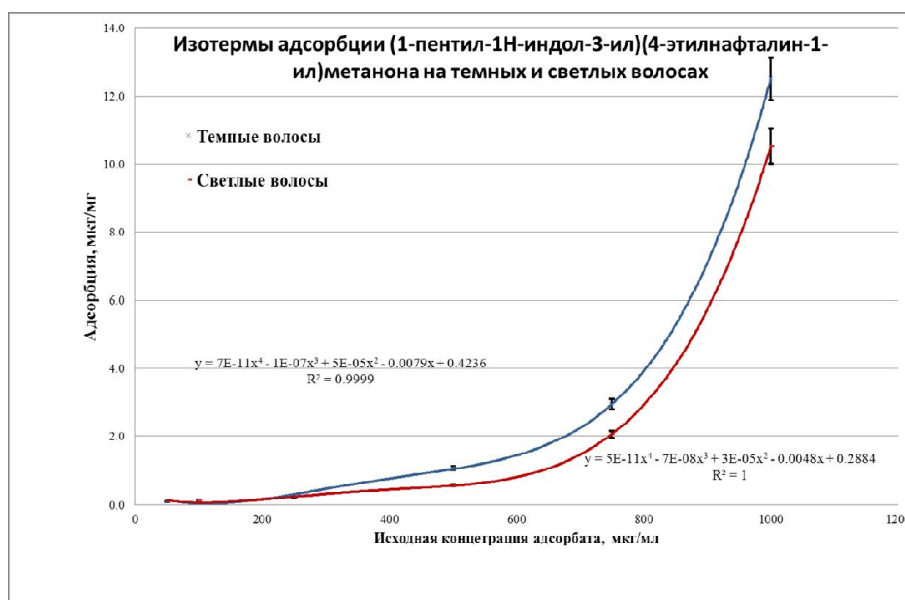


Рис. Изотермы адсорбции (1-пентил-1Н-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на темных и светлых волосах

Зарубежными исследователями было установлено, что адсорбция на поверхности меланина может быть описана четырьмя моделями: Лэнгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина-Радушкевича. Изотерма адсорбции Лэнгмюра соответствует адсорбция на специфичные гомогенные поверхности, изотерма Фрейндлиха используется для сорбции на гетерогенных поверхностях, изотерма Темкина учитывает эффекты не прямых взаимодействий адсорбат-адсорбент, а изотерма Дубинина-Радушкевича описывает адсорбцию различных соединений на различные типы поверхностей.

Для описания изотермы адсорбции (1-пентил-1Н-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на волосах наиболее подходит модель Фрейндлиха, что доказывает гетерогенность поверхности волос.

Хемосорбция органических веществ на волосах, как полагают многие исследователи, основана на химическом взаимодействии аминогрупп веществ основной природы с карбоксильными группами меланинов. Отсюда следует, что чем богаче волосы этим пигментом, тем большее количество вещества адсорбируется и чем основность адсорбата больше, тем выше адсорбция. Также было доказано, что на вид изотермы адсорбции на меланине влияют физико-химические свойства и геометрические характеристики молекул.

В результате проведенных исследований было установлено, что адсорбция (1-пентил-1Н-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на темных волосах (т.е. более богатых меланином), выше чем на светлых.

Литература

1. M.G.Bridelli, A. Ciati, P.R. Crippa, «Binding of chemicals to melanins re-examined: Adsorption of some drugs to the surface of melanin particles», *Biophysical Chemistry*, 2006, 119, 137-145.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ПОДАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРООСМОТИЧЕСКОГО ПОТОКА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ РАЗДЕЛЕНИЯ В МЕТОДЕ КАПИЛЛЯРНОГО ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Сурьякова В.В.^а, Попова О.В.^а, Бурмакина Г.В.^{а,б}, Рубайло А.И.^{а,б}

^аИнститут химии и химической технологии СО РАН, 660036 г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

^бСибирский федеральный университет, 660041 г. Красноярск, пр.Свободный, 79
viktorija_vs@list.ru

Метод капиллярного электрофореза (КЭ) является одним из современных методов разделения и количественного определения содержания ионов и молекул в различных объектах. Диссоциация силанольных групп внутренней стенки капилляра приводит к возникновению внутри капилляра электроосмотического потока (ЭОП), который делает невозможным определение ряда анионов. С целью обращения или замедления ЭОП в состав фонового электролита обычно вводят модификаторы ЭОП – четвертичные аммониевые основания, которые, сорбируясь на внутренней поверхности капилляра, меняют или уменьшают ее заряд. Однако такие фоновые электролиты нестабильны [1]. Кроме того, обращенный ЭОП при разделении анионов методом КЭ сильно ограничивает возможности внутрикапиллярного концентрирования и ведет к большим пределам обнаружения таких методик по сравнению с методиками КЭ с катодным ЭОП [2, 3].

Другой способ замедления ЭОП - поддержание постоянного гидродинамического давления между концами капилляра в процессе электрофореза [4-6]. Несмотря на то, что многие приборные системы КЭ обладают такой возможностью, КЭ с таким способом управления скоростью ЭОП, называемый КЭ с применением давления (pressure-assisted capillary electrophoresis), используется достаточно редко. Ранее он был использован в основном только в физико-химических измерениях. Статьи по применению гидродинамического давления в процессе электрофореза при определении ионов единичны [5-7], поскольку принято считать, что профиль ЭОП в капилляре плоский и не вносит вклад в размывание зон ионов, а профиль потока, возникающий вследствие приложения давления, параболический и должен приводить к размыванию электрофоретических пиков. Экспериментальные данные по зависимости эффективности электрофоретического разделения от прилагаемого гидродинамического давления противоречивы [5, 8, 9].

Целью данной работы являлось изучение влияния гидродинамического подавления электроосмотического потока на эффективность разделения в методе капиллярного электрофореза на примере разделения неорганических анионов.

Все измерения проводили на приборе КРЦКП СО РАН – системе КЭ с диодноматричным детектором Agilent ^{3D}CE G1600A (Agilent Technologies, Waldbronn, Germany). Использовали немодифицированные кварцевые капилляры с внутренним диаметром 50 мкм, общей/эффективной длиной: 80.5/72 см, 64.5/56; 48.5/40 см. Сбор и обработка данных осуществлялась при помощи программного обеспечения HP ChemStation Rev.A.10.02.

В качестве фоновых электролитов рассмотрены 2 варианта типичных электролитов: 1) фоновый электролит для определения неорганических анионов, рН 7.7 (Agilent Technologies, USA), содержащий 2.25 мМ пиромеллитовой кислоты, 1.6 мМ триэтанолamina, 6.5 мМ NaOH, 0.75 мМ гидроксида гексаметония), 2) хроматный фоновый электролит, содержащий 4.7 мМ K₂CrO₄ и 0.3 мМ K₂Cr₂O₇ (рН 7.3). Зависимости эффективности разделения ионов от гидродинамического давления приведены на рис. 1. Как видно из рис. 1 для большинства неорганических анионов зависимость N от P имеет максимум, кроме ионов со средними значениями электрофоретических подвижностей (F⁻,

SCN⁻), что можно объяснить мешающим влиянием системных пиков [4, 5]. Наличие максимума, вероятно, объясняется тем, что с одной стороны гидродинамическое давление увеличивает диффузионное размывание за счет параболического профиля, с другой стороны уменьшение общего потока в капилляре способствует более быстрому выходу анионов и уменьшает вклад диффузионного размывания.

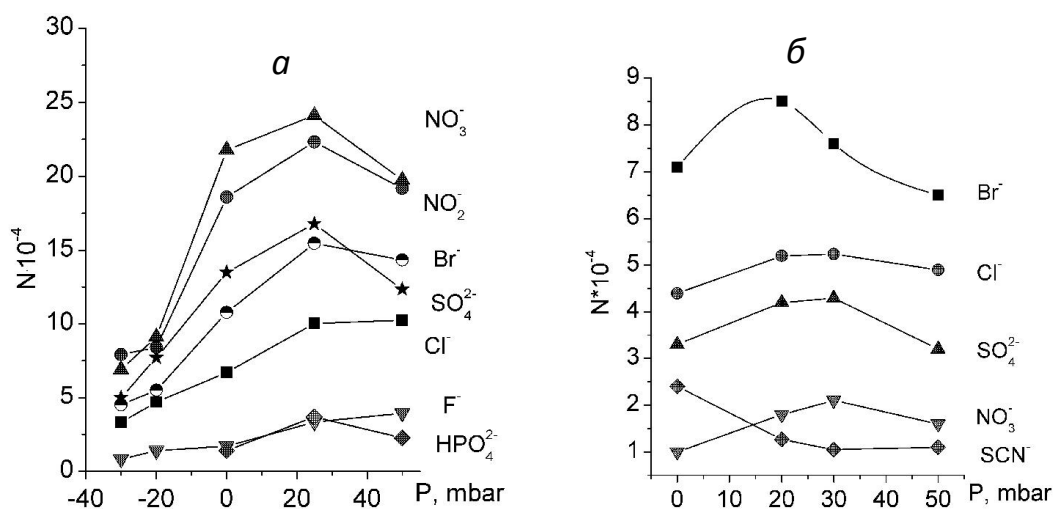


Рис. 1. Зависимости эффективности разделения неорганических анионов ($N = 5.55 \cdot (t / w_{1/2})^2$) от прилагаемого гидродинамического давления (P) для фонового электролита № 1(а) и № 2 (б)

Таким образом, показано, что приложение гидродинамического давления для метода КЭ с косвенным спектрофотометрическим детектированием не приводит к уширению пиков и может быть применено для увеличения эффективности разделения при использовании оптимального значения гидродинамического давления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 14-03-32028 мол_а.

Литература

1. Руководство по капиллярному электрофорезу / Под ред. А.М. Волощука. М.: Научный совет РАН по хроматографии, 1996. 232 с.
2. M. C. Breadmore, *Electrophoresis* 2008, 5, 1082.
3. Л. А. Карцова, Е. А. Бессонова, *Журн. аналит. химии* 2009, 4, 340.
4. V. V. Sursyakova, S. N. Kalyakin, G. V. Burmakina, A. I. Rubaylo, *Electrophoresis* 2011, 2, 210.
5. В. В. Сурьякова, С. Н. Калякин, Г. В. Бурмакина, А. И. Рубайло, *Журн. Аналит. Химии* 2012, 9, 871.
6. С. Н. Калякин, В. В. Сурьякова, Г. В. Бурмакина, А. И. Рубайло, *Журн. Аналит. Химии* 2009, 4, 415.
7. T. D. Mai, P. C. Hauser, *Electrophoresis* 2011, 21, 3000.
8. J. Kutter, T. Welsch, *J. High Resol. Chromatogr.* 1995, 12, 741.
9. T. D. Mai, P. C. Hauser, *Electrophoresis* 2013, 12, 1796.

ВЗАИМОСВЯЗЬ КОНЦЕНТРАЦИИ ОБЩЕГО И ИОНИЗИРОВАННОГО КАЛЬЦИЯ В СЛЮНЕ

Сарф Е.А., Бельская Л.В.

ФГБОУ ВПО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», 644077, г. Омск, Проспект Мира, д.55

Одним из важных показателей состояния организма является концентрация кальция, изменение которой может указывать на тяжелые метаболические расстройства. Традиционно для определения кальция в качестве биосубстрата используется плазма крови, однако в настоящее время большой интерес представляет исследование других биологических жидкостей, в частности слюны [1]. Смешанная слюна – это биологическая жидкость, в состав которой входят белки, ферменты, гормоны, липиды, углеводы и минеральные компоненты из слюнных желёз, сыворотки крови и тканей полости рта [2]. Слюнные железы тонко реагируют на любые изменения в состоянии внутренних органов и систем организма, будь это патологический процесс или физиологическое состояние [3]. Сбор и анализ слюны один из нетравматичных и новых методов исследований в медицине, он имеет преимущества по сравнению с рутинными методами лабораторной диагностики с использованием крови. Доступность протоков и особенности регуляции слюноотделения создают удобства для исследования секрета желез в диагностических целях и не требуют специальных условий для сбора материала, что удобно при массовых профилактических обследованиях.

Цель работы – определение взаимосвязи концентрации общего и ионизированного кальция в слюне для дальнейшего применения в практике клинической лабораторной диагностики в качестве альтернативы сыворотки крови.

Материалы и методы исследования. Материалом исследования являлась слюна практически здоровых людей в двух возрастных группах: группа 1 – 15-17 лет (38 человек, 58% - мальчики, 42% - девочки), группа 2 – 19-21 год (24 человека, 50% - мальчики, 50% - девочки). Забор слюны проводили утром, натощак после предварительного полоскания полости рта кипяченой водой. Слюну собирали в пластиковые пробирки в течение 10 минут в количестве 5 мл. Концентрацию общего кальция определяли фотометрически по реакции с индикаторным реактивом Арсеназо III в кислой среде с образованием комплекса малинового цвета. Содержание ионизированного кальция определяли потенциометрически. Альбумин определяли фотометрически по взаимодействию с красителем бромкрезоловым зеленым в слабокислой среде. Определение pH ротовой жидкости проводили на pH-метре pH-150МИ. Обработку результатов исследований проводили с помощью специализированной статистической программы Statistica 6.0.

Результаты и обсуждение.

Диагностическую ценность имеет определение содержания как общего, так и ионизированного кальция. Однако биологически активной формой является ионизированный кальций. Связывание кальция альбумином действует как буфер при резком увеличении или снижении концентрации кальция в организме. Поэтому изменение концентрации альбумина всегда будет влиять на содержание общего кальция, в то время как уровень ионизированного кальция останется неизменным. Наиболее важным фактором, влияющим на связывание кальция альбумином, является pH биологической жидкости: количество несвязанного кальция возрастает в случае ацидоза (уменьшения pH) и снижается в случае алкалоза (увеличения pH).

Поскольку большинство методик определения кальция направлены на измерение общей его концентрации, для оценки скорректированного содержания кальция в слюне возможно использовать формулы для вычисления поправок на альбумин и pH, применяемых для крови:

$$Ca'(mmol/l) = Ca(el) + 0,02 \cdot C(alb) \quad (1)$$

$$Ca''(mmol/l) = Ca' + 0,05 \cdot pH \quad (2)$$

Результаты проведенного расчета показали (табл.1), что последовательная корректировка содержания ионизированного кальция на альбумин и pH позволяет получить значение концентрации общего кальция, установленное экспериментальным методом с погрешностью, не превышающей 10%.

Таблица 1. Сравнение расчетных значений и результатов экспериментального определения

Параметр	Группа 1	Группа 2
Экспериментальное определение		
Кальций общий, ммоль/л	0,85±0,09	1,45±0,30
Кальций ионизированный, ммоль/л	0,27±0,04	0,69±0,22
Альбумин, г/л	0,496±0,105	0,469±0,120
pH	7,19±0,12	7,47±0,15
Расчетные значения		
Кальций с поправкой на альбумин	0,52±0,07	0,92±0,24
Кальций с поправкой на альбумин и pH	0,86±0,07	1,32±0,24
Отклонение от экспериментального значения, %	1,18	9,59

Введение указанных поправок не всегда применяется в медицинской практике, зачастую для оценки содержания ионизированного кальция используют тот факт, что около 46% кальция находится в ионизированной форме [4], что не дает требуемой степени точности.

Таким образом, введение последовательно поправки на содержание альбумина и pH, позволяет с погрешностью не более 10 % проводить пересчет концентрации кальция из общей в ионизированный и наоборот.

Литература

1. А.Х. Измайлова и др., Медицинский Альманах, 2012, 5, 201-203.
2. В.Б. Носков, Клиническая и лабораторная диагностика, 2008, 6, 14-17.
3. Ф.Н. Гильмиярова и др., М.: Книга, 2006, 312 с.
4. Л.И. Алехнович и др., Минск: БелМАПО, 2011

ОЦЕНКА СТРОЕНИЯ И СОСТАВА СИНТЕЗИРОВАННЫХ КЛАСТЕРОВ МЕДИ ТЕРМОЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА САЛАТА

Е.М. Солдатенко, С.Ю. Доронин, Р.К. Чернова, А.М. Захаревич

Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского

E-mail: SoldatenkoEM@mail.ru

Метод термолитического разложения легко разлагающихся соединений металлов является одним из наиболее простых и доступных химических способов получения наночастиц.

Нами исследован термолитический процесс в токе диоксида углерода двух препаратов оксалата меди: коммерческого и синтезированного согласно схеме:



Исследование полученных кластерных наночастиц меди осуществляли при помощи автоэмиссионного сканирующего электронного микроскопа MIRA 2 LMU, оснащенного

системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350 (разрешающая способность - 1 нм, чувствительность детектора – 133 эВ/10 мм²). Такое сочетание детектора и микроскопа позволяет идентифицировать и определять химические элементы от бериллия до плутония. В указанных условиях получены отдельные наночастицы меди размером от 25 до ~60 нм и основная масса кластеризованных частиц - агломератов различных размеров от 100 и более нм, изображения морфологии поверхности которых во вторичных электронах приведены на рис. 1.

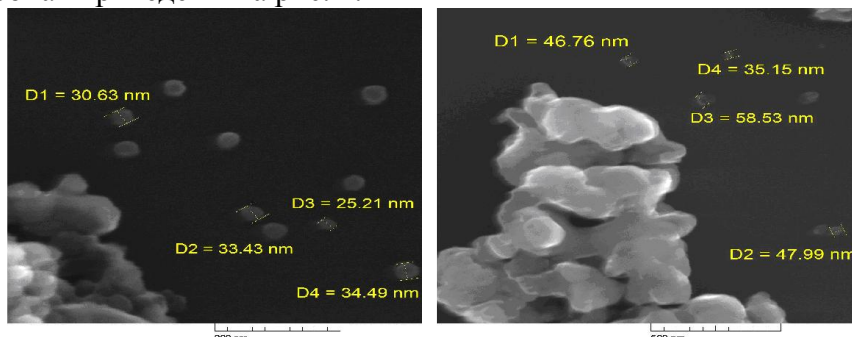


Рис. 1. Электронные микрофотографии наночастиц и агломератов, полученных термоллизом синтезированного (а) и коммерческого (б) препаратов оксалата меди

Элементный анализ проводили для наиболее крупных кластеров, как в отдельных точках, так и по площадям. Установлено, что в продуктах термоллиза, кроме меди, присутствуют следы хлора, углерода, кислорода и кремния (в коммерческом препарате 0,48- 15,12%). Наличие углерода во всех исследованных образцах варьирует от 2 до 9% при максимальном содержании в коммерческом препарате, что свидетельствует о неполном его выгорании в указанных условиях. Содержание полученной кластеризованной меди после термоллиза синтезированного препарата оксалата меди выше, чем в случае коммерческого. На характер образующихся частиц меди наличие примесей в коммерческом образце оксалата существенного влияния не оказало. Проведена сравнительная характеристика усредненных результатов элементного анализа на площадях кластеров по содержанию С, О, Си в продуктах термоллиза, которые варьируют соответственно в интервалах: 1,99 – 10,57 %, 4,67 – 19,09%, 70,11 – 90,33%. Обнаружено присутствие случайных вкраплений (следов Ni) в отдельных конгломератах кластеров. Различие в составах синтезированного и коммерческого препаратов оксалата меди не оказывает принципиального влияния на характер образующихся кластеров (>100 нм) с примесью наночастиц меди (25-60 нм). Данным способом возможно получение ультрадисперсных частиц меди без дополнительного выделения и консервации. Следует заметить, что кластеризованные частицы меди, полученные таким способом, устойчивы во времени и проявляют биологическую активность.

ИССЛЕДОВАНИЕ MORFOLOGИИ ПОРИСТЫХ РЕЗИН

Фролова Ю.Н., Раздьяконова Г.И.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

Пористые резины могут использоваться для амортизационных и виброизолирующих конструкций. Исследование морфологии пористой структуры резин является особенно актуальным для прогнозирования их газопроницаемости, шумоизоляционных свойств и рационального использования пористого технического углерода. Практический интерес представляют сведения о размере пор и их количестве в резине. Интересно также

выяснить, сохраняются ли поры в резиновой смеси после прессования при вулканизации. В данном исследовании сделана попытка оценки морфологии пор на срезе резиновых смесей и их вулканизатов с помощью оптического микроскопа.

Целью исследования являлось сравнение размеров и площади пор резин и их резиновых смесей.

Объектами исследования служили образцы резиновых смесей и их вулканизаты, полученные по стандартной рецептуре на основе каучука из СКМС-30АРК.

Детальное изучение морфологии поверхности испытуемых композитов проведено с использованием оптического микроскопа Биолам М1 с цифровой камерой TS, позволяющей выводить изображение на экран монитора ПК. Количественный анализ пор проводили с помощью программы обработки изображения частиц Микро-Анализ Pro 3.

Срезы композитов (резиновых смесей и их вулканизатов) просматривали в отраженном свете при увеличении 1000х. Снимки срезов изученных композитов показаны на рис.1.



Рис. 1. Снимки срезов композитов

На изображениях поверхности композитов видны не только поры, а также агломераты наполнителей. Программа позволяет оценивать степень округлости частиц. При количественном анализе не учитывались объекты со степенью округлости менее 0,9. Из снимков видно, что все композиты содержат поры.

В таблице 1 приведены вычисленные из изображений срезов резиновых смесей и вулканизатов параметры их пористой структуры.

Таблица 1- Вычисленные из изображений срезов композитов 1 и 2 параметры их пористой структуры.

№ образца	Площадь пор, %	Значения параметров пористой структуры			
		$d_{ср}$, мкм	$\Delta d_{ср}$, мкм	$d_{мин}$, мкм	$d_{макс}$, мкм
Резиновые смеси					
1	1,9	10,4	1,8	6,3	14,1
2	17,8	15,8	3,3	9,7	22,3
Вулканизаты резиновых смесей					
1	4,37	11,3	3,2	5,0	22,0
2	0,9	17,0	5,8	8,0	38,0

Поры, имеющиеся в резиновых смесях, переходят и в вулканизаты. Прессование резиновых смесей приводит как к уменьшению (обр.2), так и увеличению (обр.1) площади пор на срезах композитов. Поры имеют полидисперсный характер. Программа обработки

изображений частиц Микро-Анализ Pro 3 позволяет определить следующие параметры: средний диаметр пор (d_{cp}), среднее квадратичное отклонение среднего диаметра пор (Δd_{cp}), разброс диаметров пор, от наименьшего ($d_{мин}$), до наибольшего ($d_{макс}$) значения.

Из данных в таблице 1 и на рис.2. видно, что пористая структура вулканизатов изученных композитов различается, но заметны некоторые тенденции.

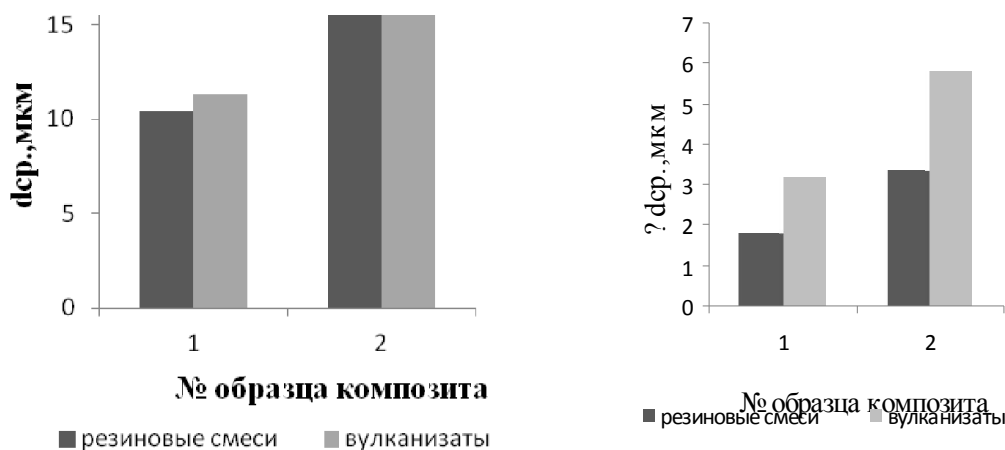


Рис. 2. Параметры пористой структуры композитов (по табл.1) - средний диаметр (d_{cp}), среднее квадратичное отклонение значений среднего диаметра (Δd_{cp}).

Так, наблюдается соответствие размеров пор в вулканизатов и их резиновых смесях. Из крупнопористых резиновых смесей получают крупнопористые вулканизаты, из мелкопористых резиновых смесей - мелкопористые вулканизаты.

Таким образом, на примере данного исследования микроморфологии срезов композитов показаны возможность и эффективность применения оптической микроскопии для детального исследования пористости резин.

Данная методика может быть использована при создании технологии получения новых видов резин с регулируемой пористостью.

Кинетика и катализ

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА

Бекмухамедов Г.Э., Егорова С.Р., Ламберов А.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань

Процесс каталитического дегидрирования C_3 - C_5 -парафинов имеет большое практическое значение, так как пропилен, бутены и пентены служат мономерами для синтеза различных полимерных материалов (синтетических каучуков, волокон, пленок) и высокооктановых компонентов моторных топлив. Изучение кинетических закономерностей дегидрирования парафинов позволит понять его механизм, а также эффективно управлять данным процессом.

Определена область протекания процесса дегидрирования изобутана при температуре 510-570°C в стационарном слое алюмохромового катализатора, имеющего следующие характеристики:

- размер гранул от 40 до 200 мкм;
- состав: $C(Cr_2O_3)=9,1$ % масс, $C(K_2O)=0,9$ % масс, $C(Al_2O_3)$ – остальное;
- удельная поверхность 77 м²/г, объем пор 0,22 см³/г;

Для дегидрирования изобутана на данном катализаторе выполняются условия

$$Re^{0,7} \cdot Sc^{0,3} \gg \frac{2,32 \omega_s \cdot d_0}{D \cdot C} \quad (1) \text{ и } \psi < 0,5 \quad (2)$$

где Re – критерий Рейнольдса; Sc – критерий Шмидта; ω_s – удельная скорость реакции, моль/(м²·ч); d_0 – приведенный диаметр зерна катализатора, м; D – коэффициент диффузии, м²/ч; C – концентрация реагента у поверхности зерен катализатора, моль/м³, ψ – модуль Тиле.

Следовательно, в процессе дегидрирования при температуре 510-570°C диффузия изобутана к поверхности гранул и в порах катализатора не оказывают влияния на скорость реакции дегидрирования изобутана, процесс идет в кинетической области.

Исследована кинетика дегидрирования изобутана на алюмохромовом катализаторе. В качестве кинетических моделей процесса использованы следующие:

1. Степенная модель, учитывающая обратимость реакции дегидрирования:

$$r_{\text{дег}} = k_{\text{дег}} \cdot \left[P_{C_4H_{10}} - \frac{P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2}}{K_p} \right] \quad (3)$$

2. Модель Ленгмюра-Хиншелвуда, рассматривающая в качестве скорость-лимитирующей стадии реакцию дегидрирования в поверхностном адсорбированном слое на одном активном центре:

$$r_{\text{дег}} = \frac{k_{\text{дег}} \cdot b_{C_4H_{10}} \cdot (P_{C_4H_{10}} - P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2} / K_p)}{1 + b_{C_4H_{10}} \cdot P_{C_4H_{10}} + b_{C_4H_8} \cdot P_{C_4H_8} + b_{H_2} \cdot P_{H_2}} \quad (4)$$

3. Модель Ленгмюра-Хиншелвуда, предполагающая поверхностную реакцию на двух соседних активных центрах:

$$r_{\text{дег}} = \frac{k_{\text{дег}} \cdot b_{C_4H_{10}} \cdot (P_{C_4H_{10}} - P_{C_4H_8} \cdot P_{H_2} / K_p)}{(1 + b_{C_4H_{10}} \cdot P_{C_4H_{10}} + b_{C_4H_8} \cdot P_{C_4H_8} + b_{H_2} \cdot P_{H_2})^2} \quad (5),$$

где $k_{\text{дег}}$ – константа скорости дегидрирования, $b_{C_4H_{10}}$, b_{H_2} , $b_{C_4H_8}$ – коэффициент адсорбции изобутана, водорода и изобутилена соответственно.

Модели проверены для процесса дегидрирования изобутана на алюмохромовом катализаторе при температурах 510-570°C, различных скоростях подачи и составе сырья. Установлено, что процесс дегидрирования на исследуемом алюмохромовом катализаторе удовлетворительно описывает двухцентровая модель Ленгмюра-Хиншелвуда (уравнение 5).

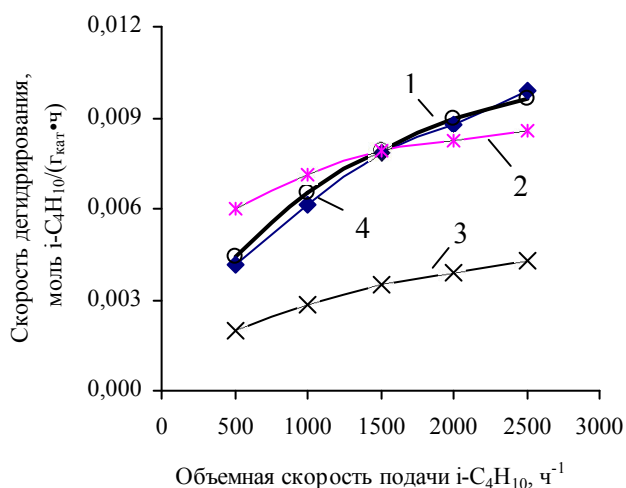


Рис. 1. Зависимость скорости дегидрирования изобутана при 510°C от скорости подачи изобутана: 1 – экспериментальные данные; 2 – степенная модель; 3 – одноцентровая модель Ленгмюра-Хиншелвуда; 4 – одноцентровая модель Ленгмюра-Хиншелвуда

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Российской Федерации (Минобрнауки).

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ Ru-Cs/СИБ УНИТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА АММИАКА НА СИБ УНИТАХ С РАЗЛИЧНОЙ ТЕКСТУРОЙ

Борисов В. А.^а, Иост К. Н.^а, Темерев В. Л.^а, Смирнова Н.С.^а, Шляпин Д.А.^а,
Кочубей Д. И.^б, Цырульников П.Г.^а

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, г. Омск, 644040, ул. Нефтезаводская, 54

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск, 630090, пр. академика Лаврентьева, 5

Одной из важнейших научно-технических проблем остаётся связывание азота. В настоящее время основным промышленным процессом является синтез аммиака из азота и водорода на железных катализаторах, промотированных соединениями щелочных металлов. Процесс протекает при высоких давлениях (28 – 32 МПа) и температурах (620 – 820 К), что требует значительных капиталовложений [1]. Одним из путей их снижения является разработка низкотемпературных катализаторов синтеза аммиака на основе нанесенного рутения, позволяющих существенно снизить температуру и давление процесса [2]. В качестве одного из предложенных носителей используется углерод (графит) [3].

Состав и текстура углеродного носителя являются одним из определяющих факторов активности катализаторов. Целью данной работы было исследование Ru-Cs/Сибунит катализаторов низкотемпературного синтеза аммиака, нанесенных на Сибуниты с различной текстурой.

В ходе работы были приготовлены катализаторы 4%Ru-13.6%Cs/Сибунит на основе Сибунитов с $S_{уд} = 300$ и $561 \text{ м}^2/\text{г}$. Образцы получали пропиткой носителя комплексом $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_n\text{Cl}_m]\text{OH}_p$ с последующей сушкой при 120°C , 3 ч и восстановлением в водороде в течение 4 ч при 450°C . Полученный образец 4%Ru/Сибунит пропитывали раствором CsNO_3 , сушили 120°C 3 ч, далее активировали в Ar при 350°C 2 ч и затем восстанавливали в H_2 при 350°C в течение 2 ч. Синтезированные катализаторы испытывали в реакции синтеза аммиака в условиях: температура реакции 350°C , давление 7.2 атм, объемное отношение $\text{H}_2:\text{N}_2 = 3:1$, общий расход смеси $W = 92 \text{ мл/мин}$, время контакта 0.77 с^{-1} . Для определения фазового состояния рутения в образцах на различных носителях катализаторы были исследованы методом EXAFS.

Согласно полученным данным, для образца 4%Ru-13.6%Cs/Сибунит, приготовленного на Сибуните с удельной поверхностью $300 \text{ м}^2/\text{г}$, концентрация NH_3 в смеси после реактора составляла 4.1 об. %, что при прочих равных условиях больше, чем полученное значение ($C_{\text{NH}_3} = 1.8 \text{ об. \%}$) для аналогичного катализатора на Сибуните с $S_{уд} = 561 \text{ м}^2/\text{г}$. Это означает, что до определенных пределов активность катализаторов на Сибуните определяется не столько поверхностью носителя, а пористой структурой (объемом крупных мезопор) и, вероятно, соотношением аморфной и кристаллической (графитовой) составляющей углерод-углеродного композита. Сибунит, что может определять дисперсность рутения и устойчивость носителей к метанированию в его присутствии. Удельную поверхность исходных катализаторов 4%Ru-13.6%Cs/Сибунит и образцов после реакции определяли методом БЭТ по одноточечной адсорбции азота (табл.1).

Таблица 1. Значения удельной поверхности катализаторов 4%Ru-13.6%Cs/Сибунит на различных носителях до и после испытания в реакции синтеза аммиака

№ образца	$S_{\text{БЭТ}}$ исходного носителя, $\text{м}^2/\text{г}$	V_{Σ} пор исходного носителя, $\text{см}^3/\text{г}$	$S_{уд}$ образца до реакции, $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{уд}$ образца после испытаний в реакции, $\text{м}^2/\text{г}$
1	300	0.336	138 ± 7	134 ± 7
2	561	0.618	379 ± 19	300 ± 15

По данным метода БЭТ, при нанесении на Сибунит компонентов катализатора его удельная поверхность резко уменьшается (на 30-50%), что предположительно связано с закупоркой пор активным компонентом или метанированием при восстановлении. Для катализатора 4%Ru-13.6%Cs/Сибунит ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) изменения $S_{уд}$ до и после реакции не происходит. При этом для образца, нанесенного на Сибунит с $S_{уд} = 561 \text{ м}^2/\text{г}$, наблюдается снижение его удельной поверхности на $\sim 80 \text{ м}^2/\text{г}$. Подобное изменение $S_{уд}$ может свидетельствовать о процессах метанирования носителя, протекающих во время проведения реакции [4]. Для образца с меньшей удельной поверхностью стенки пор в большей степени защищены от метанирования щелочной составляющей активного компонента. Более низкая активность катализатора, нанесенного на Сибунит с $S_{\text{БЭТ}} = 561 \text{ м}^2/\text{г}$, может быть связана со спеканием частиц рутения вследствие постепенного разрушения носителя.

Авторы благодарят инж. Г. Г. Савельеву за предоставление данных по текстурным характеристикам Сибунитов.

Физико-химические исследования частично выполнены на приборной базе Омского регионального ЦКП СО РАН (Омск).

Литература

1. С. З. Ганз. Теоретические основы и технология синтеза аммиака. Киев: 1969. 260 С.
2. С. А. Анастасиади, Т. А. Семенова, П. Д. Рабина, Л. Д. Кузнецов. Низкотемпературный рутений-содержащий катализатор синтеза аммиака. Промышленность по производству минеральных удобрений. Серия: Азотная промышленность. М.: 1988. 41 С.

3. A.I. Foster, P.G. James, J.J. McCarroll, S.R. Tennison. US Patent № 4163775, 1979, 6 P.
4. H. S. Zeng, K. Inazu, K. Aika, App. Catal. A: Gen. 2001, 219, № 1–2, 235.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЮМОХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПАРАФИНОВ

Т.А. Бугрова, А.А. Крейкер, О.В. Магаев, Г.В. Мамонтов

Томский Государственный Университет, г. Томск, пр. Ленина 36.

В настоящее время процессы получения олефиновых углеводородов методом каталитического дегидрирования парафинов являются одними из самых широко применяемых в химической и нефтехимической промышленности мира. Существуют различные методы аппаратного представления и проведения реакции дегидрирования: в кипящем и стационарном слое катализатора [1, 2], окислительное дегидрирование и т.д. При этом используют катализаторы различного типа и состава: металлоксидные [3], фосфорные [4] и платиновые [5]. Вследствие высокой активности и достаточно низкой стоимости в процессах дегидрирования парафиновых углеводородов целесообразно применение алюмохромовых катализаторов.

В России в настоящее время используют микросферические алюмохромовые катализаторы дегидрирования C_4 - C_5 парафинов в кипящем слое, производство которых является крупнотоннажным и достигает 12 тыс.т/год [6]. Однако данный процесс имеет ряд существенных недостатков, в числе которых относительно низкая селективность, большой расход катализатора и износ оборудования. Наиболее перспективным является реализация процесса дегидрирования парафинов со стационарным слоем катализатора, однако в России такие катализаторы не производятся.

Настоящая работа направлена на разработку методов приготовления алюмохромовых катализаторов дегидрирования парафинов в стационарном слое и исследование влияния пористой структуры и модифицирующих добавок на их каталитические свойства.

Синтез алюмохромовых катализаторов проводили методом пропитки по влагеёмкости, в качестве носителя использовали активированный оксид алюминия и силикагель, модифицированный оксидом алюминия. Измерение удельной поверхности образцов ($S_{\text{ВЕТ}}$) и распределения пор по размерам проводилось по данным низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе «TriStar 3020» (Micromeritics, USA). Каталитические свойства образцов в реакции дегидрирования изобутана исследовали на проточной каталитической установке в периодическом режиме: окислительная регенерация, восстановительная активация и каталитический процесс. Для определения количества углерода, образующегося на поверхности катализатора в ходе каталитического эксперимента, использовали метод ТПО с масс-спектрометрическим контролем продуктов реакции.

Значения удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$) и объема пор (V_{pore}), а также количество углерода, образующегося на поверхности катализатора за 1 каталитический цикл, и активность катализатора в реакции дегидрирования изобутана при 570 °С представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Свойства исследуемых катализаторов

№	Образец	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{поре}}, \text{ см}^3/\text{г}$	Масса углерода, мг/г _{кат.}	$X_{i\text{-бутан}}, \%$	$S_{i\text{-бутен}}, \%$
1	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O}$	98	0.24	68	45	97
2	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{O}$	105	0.33	72	20	97
3	$\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	96	0.25	745	32	95

Для всех катализаторов характерно бимодальное распределение пор по размерам: 2-8 нм и более 8 нм (рис. 1а). Для кремнийсодержащего образца характерно более высокое значение удельной поверхности и объёма пор за счёт увеличения количества пор размером 5-35 нм. На рисунке 1б представлены результаты исследований процесса углеотложения на поверхности катализаторов методом ТПО. Для всех образцов наблюдалось два пика выделения CO_2 , обусловленных десорбцией физически адсорбированного диоксида углерода (50-200 °С) и выделению CO_2 , образующегося при горении углерода на поверхности катализатора (250-500 °С). Наибольшее количество углерода обнаружено на поверхности образца, не содержащего калий (№ 3), вследствие высокой кислотности поверхности катализатора. Также для этого образца характерно снижение конверсии по сравнению с калийсодержащим образцом (№1), предположительно за счёт высокой скорости дезактивации, и снижение селективности по изобутену за счёт реакций крекинга.

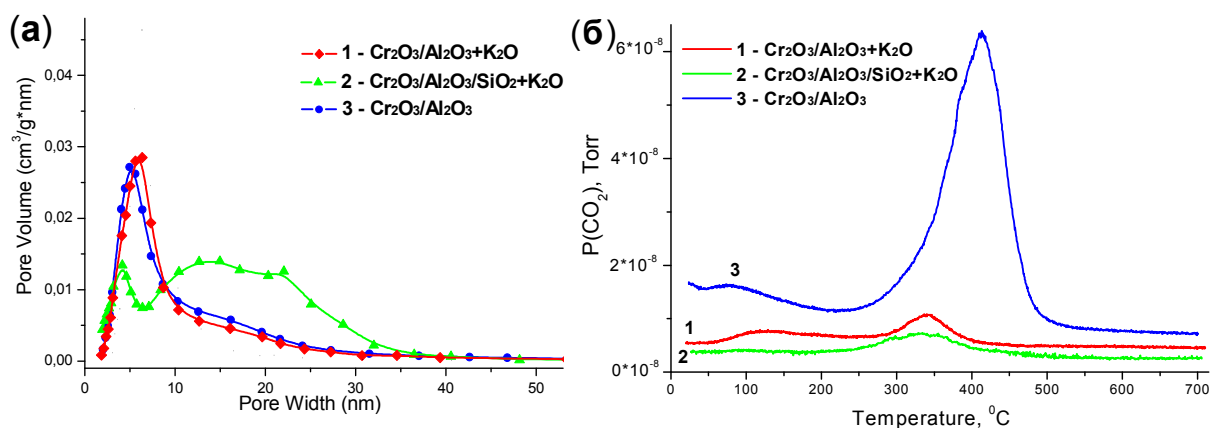


Рис. 1. Распределение пор по размерам (а) и ТПО профили (б) для исследуемых образцов

Введение в структуру катализатора силикагеля обеспечивает более развитую пористую структуру катализатора, не увеличивая долю процессов углеотложения при сохранении высокой селективности. Однако наблюдаемое снижение конверсии для этого катализатора указывает на малое количество активных центров на его поверхности. Введение калия в катализаторы снижает долю процессов углеотложения за счёт снижения кислотности поверхности катализаторов. Калийсодержащие катализаторы обладают развитой пористой структурой, мало подвержены процессам углеотложения, а самой высокая активность характерна для алюмохромового катализатора с добавкой калия (№1).

Литература

1. N.V. Vernikovskaya, I.G. Savin, et al., Chem. Engin. J. 2011, 176, 158.
2. Nikolay A. Pakhomov, Vitalii N. Kashkin, et al., Chem. Engin. J. 2009, 154, 185.
3. G. Neri, A. Pistone, et al., Applied Catalysis A: General 2004, 260, 75.
4. E.Gueguen, S.Delsarte, et al., J. of the Europ. Ceram. Society 1997, 17, 2007.
5. Michitaka Ohta, Yoshihiro Ikeda, et al., Applied Catalysis A: General 2004, 258, 153.

6. Нестеров О.Н. Разработка технологии стабилизации фазового состава и структуры носителя алюмохромового катализатора дегидрирования изобутана: Автореф. дисс. канд. тех. наук. Казань, 2012. 21с.

КЕТОНИЗАЦИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ И АДСОРБЦИЯ РЕАГЕНТОВ

Гуляева Ю.А., Панченко В.Н., Симонов М.Н., Симакова И.Л.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, г. Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, д. 5

В настоящее время научные исследования в области «зеленой химии» уверенно занимают важное место в каталитическом органическом синтезе. Одним из классических объектов исследования в области катализа является переработка карбоновых кислот растительного происхождения. Декарбоксилирование и этерификация жирных кислот, гидрирование и изомеризация ненасыщенных жирных кислот, каталитическое превращение гидроксикислот в гликоли – большое количество каталитических процессов превращения карбоксильных соединений в ценные химические соединения требуют разработки как новых процессов, так и более активных и селективных катализаторов. Кетонизация карбоновых кислот с последующим восстановлением образовавшегося кетона рассматривается в научной литературе как один из интересных альтернативных методов синтеза алканов – потенциальных компонентов транспортного топлива.

Цель работы заключается в изучении катализаторов реакции кетонизации валериановой кислоты ZrO_2 и $10\%CeO_2/ZrO_2$ физико-химическими методами (РФЭС, ЭСДО, ИКС) в атмосфере водорода, а также идентификации активных центров, форм адсорбции и интермедиатов. Исследование проводили в парофазном режиме температурах 298 и 423К, при атмосферном давлении водорода.

В результате исследования был установлен катионный состав поверхности катализаторов процесса кетонизации валериановой кислоты и показано восстановление данных оксидов в реакционной атмосфере. Кроме того для валериановой кислоты были предложены четыре формы адсорбции (Рис. 1), хелатные (I) и мостиковые (II) бидентатные, а также моно- (III) и бимолекулярно (IV) адсорбированные монодентатные валераты.

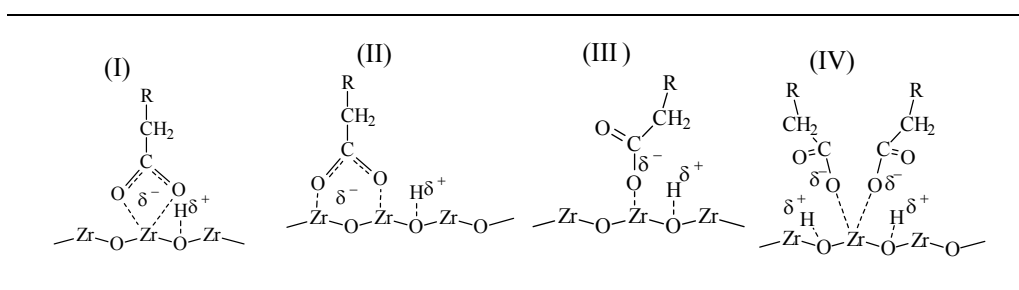


Рис. 1. Схема взаимодействия валериановой кислоты с катионными центрами катализатора ZrO_2 .

Авторы выражают благодарность к.х.н. Просвириной И.П. и к.х.н. Демидову Д.В. за исследование катализаторов методом РФЭС.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 14-03-31571 мол_а.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА АКТИВНОСТЬ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ БИОНЕФТИ

Рехтина Маргарита Александровна

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
проспект Академика Лаврентьева 5, г. Новосибирск, 630090;
Новосибирский государственный университет
ул. Пирогова, 2, г. Новосибирск, 630090

В настоящее время в связи с постоянным увеличением энергозатрат человечества и ограниченностью ископаемых источников энергии, таких как уголь, нефть и природный газ, стала очевидной проблема поиска альтернативных источников энергии.

Одним из таких источников является растительная биомасса. Среди видов переработки данного сырья стоит отдельно выделить быстрый пиролиз биомассы, который позволяет получать высокие выходы жидкого продукта, называемого бионефтью [1]. Бионефть обладает более высокой волюметрической энергетической плотностью, чем исходная биомасса. Важным положительным свойством данного продукта является удобство переработки с применением каталитических технологий. Но бионефть обладает и рядом недостатков, к которым можно отнести высокую кислотность, повышенную вязкость, термическую и химическую нестабильность [2]. В связи с этим бионефть перед использованием в качестве топлива необходимо подвергать предварительной переработке. Наиболее перспективным видом обработки бионефти является каталитическое гидрооблагораживание, заключающееся в удалении кислорода и повышении содержания водорода в составе пиролизной жидкости [3]. Полученные таким путем углеводороды могут быть использованы в процессах дальнейшей переработки совместно с традиционными нефтепродуктами.

Ранее для процесса каталитического гидрооблагораживания были предложены сульфидированные катализаторы на основе переходных металлов, а также катализаторы на основе благородных металлов [3]. Первый тип катализаторов дезактивируется в ходе целевого процесса, при этом в пиролизной жидкости отсутствует источник серы для их регенерации, а второй тип катализаторов имеет высокую стоимость, что делает его использование нерентабельным в промышленных масштабах в гидрооблагораживании такого сырья, как бионефть.

В ходе дальнейших исследований в гидрообработке модельных соединений и реальной бионефти были изучены несulfидированные катализаторы на основе переходных металлов (Ni, Co, Mo, Fe и др.), активные в целевом процессе и лишенные недостатков вышеописанных типов катализаторов. Среди данных систем большой интерес представляют нанесенные Ni-Cu системы, имеющие пониженную метанирующую способность, коксуемость, а также более низкую температуру восстановления по сравнению с Ni системами без добавки Cu [4,5]. Ранее коллективом авторов [6] для процессов гидрооблагораживания бионефти был предложен новый тип катализаторов с высоким содержанием Ni и добавкой Cu, полученных золь-гель методом. Однако, несмотря на высокую активность данных Ni-Cu систем в целевых процессах, были обнаружены их недостатки, такие как выщелачивание активного компонента в условиях кислой реакционной среды, коксуемость, низкая механическая прочность. В связи с этим было предложено модифицировать данные системы добавками Mo и P [7]. Исследование модифицированных таким образом систем показало, что происходит существенное увеличение коррозионной стойкости катализатора, его механической прочности и повышение стабильности к коксообразованию, кроме того снижается выход нецелевых газообразных продуктов реакции (CH₄). Однако стоит отметить, что вопрос выбора оптимального содержания добавок P и Mo в составе катализатора решен не был.

В настоящей работе был изучен ряд Ni-Cu катализаторов, приготовленных золь-гель методом с последующей модификацией Mo-содержащим агентом. Таким образом, была приготовлена серия Ni-Cu катализаторов с различным содержанием добавки Mo (с массовыми соотношениями Mo/(Mo+Ni) = 0,01; 0,05; 0,1; 0,17), и была исследована их активность в реакции гидродеоксигенации гваякола как модельного соединения бионефти. Реакция проводилась в замкнутом реакторе периодического действия при 320 °С и начальном давлении водорода 17 МПа. Коррозионная стойкость катализатора исследовалась при обработке кипящей ледяной уксусной кислотой в течение 2 ч. Образцы катализаторов были также исследованы рядом физико-химических методов (ТПВ, РФА, РФЭС, хемосорбция СО, ТГА). Было показано, что модифицирование катализаторов приводит к изменению селективности образования целевых ароматических и алифатических продуктов деоксигенации. Согласно исследованию катализаторов физико-химическими методами РФА, ТПВ, РФЭС это может быть обусловлено изменением природы активного компонента Ni за счет образования твердых растворов Ni_xCu_yMo_z. Исследование коррозионной стойкости катализаторов путем обработки уксусной кислотой показало, что среди выбранной серии катализаторов образец с массовым соотношением Mo/(Mo+Ni) = 0,1 является оптимальным по составу. На последующих этапах работы планируется оптимизация содержания добавки P на выбранном Mo-содержащем катализаторе.

Литература

1. A.V. Bridgwater, Thermal Science 2004, 8(2), 21.
2. Q. Zhang, J. Chang, T. Wang, Y. Xu, Energy Convers. Manag 2007, 48, 87.
3. P.M. Mortensen, J.D. Grunwaldt, P.A. Jensen, K.G. Knudsen, A.D. Jensen, Appl.Catal. A 2011,407,1.
4. V.A. Yakovlev, S.A. Khromova, O.V. Sherstyuk, V.O. Dundich, D.Y. Ermakov, V.M. Novopashina, M.Y. Lebedev, O. Bulavchenko, V.N. Parmon, Catal. Today 2009, 144, 362.
5. A.R. Ardiyanti, S.A. Khromova, R.H.Venderbosch, V.A.Yakovlev, H.J. Heeres, Appl. Catal. B: Env. 2012, 117–118,105
6. M.V. Bykova, D.Yu. Ermakov, V.V. Kaichev, O.A. Bulavchenko, A.A. Saraev, M.Yu. Lebedev, V.A. Yakovlev, Appl. Catal. B: Env. 2012, 113-114, 296.
7. M.V. Bykova, D.Yu. Ermakov, S.A. Khromova, A.A. Smirnov, M.Yu. Lebedev, V.A. Yakovlev Catal. Today 2013, 220-222, 21.

Химическая технология

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ СМЕСИТЕЛЬНОГО УСТРОЙСТВА УСТАНОВКИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ

Беккер А.В., Ивашкина Е.Н., Хлебникова Е.С.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: iodidag@gmail.com

Среди многочисленных процессов нефтехимического синтеза производство этилбензола занимает одно из ведущих мест. Этилбензол широко используется в нефтехимической промышленности в качестве промежуточного продукта при получении стирола, сырья для производства полистирола, АБС-пластиков и синтетических каучуков. В настоящее время мощность мирового производства этилбензола достигает 45 млн тонн в год [1].

Основной актуальной проблемой, возникающей при эксплуатации установок получения этилбензола, использующих в качестве катализатора хлорид алюминия, является образование большого количества загрязненных катионами алюминия сточных вод. Концентрация катионов алюминия в сточных водах достигает 5–15 г/дм³ при норме 0,4 мг/дм³. Решение проблемы снижения концентрации катионов алюминия в сточных водах возможно осуществить путем реконструкции оборудования с целью интенсификации процесса смешения, которое приведет в свою очередь к более эффективному протеканию реакции алкилирования и снижению расхода катализаторного комплекса [2].

Определить оптимальную конструкцию оборудования для интенсификации процесса смешения можно осуществить с помощью компьютерных программ, позволяющих осуществлять моделирование процесса движения жидкостей и газов.

На основании геометрических размеров смесительной камеры, физико-химических свойств сырьевых потоков был произведен расчет в программе FlowVision, результатом которого являются цветовые схемы, представленные на рисунках 1 и 2, по которым сделаны выводы об оптимальном варианте ввода реагентов в смесительную камеру перед реактором алкилирования.

Как видно из результатов проведенных гидродинамических расчетов, в исследуемом смесителе предпочтительнее будет организовать ввод катализатора в первый патрубок, бензола – во второй.

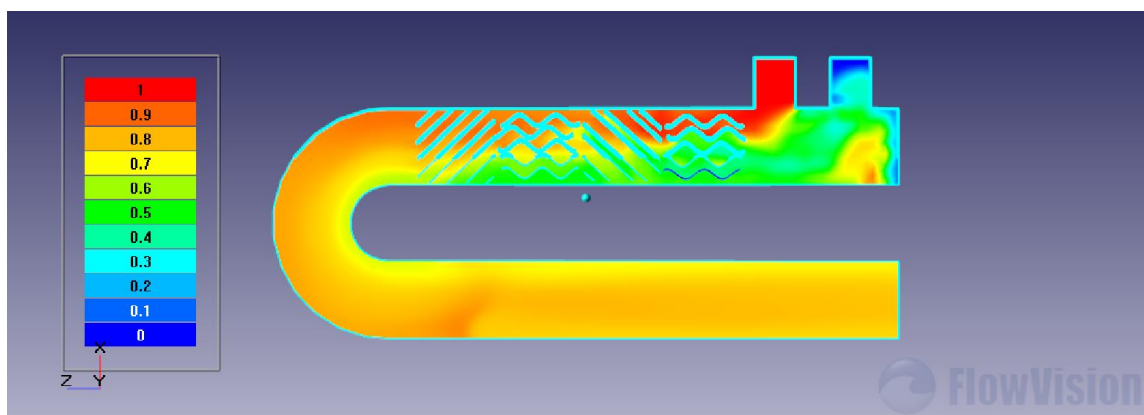


Рис. 1. Мольная доля бензола в продольном сечении устройства.

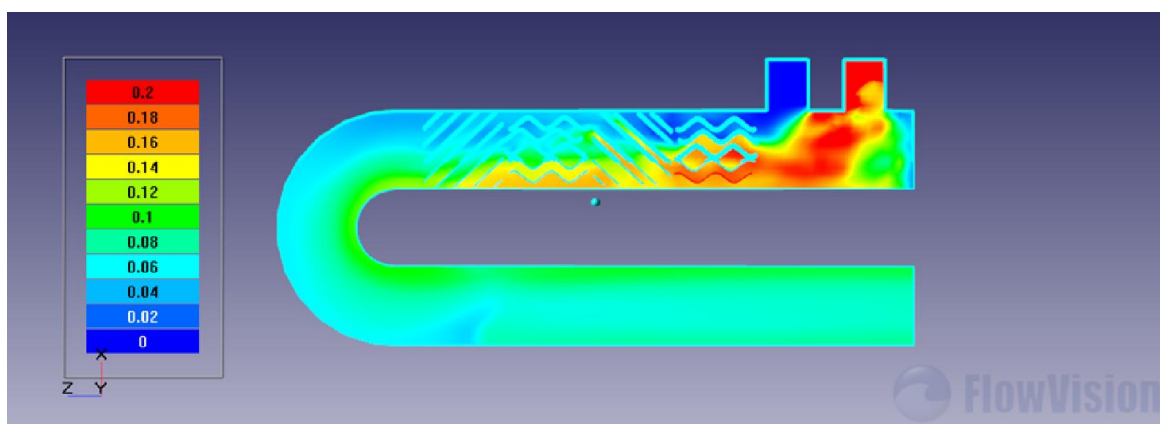


Рис.2 . Мольная доля катализатора в продольном сечении устройства.

Обоснованием данного выбора является более равномерное распределение реагентов по сечению смесителя, мольная доля катализатора 0.1-0.15 (при другом варианте 0.06-0.08). Такой результат обуславливается физическими свойствами жидкостей, а также массовыми расходами реагентов.

Таким образом, проведенный расчет позволит выработать рекомендации по интенсификации процесса смешения путем определения оптимальной конструкции смесительного устройства промышленной установки получения этилбензола.

Литература

1. Производство и рынок этилбензола в России // Евразийский химический рынок. 2011. - Т. 76, № 1. URL: www.chemmarket.info (дата обращения: 26.01.2014).
2. Долганова И. О. , Белинская Н. С. , Ивашкина Е. Н. , Мартемьянова Е. Ю. , Ткачев В. В. Повышение эффективности технологии получения этилбензола с использованием метода математического моделирования // Фундаментальные исследования. - 2013 - №. 8-3. - С. 595-600

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ НА АКТИВНОСТЬ Pt-КАТАЛИЗАТОРОВ НА Zr-МОНТМОРИЛЛОНИТЕ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ n-ГЕКСАНА

Жумадуллаев Д. А., Г.В. Акулова, НА. Закарина.

АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского»
г. Алматы, ул Кунаева, 142, Казахстан, dauletmmm@mail.ru

Модифицированные природные глины широко используются как кислотные катализаторы в реакциях превращения углеводородов. [1-3]. Для процессов изомеризации углеводородов нефти решающее значение приобретает соотношение кислотной и гидродегидрирующей активностью катализатора. В представленной работе изучены кислотные и каталитические свойства Pt-катализаторов нанесенных на столбчатый Zr-монтмориллонит (ММ) в Na- и Ca-формах, с различным содержанием Pt и Zr в реакции изомеризации n-гексана.

Методом термопрограммированной десорбции аммиака определены кислотные центры исходного, активированного и пилларированных цирконием образцов монтмориллонита в Na- и Ca-формах, а также Pt/ZrNaНММ и Pt/ZrCaНММ, при варьировании содержания Zr и Pt (табл. 1).

Показано, что общая кислотность исходного NaММ не превышает 50,2 мкмоль NH₃/г с преимущественным содержанием слабых (66.7%) и средних к.ц. (25.3%).

Кислотная обработка приводит к смещению максимума термодесорбционного пика в высокотемпературную область. Суммарная кислотность возрастает до 224,5 мкмоль NH₃/г, количество сильных кислотных центров достигает 39,9% против 8,0% у неактивированного образца. Пилларирование Zr и введение Pt приводит к возникновению смешанных оксидных контактов с суммарной кислотностью 298.3-314.3 мкмоль NH₃/г и содержанием сильных к.ц. 29.1-36,3% в зависимости от концентрации пилларирующего агента (табл. 1). Введение Zr и Pt в NaНММ приводит к росту количества слабо- и среднесвязанных к.ц. и значительному уменьшению прочносвязанных к.ц. Аналогичная закономерность наблюдается и при пилларировании Zr и введении Pt в CaНММ. Рост количеств слабо- и среднесвязанных к.ц. при введении Zr и Pt усиливается для CaНММ по сравнению с NaНММ.

Снижение концентрации Pt с 0,1 мас.% до 0,05 мас. % приводит к нивелированию влияния содержания Zr и природы обменного катиона (Ca- или Na-формы НММ) и способствует формированию катализаторов с близким спектром активных кислотных центров (табл. 1).

Таблица 1 - Кислотные характеристики пилларированного Zr NaНММ и CaНММ.

Образец	Содержание к.ц.	Кислотные центры			
		Слабые <200 ⁰ С	Средние 200-300 ⁰ С	Сильные >300 ⁰ С	Общая кислотность
NaММ	%	66,7	25,3	8,0	100
	мкмоль NH ₃ /г	33,5	12,7	4,0	50,2
NaНММ	%	32,4	27,7	39,9	100
	мкмоль NH ₃ /г	72,9	62,1	89,5	224,5
0.1%Pt/Zr(2.5) NaНММ	%	43.6	24.3	32.2	100
	мкмоль NH ₃ /г	136.3	75.80	100.5	312.6
0.1%Pt/Zr(5.0) NaНММ	%	42.3	28.1	29.6	100
	мкмоль NH ₃ /г	127.9	85	89.2	302.1
0.05%Pt/Zr(5.0) NaНММ	%	42.8	21.8	35.4	100
	мкмоль NH ₃ /г	130.0	66.3	107.8	304.1
CaММ	%	52.5	47.5	0	100
	мкмоль NH ₃ /г	7.94	7.18	0	15.12
CaНММ	%	14,5	16,6	68,9	100
	мкмоль NH ₃ /г	24,7	28,2	118,8	171,7
0.1%Pt/Zr(2.5) CaНММ	%	45.1	25.9	29.0	100
	мкмоль NH ₃ /г	134.4	77.1	86.8	298.3
0.1%Pt/Zr(5.0) CaНММ	%	46.2	25.0	28.8	100
	мкмоль NH ₃ /г	142.7	77.5	89.0	309.2
0.05%Pt/Zr(2.5) CaНММ	%	42.4	21.3	36.3	100
	мкмоль NH ₃ /г	133.2	66.8	114.3	314.3

Показано, что снижение концентрации Pt с 0,35 до 0,05мас.% приводит к росту общей кислотности (с 102,2 до 314,3мкмольNH₃/г), суммы средних и сильных к.ц.

Полученные катализаторы были исследованы в процессе изомеризации н-гексана (рис. 1). С уменьшением содержания Pt наблюдается рост выхода C₆-изомеров (с 42,3 до 48,1%) и селективности по C₄₊-изомерам (с 97.9 до 99,5%). Обнаружено, что с уменьшением количества Pt конверсия н-гексана и количество диразветвленных C₆-изомеров проходит через максимум для 0,1%Pt-катализатора.

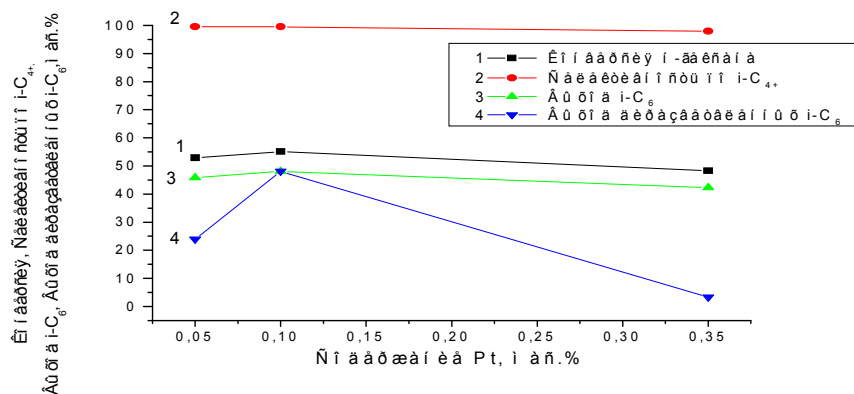


Рис. 1. Влияние содержания Pt на изомеризующую активность Zr(2.5)CaHMM-катализатора: 1 -конверсия н-гексана; 2 -селективность по C₄₊-изомерам, 3 -выход C₆-изомеров, 4 -выход диразветвленных C₆-изомеров

Найдена корреляция изомеризующей активности изученных Pt-катализаторов с общим количеством к.ц. и суммой средних и сильных к.ц.

Литература

1. R. Mokaya, W. Jones Pillared clays and pillared acid-activated clays: a comparative study of physical, acidic and catalytic properties, J. of Catal., 1995, 153, №1, 76-85.
2. A Gil., S.A Korili., M.A. Vicente Catal. Rev. Sci. Eng., 2008, 50, 153-221.
3. Н.А Закарина., М.М. Малимбаева, Г.В. Акулова Изомеризация н-гексана на Pt-катализаторах, нанесенных на столбчатый Al-Zr-монтмориллонит, Доклады НАН РК., 2009, 1, 12-16.
4. R. Issaadi, F. Garin, Ch.E Chitour., G.Maire, Appl. Catalysis A: General., 2001, 207, 323-332
5. H. Ming-Yuan, L. Zhonghui, M. Enze Acidic and hydrocarbon catalytic properties of pillared clays, Catal. Today, 1988, 1.2, №2-3, 321-339.

МОНИТОРИНГ И ОПТИМИЗАЦИЯ РАБОТЫ УСТАНОВОК И РЕФОРМИНГА ЛГ-35-8/300Б ООО «КИНЕФ»

Смолянова Ю.А., Иванчина Э.Д., Чеканцев Н.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
г. Томск, пр. Ленина, 30, E-mail: murphy_1@mail.ru

Основной задачей проведения мониторинга каталитического реформинга является расчет текущей активности катализатора. Именно этот показатель определяет действующий технологический режим и продолжительность работы установки в текущем сырьевом цикле. Исходя из этого, в первую очередь, необходимо произвести расчет таких показателей как уровень текущей активности катализатора и коксообразование [1,2].

Комплекс каталитического реформинга ЛГ-35-8/300Б предназначен для производства индивидуальных бензола и толуола. Установка оснащена блоками жидкостной экстракции ароматики из реформата и четкой ректификации ароматики. Сырьем комплекса являются прямгонные фракции 62-85 и 62-105(110)°C и, при их недостатке, - доксилольная фракция с установки производства суммарных ксилолов. Продукция комплекса – индивидуальные бензол и толуол высокой чистоты (часть толуола как высокооктанового

компонента может направляться на станцию компаундирования автобензинов), сырье суммарные ксилолы, направляемые на установку получения орто- и пара-ксилолов.



Рис. 1. Мониторинг выхода ароматических углеводородов.

На рисунке 1 приведены результаты мониторинга выхода целевого продукта - ароматических углеводородов. Как можно видеть выход ароматических углеводородов изменяется в небольших пределах 0,3 % мас. Это говорит об эффективности проведения процесса, постоянстве сырья и технологических параметров. Качество проведения процесса так же подтверждается количеством накопленного кокса, рисунок 2.



Рис. 2. Динамика коксообразования

При переработке 270 тыс. тонн сырья было накоплено около 3 % мас. кокса. Такое количество кокса говорит о том что процесс проводится в условиях близким к оптимальным.

Литература

1. Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Костенко А.В., Чеканцев Н.В., Гынгазова М.С. Учет реакционной способности углеводородов и потенциала катализатора в инновационных технологиях мониторинга промышленных процессов риформинга и изомеризации бензинов, Нефтепереработка и нефтехимия. – 2008. - №9. – с 10-16

2. Мелехин В.В., Чеканцев Н.В., Шарова Е.С., Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Машкина Е.Н. Мониторинг промышленной установки Л-35-11-450К Комсомольского НПЗ с использованием системы контроля работы катализатора, Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. - №12. – с 16-19

МОНИТОРИНГ РЕЖИМОВ РАБОТЫ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ РЕФОРМИНГЕ АРОМАТИЧЕСКОГО КОМПОНЕНТА АВТОМОБИЛЬНОГО БЕНЗИНА, АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА. ПРИ ЭТОМ, ЯВЛЯЯСЬ ОСНОВНЫМ ИСТОЧНИКОМ ВЫСОКООКТАНОВЫХ ПРОДУКТОВ, ДАННЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ПРОЦЕСС СПОСОБСТВУЕТ ОТКАЗУ ОТ ЭТИЛИРОВАННОГО БЕНЗИНА. ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО РЕФОРМИНГА БЕНЗИНОВ ИГРАЕТ ТАКЖЕ ВАЖНУЮ РОЛЬ В УДОВЛЕТВОРЕНИИ ПОТРЕБНОСТИ НПЗ В ВОДОРОДЕ И ОБЕСПЕЧЕНИИ НОВЫХ ТРЕБОВАНИЙ К ТЕХНИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ ТОВАРНЫХ БЕНЗИНОВ.

Якупова И.В., Шарова Е.С., Иванчина Э.Д.

г. Томск, пр. Ленина, 30

Каталитический реформинг бензинов является в настоящее время одним из важнейших процессов нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, занимающий в нашей стране ведущее место в производстве высокооктанового компонента автомобильного бензина, ароматических углеводородов и водородсодержащего газа. При этом, являясь основным источником высокооктановых продуктов, данный промышленный процесс способствует отказу от этилированного бензина. Процесс каталитического реформинга бензинов играет также важную роль в удовлетворении потребности НПЗ в водороде и обеспечении новых требований к техническим характеристикам товарных бензинов.

Повышение эффективности эксплуатации этого процесса влечет за собой снижение себестоимости продукции, выпускаемой на промышленных установках. В зависимости от условий технологического процесса – температуры, давления, характера регенерации, а также специфики технологии – непрерывной, полунепрерывной, периодической и т. д.

Практика показывает, что максимальная эффективность промышленного процесса реформинга может быть достигнута при рациональном и эффективном использовании катализатора. Для этого необходимо исследовать и рассчитать, насколько эффективно он используется на том или ином нефтеперерабатывающем заводе. Решение этой многофакторной научно-прикладной задачи может быть выполнено только с применением метода математического моделирования. Реализация этого наукоемкого метода определила объективность постановки и актуальность выполнения настоящей работы.

Цель работы заключается в определении эффективности эксплуатации катализатора на Ачинском НПЗ с помощью метода математического моделирования.

Для реализации поставленной цели была использована компьютерная моделирующая система «Контроль работы катализатора», разработанная на кафедре химической технологии топлива и химической кибернетики ТПУ. Программа основана на нестационарной кинетической модели процесса каталитического реформинга, учитывающей как физико-химические основы превращения углеводородов на поверхности Pt – Re катализаторов, так и изменение состава перерабатываемого сырья, загрузки установки сырьем. Такой подход к моделированию процесса каталитического реформинга позволяет учесть практически все факторы, влияющие на дезактивацию катализатора в нестационарных условиях его работы.

При оценке эффективности катализатора были рассчитаны текущая и оптимальная активности катализатора в течение пятого межрегенерационного цикла его эксплуатации (с 20.06.2012 по 01.05.2013гг.) с использованием программы «Контроль работы катализатора». Результаты мониторинга приведены на рисунке 1, где показано, что значение текущей активности в течение сырьевого цикла составляет 0,8-0,85 отн. ед. Однако явно наблюдается ее отклонение от оптимальной, которое в сумме составляет 2,5

отн. ед. Отклонение от оптимального режима сказывается на таких показателях работы катализатора, как скорость коксонакопления и выход целевого продукта. Например, суммарное количество кокса на катализаторе на 34,92 % вес. выше суммарного количества, которое наблюдалось бы при работе на оптимальной активности. Этот вывод также подтверждается результатами расчета выхода катализата.

Кроме этого компьютерная моделирующая система «Контроль работы катализатора» также позволяет учитывать реакционную способность индивидуальных компонентов. Это дает возможность адекватно оценивать работу промышленной установки риформинга. Скачкообразные изменения активности (рис. 1) подтверждают изменение состава перерабатываемого сырья в рабочем сырьевом цикле (уменьшение содержания ароматических углеводородов с 60,96 до 68,88).

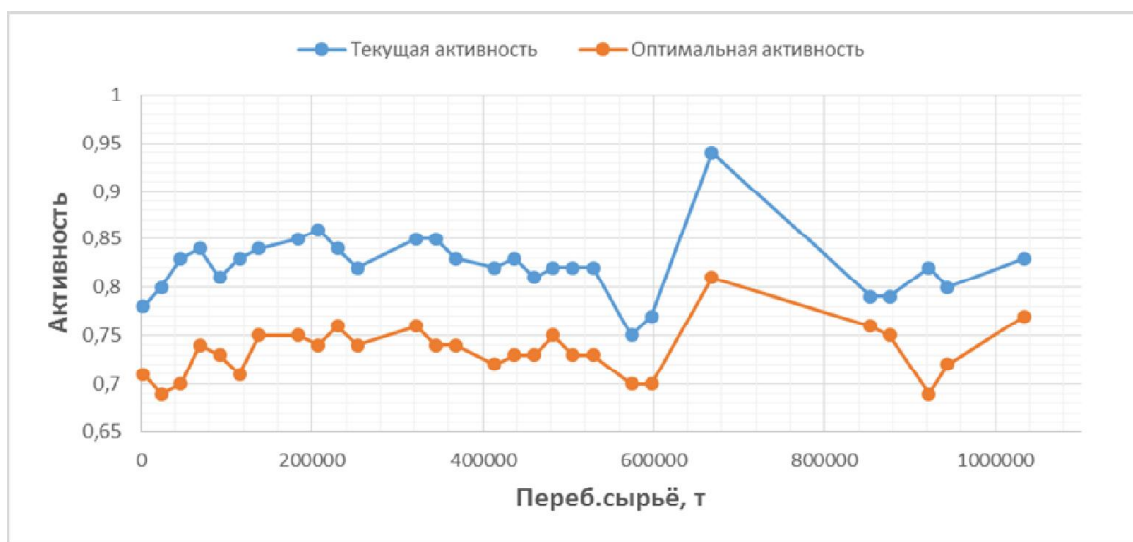


Рис. 1. Сравнение текущей и оптимальной активности катализатора

Таким образом, выполнены расчеты текущей и оптимальной работы катализатора, оценена степень влияния состава сырья, исследовано влияние технологических режимов, что позволяет сделать следующие выводы:

1. Установка работает в режиме относительно близком к оптимальному. Отклонение текущей активности от оптимальной может быть связано с закоксовыванием и старением катализатора.
2. Суммарное количество кокса на катализаторе при текущей активности на 34,92 %вес. выше оптимального значения.

Заочное участие

Углеродные и неорганические материалы

УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

Абрамов О. Н., Стороженко П. А., Сидоров Д. В., Апухтина Т.Л., Храмова В.А

ГНЦ РФ «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементов органических соединений»
Россия, г. Москва, Шоссе Энтузиастов, в. 38

В настоящее время углеродное волокно получают при термической обработке органических волокон самого различного состава. Но наиболее пригодными для производства углеродных волокон по совокупности технологических и экономических параметров являются пековые, полиакрилонитрильные и гидратцеллюлозные волокна. Пековые волокна в свою очередь получают из нефтяного и каменноугольного сырья. Преимуществом получения углеродного волокна на основе нефтяного сырья является самая низкая цена прекурсоров, отсутствие примесей серы и ионов металлов в сырье, а также высокое содержание углерода в пеке и высокий выход углеродного волокна.

В ГНЦ РФ ФГУП «ГНИИХТЭОС» проведены исследования по разработке изотропного и анизотропного волокнообразующего нефтяного пека на основе тяжелой смолы пиролиза нефти, пригодного для получения углеродного волокна. В инертной среде и в вакууме проведена термообработка тяжелой смолы пиролиза и получены изотропные и мезофазные нефтяные пеки с высокой волокнообразующей способностью. Проведен целый ряд исследований для анализа структуры и свойств синтезированных пеков: определены характеристические температуры размягчения, нитеобразования и плавления пеков; проведены термогравиметрические анализы в инертной и воздушной среде; определено молекулярно-массовое распределение и исследован элементный состав волокнообразующих пеков; для определения наличия кислорода в структуре пека и соотношения алифатических и ароматических соединений использован метод ИК-спектроскопии; также для определения степени конденсации ароматической части пеков, методом растворения в органических растворителях выполнен анализ группового состава.

На капиллярном вискозиметре SR20 фирмы «CEAST» определены реологические характеристики изотропных пеков. Выявлено, что пеки являются псевдопластическими жидкостями и обладают высокой волокнообразующей способностью. Методом расплавного формования из волокнообразующих пеков изотропной структуры сформовано непрерывное пековое волокно.

Для перевода пекового волокна в неплавкое состояние и увеличения прочности волокно было подвергнуто термическому окислению в воздушной среде. Процесс проводился таким образом, чтобы с одной стороны полностью перевести волокно в неплавкое состояние, с другой - не допустить переокисления пекового волокна, что может неблагоприятно сказаться на качестве готового углеродного волокна.

Далее была проведена высокотемпературная обработка окисленного пекового волокна, и в результате получено углеродное волокно изотропной структуры с приемлемыми свойствами: диаметр – 30-80 мкм, прочность – 300-900 МПа, модуль упругости – 20-70 ГПа, термоокислительная стойкость – до 530 °С.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ РЕЗИН С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Аврейцевич Н.В.¹, Стрижак Е.А.¹, Раздьяконова Г.И.^{1,2}, Малютин В.И.³

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Омский государственный технический университет"
644050, Омск, пр. Мира, 11

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54

³Федеральное государственное унитарное предприятие "Научно-производственное предприятие "Прогресс", 644018, г. Омск, ул. 5-я Кордная, 4

Резина представляет собой сложную многокомпонентную систему, состоящую из полимерной основы и химических добавок, называемых ингредиентами. Варьирование вещественным составом и массовыми долями ингредиентов позволяет получить тысячи рецептов, из которых особенно ценными являются те, которые придают полезные функциональные свойства, например, электропроводность, виброустойчивость, бактерицидные, акустические и др. Так, для шинных протекторных резин важными являются не только износостойкость, но и эластичность, которая отвечает за адгезию с мокрым и обледенелым покрытием и низкое теплообразование [1].

При изготовлении функциональных резин перспективно использование новых углеродных наноматериалов, сочетающих разные формы углерода в одной частице [2]. Ожидается проявление низкого гистерезиса и высокой прочности, что особенно важно для резин, эксплуатируемых в условиях интенсивных вибраций. Изучение физико-механических свойств вулканизатов с новыми углеродными наполнителями является актуальным для развития новой техники, где требуется защита от шума и вибраций.

Целью данной работы являлось определение влияния нового углеродного наполнителя на физико-механические показатели вулканизатов и сравнение модуля упругости E' и истинной прочности σ_r резин при разных температурах. Углеродный материал получен на лабораторной установке в ИППУ СО РАН путём синтеза углеродных волокон на поверхности частиц технического углерода. Образцы различались удельной поверхностью. Объектами данного исследования служили образцы резин на основе синтетического каучука СКМС-30 АРК, наполненные новым углеродным наполнителем в дозировке 45 мас.ч. на 100 мас.ч. каучука. Физико-механические свойства резин определяли с помощью динамического механического анализатора DMA 242D фирмы NETZSCH (Германия). Измерения проводили в режиме «деформация-растяжение», в диапазоне температур от минус 125 °С до 65 °С при частоте 1 Гц. Свойства резин определяли стандартным методом [3]. Относительное удлинение при разрыве характеризует их эластичность, а условная прочность при растяжении - модуль упругости. Твердость резин по Шору в усл. ед от 0 до 100 (предельно мягкая и жёсткая резины) зависит от модуля упругости и вязкоэластичных свойств. Истинную прочность резин вычисляли по формуле

$$\sigma_r = f_p \left(\frac{\varepsilon_p}{100} - 1 \right),$$

где f_p - условная прочность при растяжении, МПа;

ε_p - относительное удлинение при разрыве, %.

Физико-механические свойства резин приведены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства опытных резин.

Образцы	Свойства опытных резин			
	f_p , МПа	ϵ_p , %	Твердость по Шору, (Т), усл.ед.	Истинная прочность σ_p , МПа
1	9,45	920	42	96,4
2	9,24	860	42	88,7
3	6,05	840	46	56,8
4	3,22	860	36	30,9

Кривые зависимости динамического модуля упругости E' и тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ опытных резин от температуры при частоте 1 Гц имеют подобный вид (рис.1).

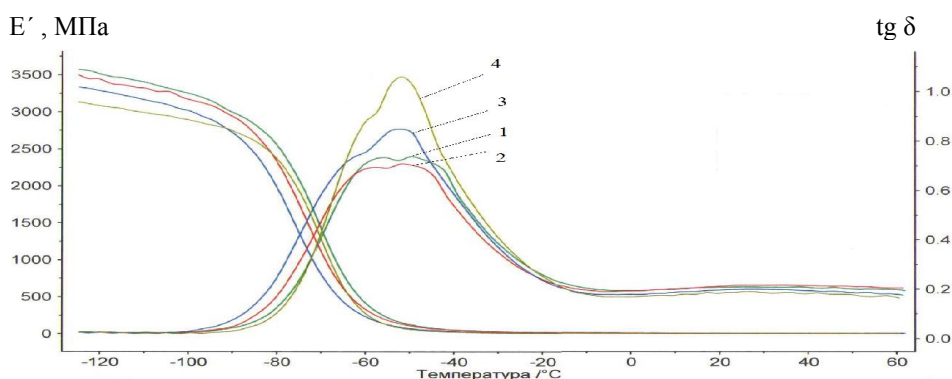


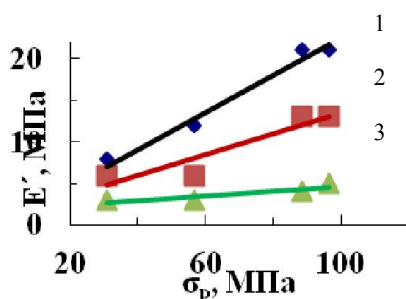
Рис. 1. Влияние новых наполнителей на температурную зависимость динамического модуля упругости и тангенса угла потерь $\text{tg } \delta$ испытываемых резин (1-4).

Из кривых рис.1 находили характеристические значения $\text{tg } \delta$ и E' (таблица 2).

Таблица 2. Параметры механических свойств резин в динамических условиях испытаний

Температура, °C	-20		0		60	
	$\text{tg } \delta$	E' , МПа	$\text{tg } \delta$	E' , МПа	$\text{tg } \delta$	E' , МПа
№ образца						
1	0,258	21	0,194	13	0,198	5
2	0,240	21	0,192	13	0,205	4
3	0,235	12	0,178	8	0,178	3
4	0,253	8	0,168	6	0,166	3

При сравнении модуля упругости E' при разных температурах и истинной прочности σ_p резин, измеренной при н.у. [3], выявлена их прямолинейная взаимосвязь (рис.2), что позволяет с высокой надёжностью прогнозировать прочностные свойства резин в широком интервале температур при их эксплуатации.



По прогнозу [1] образцы резин 4 и 3 могут быть использованы для создания амортизирующих материалов, так как у них самые низкие потери тепла, образцы резин 1 и 2 будут иметь высокий уровень адгезии с мокрой дорогой, а сцепление с наледью - резина 3.

Рис. 2. Взаимосвязь динамического модуля упругости E' при температурах минус 20 °C (1), 0 °C(2) и 60 °C (3) и истинной прочности σ_p резин.

Литература

1. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин. Научное издание / М.: Типография «ВКП НПО Машиностроение», 2008. – 383 с.
2. Lin J.-H.// Carbon Black Asia-Pasific Conf. 13-16 november 2013.
3. ГОСТ 270-75 Резина. Метод определения упругопрочностных свойств при растяжении.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И АТТЕСТАЦИЯ НЕИЗОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА, ДОПИРОВАННЫХ ПЕРХОДНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ: МАРГАНЦЕМ И ЖЕЛЕЗОМ

Аришина К.В.

Уральский Федеральный университет и м.Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

Работа посвящена исследованию возможности получения, установлению специфики структуры, и свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, замещенного марганцем и железом. Матричное соединение $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ содержит в своей структуре уникальные для твердых оксидов колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси y , и окруженные кислород-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута (фрагмент структуры приведен на рис.1 в проекции на плоскость (xoz), видны сечения колонок и полиэдры MoO_4). $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, переходя при 310°C в устойчивую моноклинную модификацию и проявляет себя как перспективный одномерный кислород-ионный проводник: перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок. Замещение в $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ висмута возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута. Таким образом, формулы твердых растворов замещения выглядят как $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34\pm\delta}$, где Me – допант.

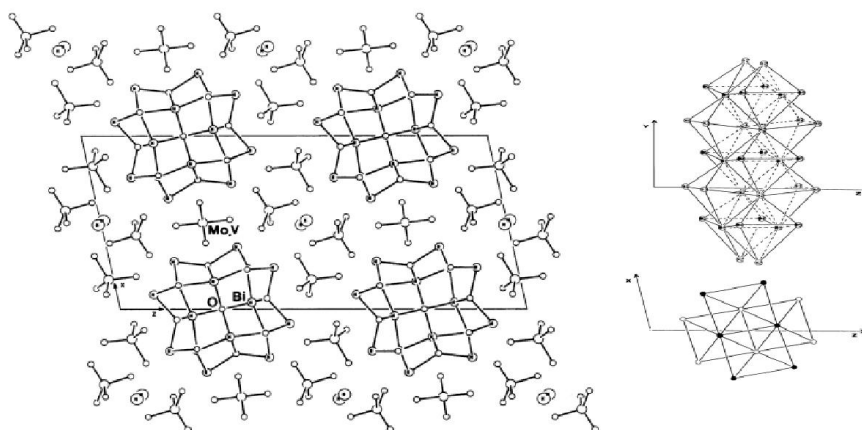


Рис. 1 Вид кристаллической структуры образцов керамики:



В данной работе были исследованы возможности замещения $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ марганцем и железом. Обнаружено, что замещение успешно в случае допирования позиций изолированных ионов висмута марганцем, а в случае замещения в подрешетке молибдена железом. Таким образом, общие формулы исследуемых твердых растворов можно выразить как: $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$, где $\text{Me}=\text{Mn}$, $x \leq 0,5$; $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Me}_x\text{O}_{34\pm\delta}$, где $\text{Me} = \text{Fe}$, $x \leq 0,35$ и $\text{Bi}_{13-x}\text{Mn}_x\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$, где $x \leq 0,3$; $y \leq 0,3$

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии, фазовый состав контролировался посредством РФА. Определены области гомогенности и существования структурных модификаций. В общем показано увеличение симметрии до

моноклинной с возрастанием концентрации допанта. Рассчитаны параметры элементарной ячейки. Проведенный химический анализ показал соответствие состава синтезированных порошков номинальному составу. Методом сканирующей электронной микроскопии изучена керамика полученных молибдатов висмута, определена низкая пористость, и высокая плотность образцов. Избранные образцы были аттестованы методом импедансной спектроскопии. Показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением.

Работа выполнена при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках программы развития УрФУ; грантов РФФИ № 12-03-00464, 12-03-31119

СТРУКТУРА КОЛЛАГЕНОВЫХ ПЛЕНОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫМ ГИДРОКСИАПАТИТОМ

Волоскова Е.В., Бердникова Л.К., Полубояров В.А.

Институт химии твердого тела и механохимии (ИХТМ)
630128 г. Новосибирск, ул.Кутателадзе, 18

В данной работе приводятся результаты исследований влияния нанодисперсного гидроксиапатита на надмолекулярную структуру пленок на основе коллагена молекулярной массы 360 кДа.

Коллагеновые пленки получали из 1,5%-ого раствора полимера молекулярной массы 360 кДа в 0,25 М уксусной кислоте методом полива на полиэтиленовую подложку. Толщина коллагеновых пленок составляла $18,5 \pm 2,5$ мкм.

В качестве модификатора использовали гидроксиапатит (ГАП) со средним размером частиц 20 нм в количестве 0,01-1%. Керамические частицы вводили в пленки на стадии получения рабочего раствора.

Структурные изменения, происходящие в коллагеновых пленках при их модифицировании, исследовали методом оптической микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. КР-спектры снимали на спектрометре BRUKER RFS 100/S (Германия).

При модифицировании пленок на основе коллагена нанодисперсным гидроксиапатитом наблюдали уменьшение размеров сферолитов (рис. 1, б) и образование зерновой структуры (размер зерен 5-4 мкм) при содержании модификатора 0,1-0,5% (рис. 1, в). При концентрации модификатора более 0,5% вновь наблюдается образование сферолитов (рис. 1, г), достигающих средних размеров 27 мкм.

Изменения размеров структурных единиц коллагеновых пленок при введении ГАП (рис. 1) может быть связана со следующим: при введении небольших количеств модификатора (0,01-0,5%), наноразмерные частицы равномерно распределяются в объеме раствора и при формировании пленки препятствуют образованию межмолекулярных связей в коллагене, что приводит к образованию более мелких структурных единиц (рис. 1, б). При большей концентрации модификатора (1-1,5%) образуются агрегаты керамических частиц ГАП и в результате макромолекулы оказываются не полностью покрытыми ими, что способствует возникновению межмолекулярного взаимодействия и увеличению структурных единиц в пленках (рис. 1, г).

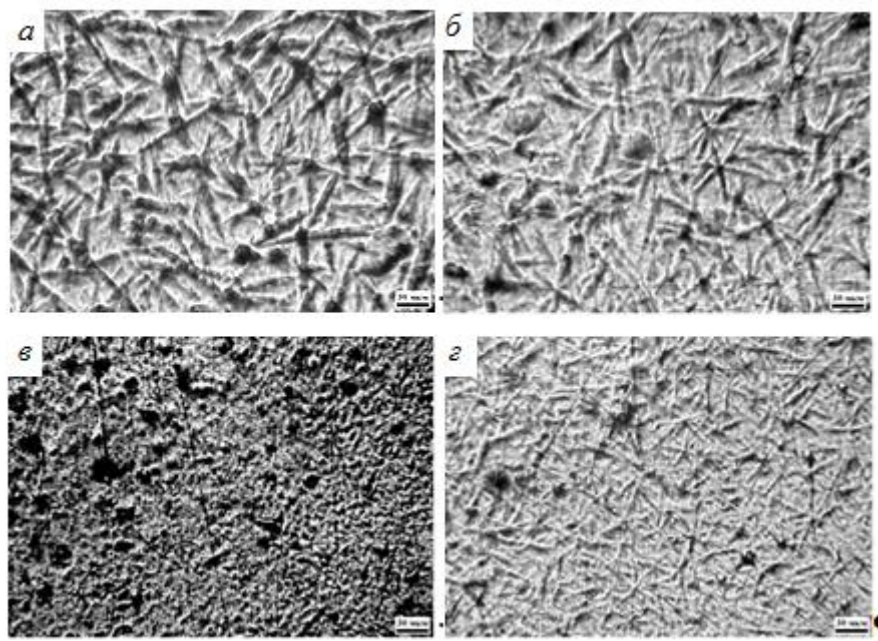


Рис. 1. Микрофотографии пленок на основе коллагена с молекулярной массой 360 кДа, модифицированных ГАП в количестве: а – 0; б – 0,01; в – 0,1; г – 1%

Уменьшение межмолекулярных взаимодействий между в коллагене при введении наноразмерных частиц ГАП, подтверждается данными КР-спектроскопии (рис. 2).

Поскольку в немодифицированной коллагеновой пленке организация макромолекул в ламели-фибриллы-кристаллиты-сферолиты происходит за счет их межмолекулярного взаимодействия [3], то образующееся большое количество водородных связей между группами на поверхности тропоколлагеновых частиц способствует увеличению длин связей, т.е. обеспечивает высокую интенсивность поглощения соответствующими связями (рис. 2, кривая 1), образованию крупных структурных единиц (рис. 1, а). При введении наноразмерного наполнителя в количестве 0,01%, его частицы равномерно распределяются в объеме раствора коллагена и при формированию пленки препятствуют образованию межмолекулярных связей в коллагене, что приводит к тому, что макромолекулы образуются сферолиты меньшего размера (рис. 1). Разрушение межмолекулярных связей, например $-C=O \dots H-N=$, приводит к уменьшению поляризуемости такой связи и, как следствие, уменьшению интенсивности рефлексов соответствующих связей (при 2941 см^{-1} ($C-H_v$), 1679 см^{-1} ($C=O_v$), 1460 см^{-1} ($N-H_\delta$), 1316 см^{-1} ($C-N_v$) и др.).

При содержании ГАП в количестве 0,1% наблюдается минимальная интенсивность поглощения излучения выше названными связями, наименьший размер структурных единиц в виде зерен (рис. 1, в). Это говорит о том, что при данном количестве модификатора, его частицы полностью покрывают поверхность макромолекул и изолируют их друг от друга.

При содержании ГАП в количестве 1% наблюдается увеличение интенсивности поглощения излучения, увеличение размера структурных единиц и повторное образование сферолитов (рис. 1, г). Это говорит о том, что при введении данного количества модификатора его частицы образуют агрегаты и не могут полностью изолировать макромолекулы друг от друга, что дает возможность макромолекулам снова образовывать межмолекулярные связи и крупные структурные агрегаты.

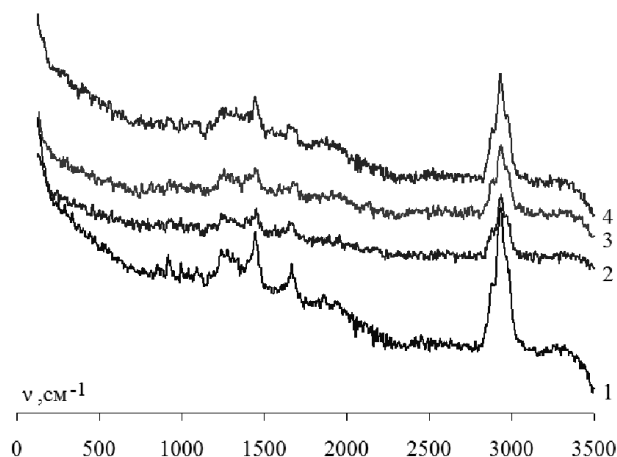


Рис. 2. КР-спектры пленок на основе коллагена молекулярной массой 360 кДа, модифицированных ГАП в количестве: 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,1; 4 – 1%

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$ ($x=0.3-0.5$, $y=0.1-0.5$)

Каймиева О.С., Морозова М.В., Буянова Е.С.

Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина,
 г. Екатеринбург, ул. Ленина, 51

Актуальной задачей современности является поиск новых материалов, которые будут обладать подходящими свойствами для использования их в качестве электродов и электролитов в электрохимических устройствах. Хороший электродный материал описывается в основном тремя параметрами: ионной проводимостью, электронной проводимостью и пористостью. Здесь можно выделить соединения с перовскитоподобной структурой. Манганит лантана (LSM) обладает смешанным типом проводимости и достаточной пористостью, поэтому наиболее лучшим образом подходит для рассмотрения в качестве электродного материала. Допирование LaMnO_3 висмутом может оказать положительный эффект на химическое взаимодействие пары электрод-висмутосодержащий электролит и обеспечить их большую совместимость.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию структуры и физико-химических свойств твердых растворов с общей формулой $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3\pm\delta}$, где $x=0.3-0.5$, $y=0.1-0.5$.

Образцы были получены двумя методами: твердофазным и синтезом через жидкие прекурсоры. В случае твердофазной реакции в интервале температур 600-1200°C с промежуточными перетираниями синтез носит многоступенчатый характер. Время выдерживания на каждой стадии 8 часов. При 1000-1200°C порошки были спрессованы и спечены в таблетки. Синтез через жидкие прекурсоры проводили с использованием цитратно-нитратного метода. Для этого брали оксиды и нитраты требуемых металлов, растворимые в азотной кислоте. К растворенной смеси компонентов добавляли лимонную кислоту в соотношении 2:1 (лимонная кислота:число металлических атомов). Полученный после синтеза прекурсор отжигали в закрытых тиглях в печи при температурах 800-1000°C. Аттестацию проводили с помощью РФА. Определено, что полученные образцы имеют ромбоэдрическую структуру (Пр. гр. R-3C) или состоят из смеси ромбоэдрической и орторомбической модификации (Пр. гр. Pbnm) при повышенном содержании допантов.

Рассчитаны параметры элементарной ячейки, рентгенографическая плотность. Построены их концентрационные зависимости.

Высокотемпературный рентгеновский анализ выполнен в интервале температур 25-1200°C. В области 600-700°C наблюдается перегиб на температурной зависимости параметров элементарной ячейки. Элементный состав образцов определен с помощью атомно-эмиссионного анализа с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Методом лазерной дифракции найдено распределение частиц порошков по размерам. Средний размер частиц порошков, полученным твердофазным методом, больше и находится в области 10-15 мкм. При синтезе через жидкие прекурсоры – 5-10 мкм. Проведено ТГ/ДСК исследование. Найдена убыль массы образцов порядка 1% при температурах выше 600°C. Дальнейшее изучение физико-химических свойств выполнено на спеченных в брикеты образцах. Морфология поверхности и локальный энергодисперсионный анализ проведены с помощью растровой электронной микроскопии. Получены изображения поверхности и скола таблетки во вторичных и отраженных электронах (рис.1). Показано, что образцы являются однофазными и однородными по составу, имеют пористую структуру, необходимую для электродных материалов. Определено содержание металлических элементов в спеченном образце $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$, соответствующее значениям, указанным в формуле. Рассчитанный с помощью дилатометрии КТР (25-1000°C)= $11,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Следовательно, полученные электродные материалы совместимы с электролитами, чей КТР обычно находится в пределах $11-13 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Электродные материалы исследовали на химическую совместимость с материалами электролитов (ниобатов, ванадатов, молибдатов висмута) в температурной области 25-800°C. О ходе химического взаимодействия следили с помощью РФА и РЭМ.

Измерение электропроводности проводили методом импедансной спектроскопии в режиме охлаждения в интервале температур 800-200°C. По полученным годографам построены температурные зависимости проводимости в координатах $\lg(\sigma T) - 1000/T$. Значения электропроводности при 700°C составляют порядка $1.84 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$.

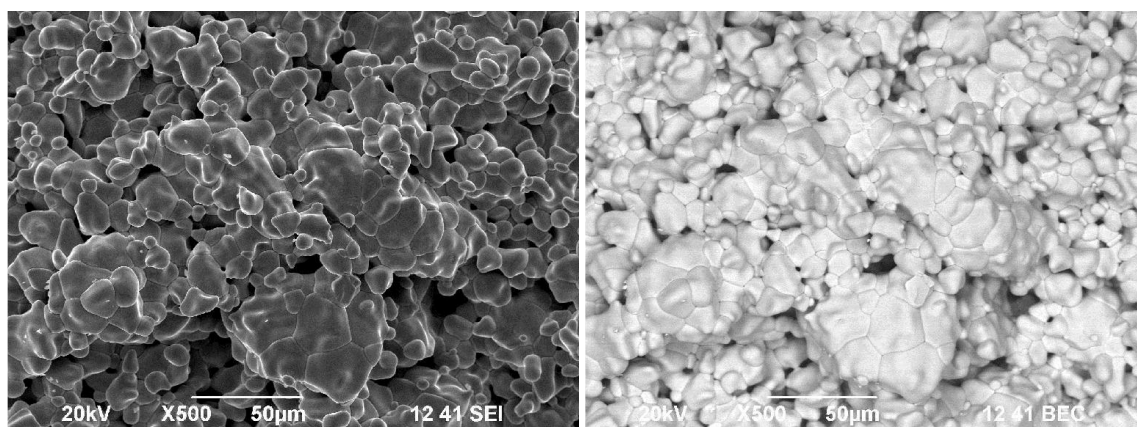


Рис. 1. Микроизображения скола спеченного брикета $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3\pm\delta}$, полученные во вторичных (слева) и отраженных (справа) электронах.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00953-а.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЕЗИН С ОКИСЛЕННЫМ ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ

¹Митряева Н.С., ^{1,2} Раздьяконова Г.И., ¹Стрижак Е.А., ²Маратканова Е.А.

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Омский государственный технический университет»

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения Российской академии наук

В условиях, близких к эксплуатации резин, при гармоническом динамическом напряжении, наиболее важным показателем упруго-гистерезисных их свойств является тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$ и компоненты комплексного модуля $E^*=(E''^2+E'')^{0,5}$ [1].

Вследствие релаксационной природы упруго-гистерезисные свойства резин зависят от частоты воздействия силы и температуры. Как правило в области низких температур до температуры стеклования T_g полимера они определяются, в основном, микроструктурой полимера, а в области выше T_g - наполнителя резины.

Поверхность наполнителя резин - технического углерода, состоит из гидро- и лиофильных участков. Она содержит функциональные группы с разной степенью гидрофильности [2]. За их счет можно значительно увеличить межфазную поверхность технического углерода и долю связанного полимера в адсорбционном слое. В литературе достаточно полно изучено влияние геометрических свойств (удельной поверхности и структурности) технического углерода на свойства резин и недостаточно - функциональных групп, которые покрывают до 5% его поверхности [1]. Между тем функциональные группы влияют на протяженность межфазных слоёв и молекулярно-массовое распределение связанного каучука[2], что, в целом, формирует физико-механические свойства резин.

Целью данной работы является изучение влияния концентрации кислорода на поверхности технического углерода на упруго-гистерезисные свойства резин с ним в условиях гармонического динамического напряжения при разных температурах.

Образцы резин изготовлены на основе синтетического бутадиен-метилстирольного каучука марки СКМС-10 РПК (по ТУ 38.40365-97). Резины содержали разные наполнители: технический углерод марки К 354 (обр.1) канального способа получения, изготовленный Хазарским химическим заводом по ГОСТ 7885-86 (образец резины 1) , опытные образцы (обр. 2, 3 и 4) с разным содержанием кислорода , полученные в ИППУ СО РАН путём окисления пероксидом водорода печного технического углерода. Физико-химические свойства опытных образцов были близки к обр.1.

Механические свойства резин – модули упругости E' и тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$ – исследовали при осцилляции 1 Гц в режиме «деформация-растяжение» с помощью динамического механического анализатора DMA 242D фирмы "NETZSCH" (Германия) в НОРЦ «Политест» при ОмГТУ. Такая частота осцилляций моделирует контактное взаимодействие резины протектора шины с дорожным полотном.

Результаты исследования модулей упругости и тангенса угла механических потерь испытуемых резин показаны на рис. 1. Значения $\text{tg } \delta$ резин в области отрицательных температур ниже минус 70 °С находятся в сильной зависимости от свойств каучука, его T_g и состояния в матричной фазе. Их наибольшее значение обусловлено не только меньшим модулем их упругости, но и снижением в области отрицательных температур вязкостной составляющей E'' . Видно, что абсолютная величина $\text{tg } \delta$ резин при частоте 1 Гц снижается последовательно от образца 1 до образца 4 при отрицательной температуре и имеет обратный ход - при положительной.

Из корреляционных зависимостей эксплуатационных характеристик шин с упруго-гистерезисными свойствами резин [1] известно, что в области положительных температур 50-70 °С чем она прочнее, тем ниже значение $\text{tg } \delta$, резина менее разогревается и поэтому меньше потери на качение шины, а в области нулевых и отрицательных температур чем эластичнее резина, тем меньше её $\text{tg } \delta$ резин, лучшее сцепление с мокрой дорогой и льдом.

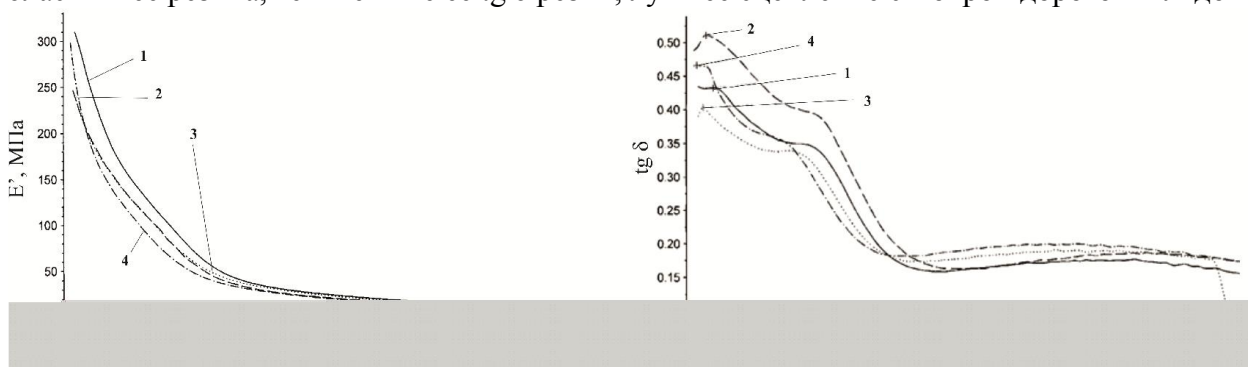


Рис. 1. Зависимость динамического модуля упругости E' образцов 1-4 резин и тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ при частоте 1 Гц от температуры испытаний. На рис. 2 показаны монотонные зависимости $\text{tg } \delta$ испытываемых резин от концентрации кислорода на поверхности технического углерода в 1 см^3 резины.

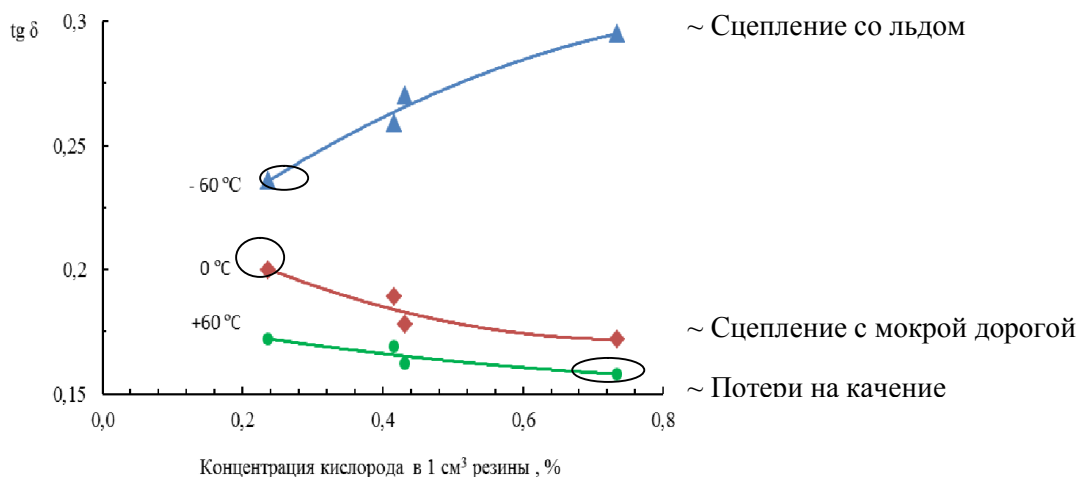


Рис. 2. Зависимость тангенса угла механических потерь $\text{tg } \delta$ резин от концентрации кислорода на поверхности технического углерода в 1 см^3 резины ($\nu = 1 \text{ Гц}$). В кружках отмечены области желаемых значений $\text{tg } \delta$ для резин.

При нулевой и положительной температурах при частоте 1 Гц тангенс угла механических потерь $\text{tg } \delta$ резин снижается с ростом концентрации кислорода на поверхности технического углерода. При отрицательной температуре наблюдается противоположная тенденция.

Таким образом, регулируя содержание кислорода в наполнителе можно изменять тангенс угла механических потерь резин для разных условий их эксплуатации в желаемом направлении.

Литература

1. Пичугин А.М. Материаловедческие аспекты создания шинных резин / А.М. Пичугин. – М.: Типография ОАО «ВПК НПО «Машиностроение» 2008. – 383 с.
2. Раздьяконова Г.И., Киселёва Е.А. // Каучук и резина, 2013. 3.40

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОТНОГО ТРАВЛЕНИЯ НА ДИФфуЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ЦЕНОСФЕР

Роговенко Е.С., Юмашев В.В., Фоменко Е.В.

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН,
660036 г. Красноярск, Академгородок, 50/24

Перспективным направлением использования полых алюмосиликатных стеклокристаллических ценосфер является их применение в качестве микросферических мембран для диффузионной технологии получения высокочистого гелия [1]. Известно, что одним из методов увеличения газовой проницаемости силикатных стекол является их химическое травление минеральными кислотами, приводящее к избирательному переходу отдельных компонентов стекла в раствор и возникновению пористой структуры [2, 3]. С целью увеличения гелиевой проницаемости ценосфер изучено влияние кислотного травления на их диффузионные свойства.

В качестве образцов были выбраны узкие фракции немагнитных (НМ-Р-5А) и магнитных (МР-0.175А и МР-1А) неперфорированных ценосфер низкой плотности ($0.37-0.45 \text{ г/см}^3$) размером $-0,063+0,050 \text{ мм}$ (Табл. 1), выделенные из концентрата ценосфер летучей золы от сжигания каменного экибастузского угля на Рефтинской ГРЭС. Выделение узких фракций ценосфер проводили по технологической схеме [1, 4], включающей стадии магнитной и гранулометрической сепарации с последующим гидростатическим отделением от перфорированных и разрушенных глобул. Основными критериями для выбора образцов являлись морфологическая однородность фракции и толщина оболочки глобул: по данным оптической микроскопии 70-87 об. % ценосфер в выбранных фракциях – это глобулы с гладкой поверхностью и тонкой оболочкой толщиной 2.8-3.5 мкм.

Таблица 1 – Химический и фазовый состав исходных узких фракций ценосфер.

Образец	Химический состав, мас. %										Фазовый состав, мас. %					
	п.п.п.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	Стеклофаза	Мулит	Кварц	Шпинель	Гематит	Кальцит
НМ-Р-5А	0.1 4	60.8 0	34.6 5	1.0 2	1.0 2	1.1 2	0.3 1	0.5 1	0.1 0	0.1 0	68. 9	29. 8	1. 2	-	-	0. 1
МР-0.175А	0.2 8	58.4 6	31.0 4	6.5 9	1.0 8	1.1 1	0.2 9	0.8 8	0.3 1	-	66. 4	28. 8	1. 5	3. 0	0. 3	0. 1
МР-1А	0.7 2	58.7 4	31.1 2	4.6 0	1.3 8	1.4 6	0.5 6	0.5 7	0.7 5	-	70. 7	26. 3	1. 3	1. 3	0. 1	0. 3

Экспериментальное исследование диффузионных свойств ценосфер в отношении гелия было выполнено на вакуумной установке в режиме диффузии газа из объема реактора внутрь глобул. Расчет величины проницаемости гелия через стеклокристаллическую оболочку ценосфер Q , моль/(Па·с·г), основывался на измерении падения давления газа во времени после перепуска в реактор, заполненный образцом.

В результате проведенных исследований установлено, что кислотная обработка (кипячение в 8.6М HNO₃) немагнитных ценосфер НМ-Р-5А приводит к увеличению удельной поверхности в 9 раз до $1.8 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом наблюдается исчезновение фазы кальцита и уменьшение содержания фазы кварц до 0.9 мас.%. Изучение текстурных характеристик показало, что в травленном образце присутствуют микропоры, вклад которых в величину поверхности составляет 14%, при этом основной вклад составляют мезопоры, что подтверждается данными по распределению пор по размерам с

максимумом распределения 3.5 нм (рис. 1а). Значение гелиевой проницаемости для образца травленных ценосфер при температуре 298 К увеличивается в 2 раза по сравнению с исходным и составляет $8.5 \cdot 10^{-14}$ моль/(Па·с·г).

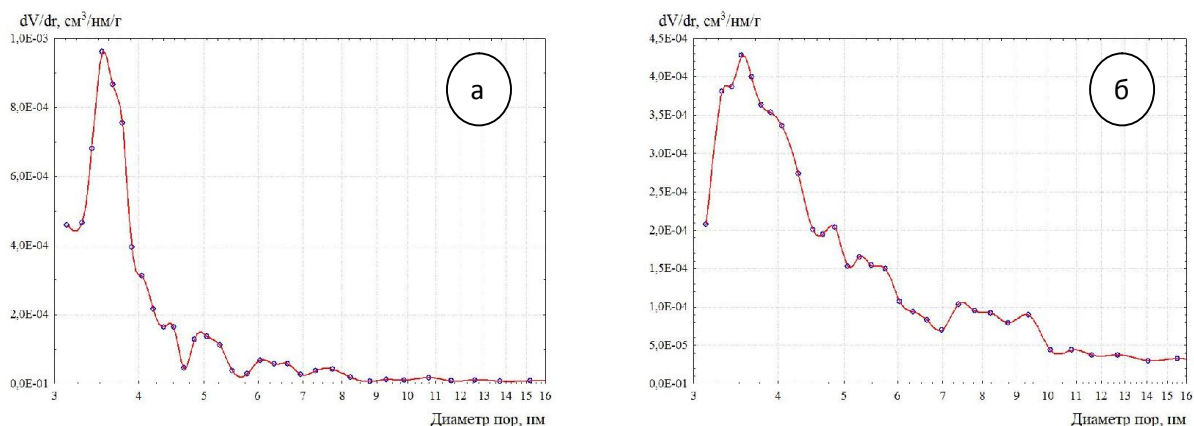


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам, рассчитанные по методу ВЖН для образцов ценосфер: а) NM-P-5A после обработки 8.6 М HNO₃, б) MP-1A после обработки 3М HCl

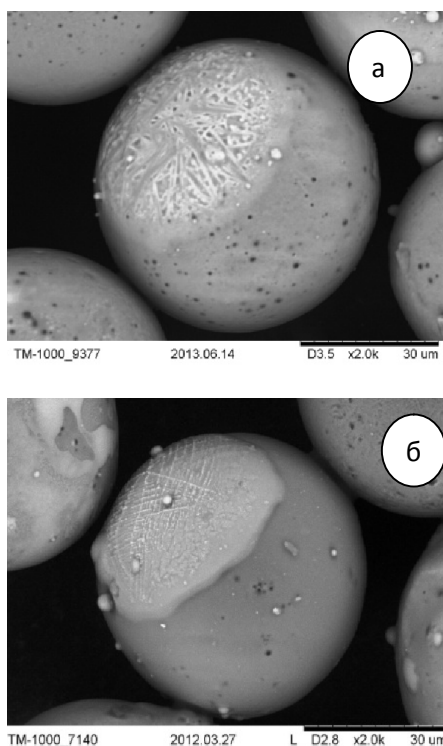


Рис. 2. SEM MP-0.175A (а) и MP-0.175A (б) после обработки 3М HCl

Химическое травление (кипячение в 3М HCl) магнитных ценосфер MP-0.175A и MP-1A приводит к увеличению удельной поверхности в 3-5 раз до значения $2.3 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом наблюдается вытравливание феррошпинельной фазы, расположенной на поверхности глобул (рис. 2а, 2б) до уровня 0.4-0.5 мас. %. Максимум распределения пор по размерам составляет 3.5 нм (рис. 1б). Значение гелиевой проницаемости травленных магнитных ценосфер при температуре 298 К увеличивается в 2 раза и составляет $1.1 \cdot 10^{-13}$ и $6.3 \cdot 10^{-14}$ моль/(Па·с·г) для MP-0.175A и MP-1A соответственно.

Таким образом, исследование влияния кислотного травления на диффузионные свойства ценосфер, отличающихся химическим и фазовым составом, показало увеличение гелиевой проницаемости стеклокристаллической оболочки в 2 раза.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант №14-03-31471) и Сибирского отделения РАН (Междисциплинарный интеграционный проект №91).

Литература

1. Фоменко Е.В. и др., Физика и химия стекла 2012, 38, 247.
2. D. Enke et al., Microporous and Mesoporous Materials 2003, 60, 19.
3. K. Kuraoka et al., Chemical Communication 2002, 664.
4. N. N. Anshits et al., Fuel 2010, 89, 1849.

ЗОЛЬ -ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА 15мол.% Y₂O₃-25мол.% HfO₂-60мол.% ZrO₂ КАК КОМПОНЕНТА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
119991, Москва, Ленинский просп., 31, n_simonenko@mail.ru

В настоящее время на фоне активно развивающейся промышленности, в частности авиа-, ракетостроения, реакторостроения, существует большая потребность в материалах, способных длительно циклически эксплуатироваться при больших перепадах температуры. Оксид циркония-гафния, стабилизированный иттрием, состава 15мол.%Y₂O₃-25мол.%HfO₂-60мол.%ZrO₂ является одним из наиболее перспективных компонентов подобных термостойких материалов благодаря сочетанию высокой температуры плавления и фазовой стабильности. При этом золь-гель метод позволяет с использованием стабильных в обычных условиях реагентов – β-дикетонатов металлов – синтезировать данный оксид как в виде порошков и волокон, так и в виде наноструктурированных покрытий и матриц высокотемпературных композиционных материалов [1-4]. Таким образом, целью данной работы являлось изучение процесса золь-гель синтеза тугоплавкого оксида состава 15мол.%Y₂O₃-25мол.%HfO₂-60мол.%ZrO₂ в объеме пористого SiC-каркаса.

С использованием ацетилацетонатов циркония, гафния и иттрия был приготовлен раствор в изоамиловом спирте, который далее подвергался термообработке, в результате чего происходило контролируемое деструктивное замещение C₅H₇O₂-лигандов на алкоксильные группы с образованием гидролитически активных прекурсоров – алкоксоацетилацетонатов металлов с заданным составом координационной сферы. Раствором прекурсоров после изучения его реологических свойств циклически заполнялся пористый SiC-каркас. В результате инициирования гидролиза в объеме порового пространства происходило гелеобразование, а при дальнейшей сушке формировался ксерогель. Далее производилась термообработка в атмосфере воздуха при 700°C, что приводило к синтезу оксидной матрицы. Объемная микроструктура полученного композиционного материала изучалась с помощью рентгеновской компьютерной микротомографии, фазовый состав – методом РФА, а термическое поведение на воздухе исследовалось с применением ТГА/ДСК анализа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ 14-03-31002 мол_а, 14-03-00983 А, 13-03-12206 офи_м, гранта Президента Российской Федерации МК-1435.2013.3.

Литература

1. Н.Т. Кузнецов, В.Г. Севастьянов, Е.П. Симоненко, Н.П. Симоненко, Н.А. Игнатов. Патент РФ №2407705, 2010.
2. V.G. Sevastyanov, E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, N.T. Kuznetsov. Russ. J. Inorg. Chem, 2012, 57, 307-312.
3. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, N.T. Kuznetsov. Russ. J. Inorg. Chem, 2012, 57, 1521-1528.
4. E.P. Simonenko, N.P. Simonenko, V.G. Sevastyanov, D.V. Grashchenkov, N.T. Kuznetsov, E.N. Kablov. Composites and Nanostructures, 2011, 4, 52-64.

Аналитическая химия и физико химические методы исследования

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ РЯДА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ $BaFe_{1-y-x}Y_yMe_xO_{3-\delta}$ (Me = Co, Ni, Cu)

Брюзгина А.В., Урусова А.С., Аксёнова Т.В.

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира 19

Перспектива использования соединений с перовскитоподобной структурой в качестве материалов электродов высокотемпературных топливных элементов и катализаторов дожигания выхлопных газов [1, 2], ставит задачи по оптимизации условий их синтеза и комплексному изучению свойств.

Объектами настоящего исследования являются допированные по В-подрешётке ферриты бария $BaFe_{1-x}(Co, Y)_xO_{3-\delta}$. Образцы были получены по стандартной керамической и глицирин-нитратной технологиям. Для синтеза использовали оксиды Y_2O_3 , Fe_2O_3 и Co_3O_4 , CuO и NiO , карбонат бария $BaCO_3$, оксалат железа $FeC_2O_4 \times 2H_2O$, металлический кобальт. Отжиг образцов проводили при температуре 1123–1373 К на воздухе.

Рентгенографические данные для $BaFeO_{3-\delta}$ хорошо описывались в орторомбической ячейке (пр. гр. P21212), с параметрами: $a = 5.958 \text{ \AA}$, $b = 16.502 \text{ \AA}$, $c = 11.008 \text{ \AA}$.

Было установлено, что введение иттрия в подрешётку железа приводит к образованию твёрдого раствора $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, стабилизируя кубическую перовскитовую структуру.

Для определения области гомогенности оксидов $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ методом твёрдофазного синтеза были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \leq y \leq 0.2$ с шагом 0.05. При замещении железа на иттрий был получен единственный сложный оксид состава $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$. Дифрактограмма образца была проиндексирована в рамках кубической ячейки, пространственная группа Pm3m.

Для определения возможности замещения железа на другие 3d-переходные металлы и образования твёрдых растворов состава $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Me_xO_{3-\delta}$, где Me = Co, Ni, Cu методом твердофазного синтеза были приготовлены образцы в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.2$ с шагом 0.05. Из рентгенографических данных установлено, что замещение железа на никель или медь в указанных условиях не приводит к образованию твёрдых растворов состава $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Me_xO_{3-\delta}$, где Me = Ni, Cu. А замещение железа на кобальт привело к образованию твёрдых растворов состава $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Co_xO_{3-\delta}$. Область гомогенности сложных оксидов $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Co_xO_{3-\delta}$ простирается до содержания кобальта в 0.15 (рис. 1).

При введении кобальта в подрешётку железа в $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ наблюдается монотонное уменьшение параметров и объёма ячеек твёрдых растворов $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Co_xO_{3-\delta}$, что объясняется размерным эффектом.

Методом термогравиметрического анализа для оксидов состава $BaFe_{1-x}(Co, Y)_xO_{3-\delta}$ получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры на воздухе (рис. 2).

Показано, что введение кобальта в позицию железа в образцах приводит к уменьшению содержания кислорода в них.

Так же был рассчитан коэффициент термического расширения и исследована совместимость оксидов состава $BaFe_{0.9-x}Y_{0.1}Co_xO_{3-\delta}$ с материалом электролитов $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$ и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ (рис.3).

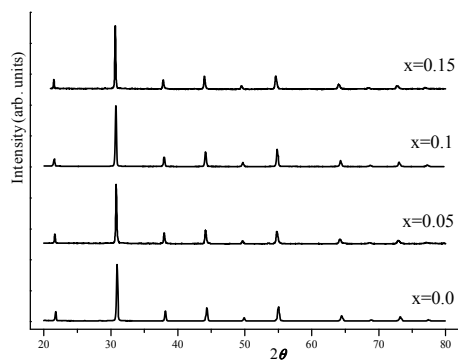


Рис. 1. Рентгенографические данные для $\text{BaFe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ в интервале составов $0.0 \leq x \leq 0.15$

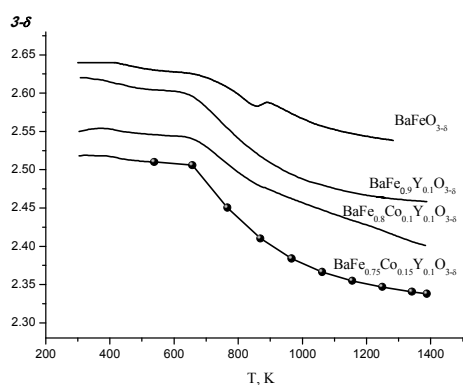


Рис. 2. Зависимости изменения содержания кислорода от температуры на воздухе для $\text{BaFe}_{0.9-x}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$

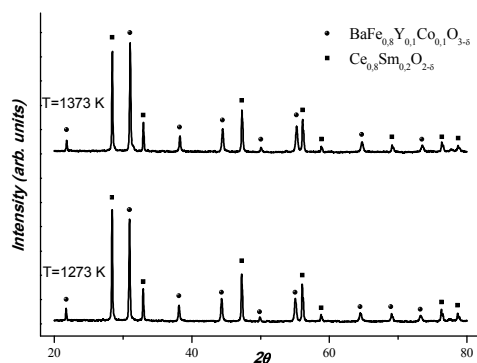


Рис. 3. Химическая совместимость $\text{BaFe}_{0.8}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ с электролитом $\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ ($T=1073\text{ K}$, 1173 K)

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 13-03-00958).

Литература

1. Dokiya M., Solid State Ionics 2002, 152-153, 383-392.
2. Bouwmeester H. J.M. Catal. Today 2003, 82, 141-150.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ФЭС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ – ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Гуляев Р.В.^а, Осадчий Д.Ю.^{а,б}, Кощев С.В.^а, Боронин А.И.^{а,б}

^аИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090

^бНовосибирский Государственный Университет, Новосибирск, 630090

Методы фотоэлектронной спектроскопии имеют широкое распространение благодаря сочетанию получаемой информации о зарядовом (валентном) состоянии элементов с зоной анализа – поверхностью твердого тела. Это обуславливает популярность методов ФЭС в области исследования гетерогенных катализаторов. За последние годы методы ФЭС интенсивно развивались, и последние достижения были сделаны благодаря использованию источников синхротронного излучения (СИ) последних поколений и разработке новых электронных анализаторов, оснащенных современными электронно-оптическими системами и многоканальными детекторами. Например, современный ФЭС-спектрометр позволяет получать спектры с угловым разрешением, одновременно охватывая диапазон углов вылета электронов 7° с разрешением электронов по энергии 1,3 мэВ [1]. К сожалению, такие высочайшие характеристики, могут быть достигнуты только на специально подготовленных модельных образцах, представляющих собой монокристаллические поверхности, или тонкие эпитаксиально выращенные пленки, исследуемые при гелиевых температурах. В подавляющем большинстве случаев, особенно в области гетерогенного катализа, объектами исследования являются наноразмерные диэлектрические, или полупроводниковые материалы со сложной морфологией. Использование данных объектов сводит на нет все преимущества современных приборов за счет высокого вклада различных динамических эффектов, сопутствующих акту измерения в методах ФЭС. Особенно это критично при использовании СИ в качестве первичного излучения и, в ряде случаев, проявляется в виде сильного и неоднородного заряжения поверхности диэлектрика, что приводит к сильному искажению формы ФЭС-спектров. При использовании источников характеристического излучения (ХИ) в нефокусированном режиме данный эффект проявляется не столь значительно [2], тем не менее, во множестве случаев фотоэлектронные линии, полученные с поверхности диэлектриков, или полупроводников, являются искаженными и значительно уширенными. Проблему с неоднородным зарядением (дифференциальной подзарядкой, ДП) поверхности, приводящую к искажению ФЭС-линий, в ряде случаев можно решить через использование электронных компенсаторов подзарядки поверхности [2]. Однако, в некоторых случаях использование данного способа нежелательно и может привести к восстановлению поверхности, что особенно критично для т.н. оксидов с переменной валентностью, широко использующихся в гетерогенном катализе [3-4]. Таким образом, в ряде случаев практически невозможно получить неискаженный ФЭС-сигнал от исследуемого объекта. Это накладывает определенные ограничения на «правильное» применение методов ФЭС к анализу гетерогенных катализаторов.

В докладе будут проанализированы некоторые аспекты динамических эффектов, возникающих при использовании ФЭС для исследования гетерогенных катализаторов, в частности эффект дифференциальной подзарядки поверхности. Будут рассмотрены примеры снижения вклада данных нежелательных эффектов «предупреждающими» способами, подразумевающими организацию эксперимента, и «устраняющими» способами, смысл которых в использовании различных математических алгоритмов устранения искажений в уже полученных ФЭС-спектрах.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 12-03-31613-мол_а.

Литература

1. S.V. Borisenko, Synchrotron Radiation News 2012, 25, 6-11.
2. J. Cazaux, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 2010, 178–179, 357-372.
3. E. Paparazzo, Surface Science 1990, 234, L253-L258
4. J. El Fallah, L. Hilaire, M. Roméo, F. Le Normand, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 1995, 73, 89-103.

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКИЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХОЛЕСТЕРИНА

Дёрина К.В., Дорожко Е.В., Воронова О.А., Короткова Е.И.

634050, Томск, пр. Ленина 30, ФБГОУ ВПО Национальный исследовательский Томский политехнический университет

Холестерин является одним из важнейших стероидов в организме человека. Он входит в состав клеточных мембран, а также является прекурсором стероидных гормонов и ряда провитаминов. Тем не менее, повышенный уровень холестерина в крови человека – признак ряда сердечно-сосудистых заболеваний [1]. Соответственно, холестерин является одним из эффективных маркеров широкого спектра заболеваний, в частности, атеросклероза, гипертензии, церебрального тромбоза, сахарного диабета. Следовательно, контроль содержания холестерина в организме имеет существенное значение в клинической практике.

На сегодняшний момент существует значительное количество различных методов определения содержания холестерина в различных объектах. Безусловно, все эти методы имеют достоинство, но, в то же время, они не лишены недостатков. Так, например, хроматографические методы анализа требуют длительной пробоподготовки и высокой квалификации персонала. Спектрофотометрические методы также предполагают значительную пробоподготовку, химические методы отличаются длительностью анализа, в ферментативных методах сильно влияние качества и длительности периода хранения реактивов. Указанные недостатки нехарактерны для электрохимических методов анализа, позволяющих проводить измерения с минимальной подготовкой, быстро и с высокой точностью. Основной проблемой при электрохимическом определении холестерина является отсутствие у данного стерина собственного электрохимического сигнала [1]. В связи с чем, большинство электрохимических методик являются косвенными. Как следствие, большинство таких методик обладают низкой воспроизводимостью при использовании их для анализа реальных объектов.

Бисенсоры широко применяются для определения содержания различных биологически активных веществ в объектах различной природы, в том числе для определения содержания холестерина в крови человека. Действие большинства подобных сенсоров, как, например, описанных в работах [2] и [3], основано на определении сигнала перекиси, образующегося при селективном окислении холестерина, или сигнала кислорода, образующегося при разложении образовавшейся перекиси. Для селективного окисления холестерина кислородом применяется холестерол оксидаза, для получения устойчивого сигнала перекиси применяется пероксидаза хрена. Большинство сенсоров, применяемых для определения холестерина, основаны на применении амперометрии.

Недостатками амперометрических сенсоров являются сложность конструкции, как в работе [2], и относительно низкая стабильность работы сенсора и низкая чувствительность, как в работе [3].

Целью данной работы явилась разработка методики определения холестерина в модельных средах при помощи ферментативного вольтамперометрического сенсора.

Определение проводилось с использованием вольтамперометрического анализатора АТ (ООО НПП «Полиант», Томск, Россия). В качестве рабочего использовался модифицированный графитовый электрод, в качестве электрода сравнения и вспомогательного электрода – хлоридсеребряные. Имобилизация ферментов на поверхности рабочего электрода проводилась, как указано в работе [3]. В качестве фонового раствора электролита применялся фосфатный буфер с концентрацией 0,025 моль/дм³.

В ходе исследования был получен сигнал перекиси. При внесении в ячейку холестерина в эквивалентных количествах наблюдалось соответствующее изменение полученного сигнала перекиси. Благодаря применению вольтамперометрии, удалось повысить чувствительность сенсора по сравнению с ранее описанными. Кроме того, полученный сенсор обладает достаточно высокой чувствительностью и позволяет получить отклик при содержании холестерина $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ и более.

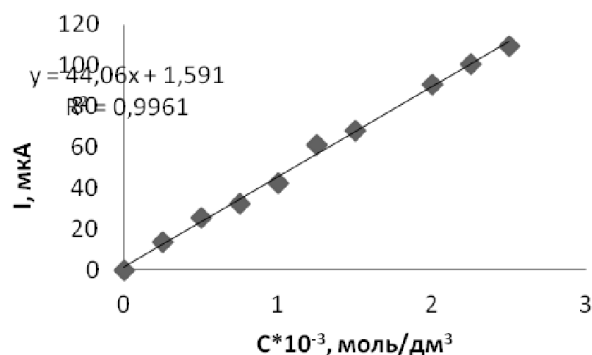


Рис. 1. Зависимость сигнала перекиси от содержания холестерина в электрохимической ячейке в интервале, соответствующем среднему содержанию холестерина в крови человека

Также в ходе исследования изучалась зависимость предельного тока от скорости развертки.

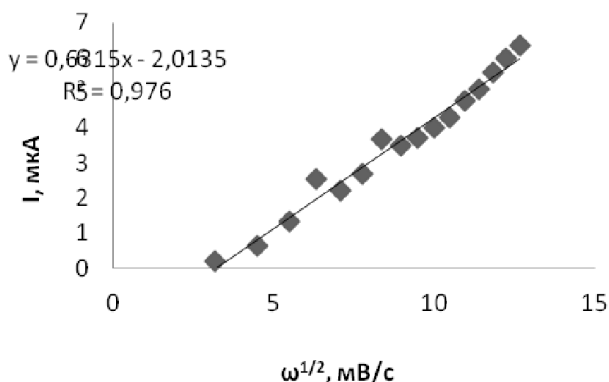


Рис. 2. Зависимость предельного тока от корня скорости развертки потенциала

Полученная зависимость носит линейный характер.

В дальнейшем планируется отработка методики и применение полученного сенсора для измерения содержания холестерина в различных объектах биологического происхождения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК7366.2013.8

Литература

1. Hirany S., Li D., Jialal I. American Journal of Medicine 1997, 1, 53-58.
2. Bongiovanni C., Ferri T., Poscia A., Varalli M., Santucci R., Desideri A. Bioelectrochemistry 2001, 54, 17-22.
3. Chauhan N., Narang J., Pundir C.S. American Journal of Analytical Chemistry 2010, 2, 41-46

СИНТЕЗ СЕНСОРНЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВЛАГИ В ВОЗДУШНОЙ СРЕДЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРА ПДМПЦ

Кутвицкий В. А., Маслов Л. П., Несговорова Э. А.

Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова

В целях мониторинга воздушной среды все более широкое применение находят сенсорные элементы на основе различных гетероструктур, в которых рецепторным слоем служат тонкие пленки различных материалов, в том числе и полимеров. Для измерения влаги перспективным полимером является поли-N,N-диметил-3,4-диметиленпирролидиний хлорид (ПДМПХ). Этот полимер использовался для создания гетероструктур на основе оксидных силикатных и висмутатных стекол, в которых рецепторный слой создавался путем аэрозольного нанесения полимера и гексацианоферрата (III) калия на поверхность подложки. Однако полученные таким образом пленки не отвечали требованиям однородности, следствием чего являлась невысокая стабильность. С целью повышения стабильности и достижения более высоких метрологических показателей предложен новый метод формирования поверхностного слоя путем комбинированного нанесения компонентов, который включает в себя последовательное аэрозольное нанесение полимера и ультразвуковое нанесение гексацианоферрата (III) калия.

В качестве подложки использовалось стекло, к которому с помощью электропроводящего клея крепились медные электроды. На область между двумя электродами наносили компоненты в определенном соотношении. Анализ поверхностного слоя методом ИК-спектроскопии показал, что в процессе взаимодействия компонентов на поверхности происходит формирование новой полимерной фазы ПДМПЦ. Соотношение компонентов устанавливалось с использованием метода статистической полнофакторной оптимизации, в качестве отклика использовалась величина электрической проводимости. Это соотношение (ПДМПХ к гексацианоферрату (III) калия) составило 3:1. Электропроводимость образца данного состава, на основе полученного рецепторного слоя позволила разработать датчик по электропроводности для определения содержания паров воды в воздушной среде.

Проведенными экспериментами показано, что диапазон определяемого значения влажности составляет от 2 до 95%. Предел обнаружения составляет 0,99. Показатель точности 5%. Стабильность сенсора, содержащего синтезированный в результате экспериментов рецепторный слой, достигала 3 месяца, что существенно превышает возможности существовавших ранее сенсоров, на основе ПДМПХ.



Рис. 1. Схема создания сенсорного элемента

СОСТАВ АЛК АНОВ ВЕРХНЕЧОНСКОЙ НЕФТИ, ВЫДЕЛЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

Рохина Елена Филипповна Конст антинова Анна Алексеевна

Иркутский государственный университет, 664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, д. 1

При исследовании широкого ассортимента товарных парафинов, церезинов, восков, основой для получения которых являются твердые углеводороды нефти, было установлено, что их качество зависит как от состава исходной нефти, так и от способа получения указанных продуктов (1-3). Нефти Сибирской платформы, в том числе верхнечонская, являются потенциальным сырьем к переработке на НПЗ Ангарской нефтехимической компании (4). Проведенные исследования показали, что нефть Верхнечонского месторождения отличается высоким содержанием алкиларенов (по данным ЯМР и ИКС) с длинными алкильными радикалами n-строения (5), которые затрудняют выделение алканов, поэтому в дальнейшем нами были применены в различной последовательности хроматографические, химические и спектральные методы.

Наиболее универсальным способом отделения углеводородной части нефтей от полифункциональных соединений является адсорбционная жидкостная колонная хроматография. Нами предлагается схема двухступенчатого хроматографирования с применением в качестве адсорбентов последовательно силикагеля L и оксида алюминия, которая позволила увеличить разрешающую способность адсорбционного разделения и получить фракции углеводородов более однородного состава, содержащие алканы в смеси с ароматическими углеводородами. При одноступенчатом хроматографировании элюаты верхнечонской нефти кроме углеводородов содержат и гетероатомные соединения.

Из полученных гексановых элюатов алканы выделяли методом препаративной ТСХ и методом карбамидной депарафинизации. Кроме того, для удаления ароматических углеводородов использовали сернокислотную очистку. Для контроля состава выделенных групп алканов применяли ЯМР, ТСХ и ГЖХ.

Было установлено, что выбранная нами схема исследования позволила уточнить состав элюатов, которые представлены соединениями с близкой сорбционной активностью и низкой реакционной способностью. Методом ГЖХ показано, что выделенные алканы на 25-30 % представлены соединениями нормального строения. Более однородные по составу алканы были получены в результате карбамидной депарафинизации и представлены преимущественно соединениями от ундекана до докозана. Зоны, выделенные методом препаративной тонкослойной хроматографии представлены алканами от C_{11} до C_{30} . При этом преобладают алканы C_{13} - C_{16} и C_{21} - C_{25} . Состав рафинатов после сернокислотной очистки представлен разнообразными алканами от C_7 до C_{25} . Количественный анализ показал, что соотношение n-алканов и изо-алканов

различно и зависит от способа выделения. Следовательно, химические и хроматографические методы дополняют друг друга и одна из возможных схем выделения алканов может быть следующей: адсорбционная хроматография – серноокислотная обработка – препаративная ТСХ (зоны с R_f в интервале 0,85 – 1,00) – карбамидная депарафинизация.

Твердые углеводороды нефти, на основе которых производятся парафины, церезины, многочисленные восковые продукты, используются в самых различных отраслях промышленного производства. Сочетание высокой температуры плавления с пластичностью и хрупкостью, низкой вязкости с высоким индексом вязкости, гидрофобность, диэлектрические и оптические свойства позволяют получать широкий диапазон продуктов с определенной совокупностью эксплуатационных свойств. В связи с этим для направленной технологии выделения углеводородов, возможности интенсификации их производства, а также решения вопроса о глубине очистки (особенно если предполагается контакт полученных соединений с пищевыми продуктами), необходимо знание их состава и его влияние на свойства полученной продукции. Такие исследования необходимы и в связи с тем, что нефти, применяемые в качестве сырья, имеют разнообразный непостоянный состав. По-видимому, накопление схем исследования и создание из них банка данных позволят быстрее и эффективнее решать исследовательские и производственные задачи. Проведенные нами исследования показали, что верхнеконская нефть отличается высоким содержанием алкиларенов, а метод карбамидной депарафинизации наиболее эффективен для выделения n-алканов.

Литература

1. Л.П. Казакова Твердые углеводороды нефти. М.: Химия. – 1986. – 176 с.
2. С.Л. Ларионов, О.В. Архипова, С.А. Обухова. Нефтепереработка и нефтехимия 2000, № 1, 28-30
3. С.Л. Ларионов, О.В. Архипова, С.А. Обухова, Э.Г. Теляшев. Башкирский химический журнал 2000, т.7, № 5, 57-59
4. А.И. Ёлшин, В.П. Томин, В.А. Микишев и др. Нефтепереработка и нефтехимия. 2010. № 6. С. 6-9.
5. М.Б.Бурькин, Е.Ф. Рохина Вестник ИрГТУ. – 2013. – № 11 (82). – С. 244-249.

СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ГАЗОАДСОРБЦИОННОГО МЕТОДА АНАЛИЗА

Собина Е.П.

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»,
sobina_egor@uniim.ru

Одним из наиболее высокоточных методов анализа сорбционных характеристик (удельная адсорбция, удельная поверхность, удельный объем и диаметр пор) пористых сорбентов и катализаторов, применяемых в промышленности является газоадсорбционный метод анализа [1]. Для контроля точности измерений данных характеристик необходимы стандартные образцы (СО) утвержденных типов. В настоящее время в России для этих целей применяются дорогостоящие СО зарубежного производства, которые не всегда доступны для приобретения.

Для обеспечения единства измерений в данной области в ФГУП «УНИИМ» проведены исследования метрологических характеристик эталонной установки для воспроизведения единицы удельной адсорбции твердыми веществами и материалами на базе анализатора газоадсорбционного ASAP 2020 MP фирмы «Micromeritics», США. В основу работы установки положен объемный (газоадсорбционный) метод [1, 2]. Расчет сорбционных характеристик: удельная поверхность, удельный объем пор, диаметр пор проводится на основе результатов измерений изотерм адсорбции и десорбции, которые представляют собой зависимости удельной адсорбции газа от относительного давления этого газа. Изотермы адсорбции и десорбции газов твердыми веществами и материалами строятся на основе результатов измерений встроенных в установку трех эталонных датчиков давления и температуры. Температура в установке измеряется с помощью эталонной термометра сопротивления с абсолютной погрешностью $\pm 0,02$ °С. Метрологические характеристики встроенных в установку датчиков давления имеют предел измерений давления от 0,133 до 133,3 кПа, пределы допускаемой относительной погрешности измерений от $\pm 0,12$ % до $\pm 0,15$ % в зависимости от диапазона измерений.

Оценивание характеристик неопределенности результатов измерений проводилось с учетом точности встроенных в установку датчиков, а также анализа процедуры и уравнения измерений. Анализ уравнения измерений показал, что функция измерения не линейна, вклады в неопределённость измерений не являются величинами одного порядка. В таких случаях более подходящим и удобным для применения является метод Монте Карло (ММК). В связи с этим, в рамках выполненных исследований проводили оценку неопределённости результатов измерений на основе метода Монте-Карло по [4] и в соответствии с «Руководством по выражению неопределенности измерения» (GUM), изложенным в [3]. В работе показано, что основной вклад из инструментальных источников неопределенности вносят точности результатов измерений давления и объема. Причем с ростом относительного давления P/P_0 преобладающим источником неопределенности является точность измерений давления.

Для передачи единиц величин от разработанной эталонной установки средствами измерений проводятся работы по разработке СО на основе оксида алюминия. Проведенные исследования показали, что материал достаточно однороден и стабилен. Дополнительно стабильность подтверждена термогравиметрическим методом и методом дифференциальной сканирующей калориметрии в диапазоне температур от минус 190 до 1000 °С. Методом электронной микроскопии показано, что для разрабатываемого СО характерны игольчатые кристаллики Al_2O_3 сечением около 5-8 нм и длиной 20-100 нм. В течение 2014 г. планируется утверждения типа данного СО, подготовка и опробование данного СО в метрологических работах.

Литература:

1. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1999
2. Paul A. Webb and Clyde Analytical Methods in Fine Particle Technology. 1997. Micromeritics corporation.
3. ГОСТ Р 54500.1-2011/ Руководство ИСО/МЭК 98-1:2009 Неопределённость измерения. Часть 1. Введение в руководства по неопределенности измерения
4. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло – ISO/IEC Guide 98-3:2008/Suppl 1:2008- Перевод с англ. СПб.: ВНИИМ им. Д.И.Менделеева, 2010

ЭКСТРАКЦИОННЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ КРАУН-ЭФИРОВ

Стрельникова А.М.

ОАО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии»,
115409, Россия, г. Москва, Каширское шоссе, 33;
aleksandra171288@mail.ru

Одним из перспективных методов разделения и концентрирования металлов является жидкостная экстракция. С помощью данного процесса можно эффективно разделять многокомпонентные системы, решать задачи, связанные с концентрированием и выделением элементов.

Разделение металлов из сложных по химическому составу растворов осуществляют, прежде всего, с помощью избирательных и селективных экстрагентов. Многочисленные исследования показали, что наилучшие результаты при отделении как пары металлов, так и целых групп получены при использовании экстрагентов нового поколения – макроциклических полиэфиров или краун-эфиров. Данный класс экстрагентов характеризуется высокой селективностью комплексообразования с катионами металлов, обладающими близкими химическими свойствами, причем во многих случаях величина константы устойчивости комплекса определяется соотношением размера полости макроцикла и величиной радиуса катиона. В соответствии с принципом структурного соответствия в процессах экстракции краун-эфирами солей щелочных и щелочноземельных металлов образуются соединения типа «гость – хозяин», в которых катионы металлов размещаются во внутренней полости полиэфирного кольца и связаны с атомами кислорода макроцикла.

В данной работе с целью поиска и создания эффективных экстракционных систем изучены закономерности экстракционного разделения щелочных и щелочноземельных металлов, на примере цезия и стронция, краун-эфирами в различных органических растворителях. В качестве экстрагентов рассмотрены дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6), дибензо-21-краун-7 (ДБ21К7), дибензо-24-краун-8 (ДБ24К8), 4,4'(5')-ди-трет-бутилдибензо-18-краун-6 (ДТБДБ18К6), дициклогексил-18-краун-6 (ДЦГ18К6).

Важную роль в процессе экстракционного разделения играет органический растворитель, который непосредственно влияет на величину коэффициента распределения металлов из растворов солей минеральных кислот. Для исследований были выбраны такие полярные растворители, как 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), нитробензол (НБ), хлороформ (ХЛ), 1,1,7-тригидрододекафторгептанол (ФГ).

Определение коэффициентов распределения цезия (D_{Cs}) и стронция (D_{Sr}) в процессах экстракции из кислых растворов проводили в двухфазных экстракционных системах, где водной фазой служили растворы, содержащие соли цезия и стронция ($CsNO_3$, $CsCl$, $Sr(NO_3)_2$, $SrCl_2 \cdot 6H_2O$) и 0,1-5 моль/л кислоты (HNO_3 , HCl), а органической фазой 0,1 М растворы краун-эфиров в выбранных растворителях. Исходные концентрации цезия и стронция во всех опытах составляли по 100 мг/л. Экстракцию проводили в делительных воронках при соотношении фаз 1:1, времени контакта 5 мин., времени расслаивания 30 мин., при температуре $20 \pm 1^\circ C$.

Концентрации металлов в исходных и равновесных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии на приборе АА – 240FS («Varian») Центра коллективного пользования Испытательного аналитического центра ОАО «ВНИИХТ».

В результате проведенных исследований было установлено, что при применении в качестве экстрагентов все изученные дибензокраун-эфиры извлекают цезий во всем диапазоне концентраций неорганических кислот и не экстрагируют стронций. По экстрагирующей способности по отношению к цезию ДТБДБ18К6 является более

предпочтительным экстрагентом, чем ДБ21К7 и ДБ24К8 в таких растворителях, как ФГ и ДХЭ. Например, зависимость D_{Cs} от концентрации HNO_3 , при экстракции растворами 0,1 М ДТБДБ18К6 и 0,1 М ДБ21К7 в ФГ представлена в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость D_{Cs} от концентрации HNO_3 при экстракции 0,1 М ДТБДБ18К6 и 0,1 М ДБ21К7 в ФГ

$C_{\text{кислоты}}$	ДТБДБ18К6	ДБ21К7
0,1	24	12
0,5	39	15
1	36	14
2	28	12
3	18	11
5	3	6

По данным таблицы также видно, что зависимость величин D_{Cs} от концентрации кислоты носит экстремальный характер. Однако максимум экстракции наблюдается при разных концентрациях азотной кислоты в зависимости от растворителя: для ФГ при 0,5 – 1 моль/л HNO_3 , для НБ при 2 – 3 моль/л HNO_3 , для ДХЭ при 3 моль/л HNO_3 . Следует отметить, что наиболее высокие D_{Cs} получены при применении в качестве растворителя ФГ для всех дибензокраун-эфиров.

В отличие от дибензопроизводных краун-эфиров ДЦГ18К6 практически не извлекает цезий во всем диапазоне кислотности, однако экстрагирует стронций. Максимумы для D_{Sr} наблюдаются при 1 – 2 моль/л HNO_3 в ФГ, НБ, ДХЭ и в области 2 – 3 моль/л для хлороформа. D_{Sr} снижается в ряду растворителей: ХЛ > ДХЭ > НБ > ФГ (таблица 2).

Таблица 2. Зависимость D_{Sr} от концентрации HNO_3 и растворителя при экстракции 0,1 М раствором ДЦГ18К6.

$C_{\text{кислоты}}$	Растворители			
	ХЛ	ДХЭ	НБ	ФГ
0,1	-	7,8	0,4	0,9
0,5	-	12,3	2,7	3,5
1	18	14,8	5,2	4,7
2	46	13,4	5,5	4,1
3	67	9,1	3,2	3,2
5	30	3,7	1,1	2,8

При экстракции цезия и стронция из солянокислых растворов зависимость величин D_{Cs} , D_{Sr} также носит экстремальный характер с максимумом при 2 – 3 моль/л HCl . Однако в отличие от азотнокислых растворов, наибольшие D_{Cs} наблюдаются при использовании в качестве растворителя ДХЭ.

Экстракция цезия и стронция из нейтральных нитратных и хлоридных растворов при использовании всех изученных краун-эфиров и растворителей близка к нулю. Данная особенность определяет возможность реэкстракции металлов из органической фазы водой, что является существенным преимуществом краун-эфиров по сравнению с другими экстрагентами.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке экстракционного метода выделения и разделения цезия и стронция при переработке отработанного ядерного топлива, а также в аналитической химии.

Кинетика и катализ

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛЮМИНИОГРАНИЧЕСКОГО СОКАТАЛИЗАТОРА НА ПОВЕДЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ТИПА Cr(EH)₃-AlR₃-PyH

Бабенко И.А., Вильмс А.И.

Иркутский государственный университет, 664003, г. Иркутск, ул. Карла Маркса 1,
химический факультет

В данной работе проводились исследования, направленные на изучение влияния природы алюминийорганического сокатализатора (АОС) на поведение каталитической системы (КС) типа Cr(EH)₃-AlR₃-L, где AlR₃ – триэтилалюминия (AlEt₃), три(изобутил)алюминия (Al(i-Bu)₃), три(н-бутил)алюминия (Al(n-Bu)₃) и три(н-гексил)алюминия (Al(n-C₆H₁₃)₃), L – пиррол (PyH) при одинаковых условиях проведения экспериментов.

Результаты экспериментов представлены в табл.1 и на рис.1.

Согласно полученным экспериментальным данным, представленным в табл.1, лучшей из изученных КС является КС1, которая активируется АОС AlEt₃. В данной системе образуется до 3 масс.% ПЭ и 89 масс.% гексенов, при этом селективность по гексену-1 достигает 98 масс.%.

Изменение природы АОС приводит к заметным различиям в составе продуктов реакции олиго- и полимеризации.

В частности, введение в КС АОС с разветвленным алкильным заместителем (КС2 опыт 2) мы наблюдаем заметное возрастание доли образовавшегося ПЭ (18 масс.%) и понижение доли гексенов до 71 масс.%, которое также сопровождается понижением в сравнении с КС1 селективности по гексену-1 на 4 масс.%. Однако при использовании линейных алкильных заместителей n-Bu и n-C₆H₁₃ наблюдается понижение доли ПЭ до 5 масс.%, при этом доля образующихся в реакционной смеси гексенов возрастает от 83 до 86 масс.%. Наблюдается зависимость понижения селективности КС в ряду АОС с линейными заместителями при увеличении длины заместителя на одну метиленовую группу (98, 95 и 85 масс.% для Et, n-Bu и n-C₆H₁₃ соответственно).

Следует отметить, что на долю образующихся бутенов изменение природы АОС оказывает меньшее влияние, чем на селективность по бутену-1. Однако, в связи с весьма малыми выходами бутенов данный вопрос отдельно не рассматривается.

Таблица 1. Экспериментальные данные для КС типа Cr(EH)₃-AlR₃-PyH

№	Мольное соотношение Cr : Al : L	ПЭ		Бутены (Бутен-1)	Гексены (Гексен-1)	Активность КС, Г _{Гексен-1} ·(Г _{Cr·Ч}) ⁻¹
		г	масс.%	масс.%		
КС1 Cr(EH) ₃ -AlEt ₃ -PyH						
1	1 : 20 : 3	0.044	3	1 (21)	89 (98)	2470
КС2 Cr(EH) ₃ -Al(i-Bu) ₃ -PyH						
2	1 : 20 : 3	0.062	18	<1 (99)	71 (94)	368
КС3 Cr(EH) ₃ -Al(n-Bu) ₃ -PyH						
3	1 : 20 : 3	0.060	5	3 (99)	83 (95)	1839
КС4 Cr(EH) ₃ -Al(n-C ₆ H ₁₃) ₃ -PyH						
4	1 : 20 : 3	0.062	5	<1 (84)	86 (85)	1708

Условия эксперимента: растворитель – гептан; T = 60 °C; P = 2 МПа; [Cr(EH)₃] = 1·10⁻⁵ моль; суммарный объем в реакторе 60 мл; время проведения эксперимента 60 минут; масс.% от количества прореагировавшего этилена.

Из рис.1 также видно, что природа АОС значительно влияет на активность КС.

Самой «живучей» является КС1, представленная кинетической кривой 1, далее наблюдается уменьшение активности КС (кривые 3 (КС3) и 4 (КС4)), самая мало «живущая» КС2 представлена кривой 2.

Как видно на рис.1, КС2 «живет» не более 5 минут, после чего реакция полностью угасает. Подобный эффект скорее всего связан с геометрическими размерами *i*-Bu заместителя, который наряду с остальными, представленными линейными алканами, является более громоздким.

Для кривых 1 (опыт 1), 3 (опыт 3) и 4 (опыт 4) прослеживается постепенное уменьшение активности КС, что тоже возможно объясняется размерами линейных заместителей (Et, *n*-Bu и *n*-C₆H₁₃ соответственно).

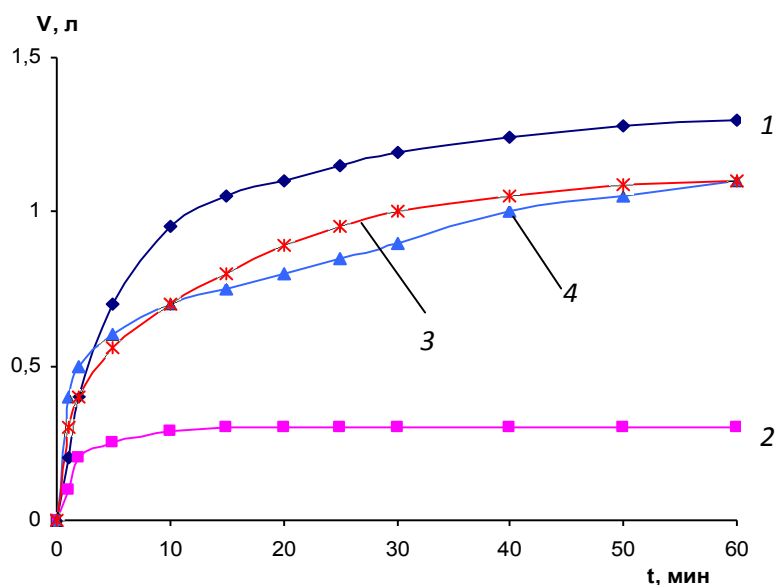


Рис. 1. Кинетические кривые поглощения этилена для КС Cr(EN)₃-AlR₃-PyH, где AlR₃ = 1 – AlEt₃; 2 – Al(*i*-Bu)₃; 3 – Al(*n*-Bu)₃; 4 – Al(*n*-C₆H₁₃)₃

Полученные экспериментальные данные значительно отличаются от имеющихся в литературе [1]. Данный факт можно объяснить различной природой стабилизирующего N-донорного лиганда.

В результате проведенных исследований было установлено, что КС1, активируемая AlEt₃, проявила наиболее высокую селективность и активность по гексену-1 (выход гексена-1 составил 87 масс.%, активность системы равна 2470 Г_{гексен-1}·(Г_{Cr}·ч)⁻¹). Выявлено, что в КС Cr(EN)₃-AlR₃-PyH увеличение длины алкильного заместителя в АОС приводит к понижению активности КС по гексену-1 с 2470 до 1708 Г_{гексен-1}·(Г_{Cr}·ч)⁻¹, а использование АОС с разветвленным алкильным заместителем (КС2) приводит не только к понижению активности по гексену-1 до 368 Г_{гексен-1}·(Г_{Cr}·ч)⁻¹, но и времени работы (около 5 минут, рис.1., кривая 2).

Литература

1. Хасбиуллин И.И. Селективная олигомеризация этилена в гексен-1 под действием растворимых комплексных катализаторов на основе хрома (III). Дис... канд. хим. наук: 02.00.06 / И.И. Хасбиуллин; КНИТУ. – Казань, 2013. – 160 с.

КАТАЛИЗАТОР ГИДРИРОВАНИЯ ВИНИЛАЦЕТИЛЕНА В БУТАДИЕНСОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИЯХ

Бикмурзин А.Ш.^б, Борецкая А.В.^а, Ильясов И.Р.^а, Шатилов В.М.^б, Ламберов А.А.^а

^аКазанский (приволжский) федеральный университет, г. Казань,
ул. Кремлевская, 18

^бОАО «Нижнекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Нанесенные палладиевые катализаторы находят широкое применение в крупнотоннажных промышленных процессах селективного гидрирования ацетиленовых соединений в подготовке мономеров для производства синтетических каучуков и пластмасс. Одним из перспективных направлений использования данных катализаторов является реакция селективного гидрирования винилацетилена в бутадиеновых фракциях. Выделение 1,3-бутадиена из данной фракции на заводе «Этилен» ОАО «Нижнекамскнефтехим» проводят методом экстрактивной ректификации с высокими энергозатратами, наличием сточных вод и потерями 1,3-бутадиена на стадии вторичной дистилляции, в процессе которой образуются побочные продукты - отдувочные газы этил-винилацетиленового концентрата в количестве до 8000 тонн в год сжигаемых на факеле.

Уменьшение энергоемкости данного процесса и увеличение выхода 1,3-бутадиена с уменьшением его себестоимости возможно путем селективного гидрирования бутадиеновой фракции или хвостового потока этил-винилацетиленового концентрата в присутствии алюмопалладиевых катализаторов.

Целью работы является разработка катализатора селективного гидрирования винилацетилена в промышленных бутадиенсодержащих фракциях.

В экспериментальных образцах катализатора варьировали морфологию алюмооксидного носителя, концентрацию активного компонента и природу промоторов.

В качестве носителя предложено использование δ - Al_2O_3 , обладающий низкой концентрацией кислотных центров, что обеспечивает его низкую олигомеризующую способность непредельных соединений.

Согласно результатам каталитических испытаний, ИК-спектроскопии адсорбированного CO, хемосорбционного титрования монооксидом углерода и термопрограммируемого восстановления водородом в непротированных палладиевых катализаторах, синтезированных с использованием ацетилацетанатного комплекса, восстановленные частицы активного компонента характеризуются наличием электронодефицитных поверхностных атомов палладия, расположенных на ребрах, поверхностных ступеньках и вершинах кристаллитов металла, что обуславливает гидрирование 1,3-бутадиена в количестве до 1 % масс.

Для увеличения селективности превращения винилацетилена в 1,3-бутадиен были синтезированы протированные кобальтом катализаторы, с различным отношением кобальт-палладий 0,5 - 3 : 1. На образце с мольным соотношением палладия и кобальта 1 : 1 при 100 % конверсии винилацетилена селективность по 1,3-бутадиену составляет 61,3 %.

Введение в состав катализатора кобальта приводит к формированию биметаллических палладий-кобальтовых частиц с атомами палладия, характеризующихся большей электронной плотностью на предвнешней 3d-орбитали, что обуславливает повышение селективности по 1,3-бутадиену при гидрировании винилацетилена.

ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В МОЛЕКУЛАХ СО НА ЦЕ МЕНТНОМ $MnAlCa$ КАТАЛИЗАТОРЕ

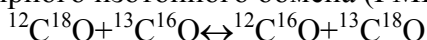
Бреева Н.В.

^aФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»
(125047 Москва, Миусская пл., 9), e-mail: n_breeva@mail.ru

^bООО «Химвэй Лимитед», (125480, Москва, бульвар генерала Карбышева, дом 5, корп 2, оф.64)

Одним из методов раскрытия механизмов химических реакций является использование меченных атомов. Настоящая работа посвящена исследованию марганецалюмокальциевого катализатора в реакции гомомолекулярного изотопного обмена в молекулах СО. Катализатор предоставлен лабораторией проф. Голосмана Е.З. Новомосковский институт азотной промышленности.

Кинетику гомомолекулярного изотопного обмена (ГМИО) СО:



изучали в стеклянной вакуумной установке статическим методом с принудительной циркуляцией газа в интервале температур -196 – $+500^{\circ}C$ при давлении СО 20 мм.рт.ст. Методика исследования и обработки экспериментальных результатов приведена в [1]

Характеристики катализатора представлены в таблице 1:

Таблица 1.

№	катализатор	$S_{уд}^{кг}$ м ² /г	Данные РФА	Пористая структура катализатора.
1	Mn-Al-Ca	104	Mn ₃ O ₄ , алюминаты кальция	Vмакропор-66% Vпереходных пор-33% Vмикропор -1%

Удельная каталитическая активность ($K_{уд}$) была исследована на 3-х навесках в интервале температур от -196 до $+500^{\circ}C$. Результаты исследования показали, что кинетика обмена хорошо описывается уравнением первого порядка.

В интервале $-196 \pm 25^{\circ}C$ на графике в координатах Аррениуса (рисунок 1.) наблюдается восходящая прямая, соответствующая энергии активации обмена $E \approx 14.6$ кДж/моль. При дальнейшем повышении температуры начинается резкое снижение $K_{уд}$ и появление в смеси молекул СО₂. При $500^{\circ}C$ количество СО₂ за 14 минут достигает 12 об%.

При температурах выше $300^{\circ}C$ наблюдался гетерообмен $C^{18}O$ с кислородом поверхности. Рассчитанные скорости гетерогенного обмена при $315^{\circ}C$ и $500^{\circ}C$ в 1060 раз выше, чем скорости гомомолекулярного обмена СО.

$$(K_{T=315^{\circ}C} = 0,224 \cdot 10^{10} \frac{\text{молекулСО}}{\text{см}^2\text{с}} \quad R_{T=323^{\circ}C} = 1,73 \cdot 10^{12} \left(\frac{\text{атомовО}}{\text{см}^2\text{с}} \right)$$

$$(K_{T=500^{\circ}C} = 0,141 \cdot 10^{10} \frac{\text{молекулСО}}{\text{см}^2\text{с}} \quad R_{T=500^{\circ}C} = 2,38 \cdot 10^{12} \left(\frac{\text{атомовО}}{\text{см}^2\text{с}} \right)$$

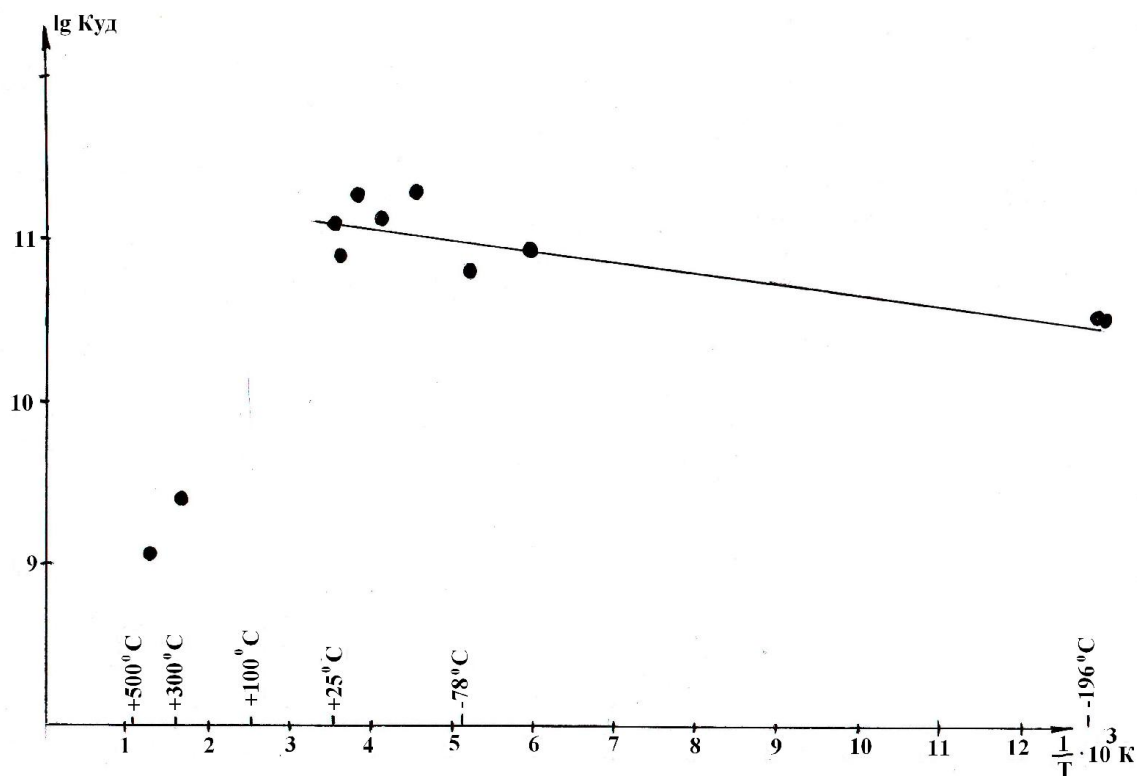
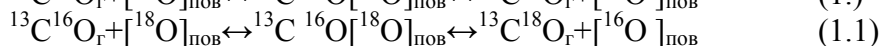
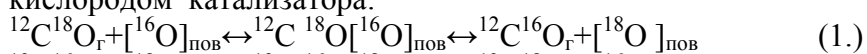


Рис.1. Зависимость $K_{уд}$ MnAlCa катализатора от температуры.

Изучение равновесной адсорбция CO на образцах было проведено объемным методом при температурах -196°C , -110°C , -80°C , -50°C , и $+25^{\circ}\text{C}$ изменения давления от 0,01 до 5 мм.рт.ст.

В интервале температур $-196 \pm 25^{\circ}\text{C}$ существует два типа адсорбционных центров со слабой энергией связи адсорбированного CO с поверхностью. При этих температурах обмен в молекулах CO протекает без участия кислорода катализатора, через слабо связанные с поверхностью комплексы из двух или более адсорбированных молекул CO. При высоких температурах обмен идет через комплексы адсорбированной CO с кислородом катализатора:



Однако полученные данные о появлении CO_2 в экспериментах при высоких температурах могут свидетельствовать о существовании еще одной формы взаимодействия CO с поверхностью марганцевого катализатора: адсорбированная CO может десорбироваться в виде CO_2 . С образованием этой формы адсорбции CO, по-видимому, связано наблюдаемое нами падение скорости гомообмена при температурах выше 60°C . На основании литературных данных в этом случае можно предполагать образование на поверхности ионов CO_3^{2-} .

Литература:

1. Бреева Н.В. Дис.канд.хим.наук.–М.: РХТУ им Д.И. Менделеева, 2004.-197с.
2. Garner W.E. Kingman F.E. Trans. Faraday Soc., 37, 322 (1931)
3. Garner W.E., Veal F.J., J. Chem. Soc. 1489 (1935)
4. Garner W.E., Maggs J., Trans Faraday Soc. 32, 1744 (1936)
5. Garner W.E. J. Chem. Soc. 1239 (1947)

КАТАЛИЗАТОРЫ STD-ПРОЦЕССА

Водорезова О.Ю.^а, Косова Н.И.^а, Курина Л.Н.^а, Воробьева В.М.^б, Штерцер Н.В.^б

^аТомский государственный университет, г. Томск, 634045, пр. Ленина 36,

^бИнститут катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск,
630090, пр. Академика Лаврентьева 5.

Диметиловый эфир (ДМЭ), благодаря низкому выбросу оксидов азота, близкому к нулю дымообразованию и высокому цетановому числу, используется как альтернативное топливо/добавка для дизельных двигателей. Он также применяется в качестве промежуточного соединения для получения ряда ценных химических веществ, таких как олефины, диметилсульфат и ацетат. В промышленности ДМЭ получают по схеме синтез-газ→метанол→ДМЭ. Перспективным и энергосберегающим является STD-процесс получения диметилового эфира (синтез-газ в ДМЭ) на катализаторах синтеза метанола и его дегидратации в одном реакторе. Кроме того, осуществление прямого синтеза ДМЭ позволяет устранить термодинамические ограничения реакции синтеза метанола [1, 2].

Ранее были установлены закономерности влияния параметров (способ загрузки катализаторов, давление, температура, объемная скорость сырья, H_2/CO) на эффективность STD-процесса. Установлена область благоприятных условий ведения процесса при загрузке катализаторов с промежуточным средним слоем: $P=3$ МПа, $T = 280$ °С, $H_2/CO = 2$, объемная скорость 576 ч⁻¹. Исследовано влияние реакционной среды на изменение состава и структуры катализаторов [3].

В данной работе для замены промышленного катализатора синтеза метанола Katalco-58 синтезированы медьсодержащие катализаторы методом соосаждения [4]: CuZnAl (CZA), CuZnAlCr (CZAC), CuZnAlZr (CZAZ).

Методами рентгенофазового анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии доказан качественный и количественный состав синтезированных образцов.

Методом БЭТ с помощью автоматического газо-адсорбционного анализатора “TriStar II” (3020) определено, что синтезированные образцы являются мезопористыми. Это подтверждается наличием петли гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции (рис.1). Размер пор достаточен для диффундирования молекул реагента во внутренние поры. Значения удельной поверхности синтезированных катализаторов CZA, CZAC, CZAZ отличаются незначительно и составляют 92, 106 и 107 м²/г соответственно.

Исследования образцов методом температурно-программированного восстановления проводилось на хемосорбционном анализаторе “Chemisorb 2750” в токе смеси 10% H_2 в аргоне. Из ТПВ-кривых видно (рис. 2), что образцы восстанавливаются в интервале температур до 350 °С. Причем восстановление образца CZAC протекает с двумя температурными максимумами 277 и 309 °С соответственно. Исходя из этих данных, температура восстановления для проведения каталитических исследований образцов выбрана 350 °С.

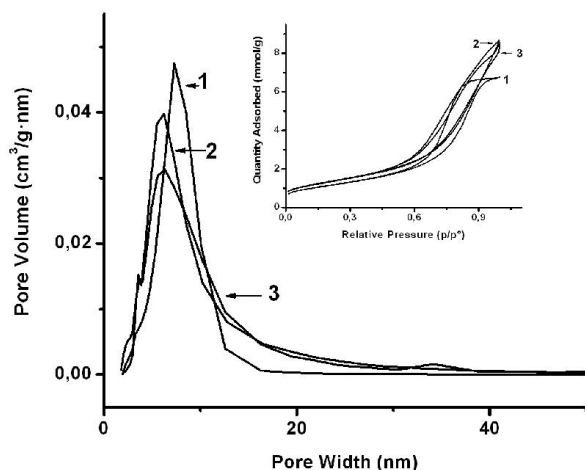


Рис. 1. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам и изотермы адсорбции-десорбции: 1- CZA, 2- CZAC, 3- CZAZ.

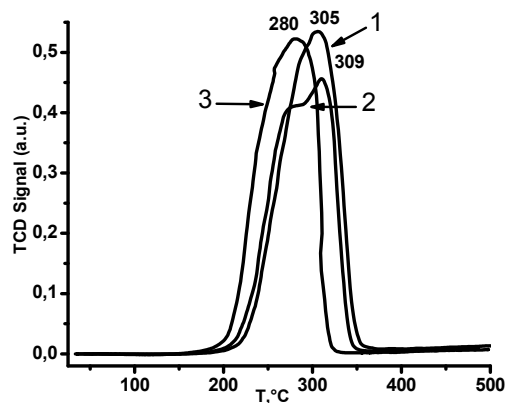


Рис. 2. ТПВ-спектры синтезированных катализаторов. Восстановление в смеси водорода с аргоном (10 %об. H₂+Ar), линейная скорость нагрева 10 °С/мин до 500 °С. 1- CZA, 2- CZAC, 3- CZAZ.

Все синтезированные катализаторы синтеза метанола показали активность в реакции синтеза метанола из синтез-газа при CO/H₂=2, P=3 МПа, T=280 °С.

Исследования проведены с использованием оборудования ТРЦКП ТГУ.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 13-08-98129 p_сибирь_a

Литература

1. А.Я. Розовский, Химия в интересах устойчивого развития 2008, 13.
2. D. Mao, W. Yang, J. Xia et al., Journal of Catalysis 2005, 230.
3. Н. И. Косова, Л. Н. Курина, Л. П. Шиляева, Жур. Физ. Химии 2011, 7, 85.
4. Пат. RU 2055639 Рос. Фед.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕТОКСИКАЦИИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Горностяева В.В., Николаева К.А., Нефёдова Н.В., Петров А.Ю., Синицин С.А.

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., дом 9

Крупнотоннажные технологические процессы, включая каталитический и термический крекинг, коксование, оборудование для производства битума, сопровождаются выделением значительных объемов отходящих газов переменного состава, содержащих оксиды углерода, азота, серы и другие высокоактивные и высокотоксичные соединения, что существенно ухудшает экологическую обстановку как на самих производствах, так и на значительном удалении от них. Существующие технологии связывания и улавливания отходящих газов являются материало- и ресурсоемкими, что ограничивает их внедрение, в том числе, и в силу дополнительных эксплуатационных издержек.

Поскольку эксплуатация установок сопровождается оперативным (и не всегда прогнозируемым) изменением характеристик отходящих газов (температура, расход, состав), это приводит к нарушению условий эксплуатации катализатора и сокращению срока его службы в силу как механического износа, так и возможного отравления. В этой связи, монооксид углерода (СО) следует признать одним из наиболее активных и токсичных компонентов отходящих газов различного происхождения.

Известно, что высокодисперсные нестехиометрические оксиды переходных металлов со структурой шпинели ($MgAl_2O_4 = AB_2O_4$) и композиции на их основе активны при конверсии СО, причем их каталитическая активность может быть сопоставима с лучшими образцами катализаторов, основанных на металлах платиновой группы, а также – редкоземельных элементах (РЗЭ).

Образцы катализатора получали термолизом при 900°C смеси органических солей соответствующих металлов – железа, марганца, кобальта, никеля, цинка, меди; для контроля атмосферы в зоне синтеза в указанную смесь дополнительно вводили органические соли аммония, играющие роль восстановителя. Исследовали особенности термолиза органических солей металлов в восстановительной атмосфере. В частности, был установлен оптимальный состав шихты, позволивший исключить продув печи инертным газом в течение всего времени синтеза и избежать окисления образующегося в процессе термолиза двойного или сложного оксида со структурой шпинели.

Выбор температуры 900°C при термолизе смеси органических солей обусловлен необходимостью сближения скоростей разложения индивидуальных веществ. Смесь исходных реагентов тщательно перемешивали и диспергировали, с целью увеличения однородности и сокращения диффузионного пути перед термолизом. Образцы нагревались вместе с печью в течение 1 часа до требуемой температуры и обжигались при этой температуре в течение различного времени, до 24 часов. После прокаливании образцы остывали вместе с выключенной печью, также в течение 1 часа, после чего выгружались в эксикатор со смесью силикагеля и цеолита, заполненный высокочистым азотом или аргоном, где они естественным образом остывали до комнатной температуры.

Установлено и экспериментально подтверждено, что сложный оксид железа (феррит) является более эффективным катализатором окисления монооксида углерода, чем полученные по той же методике оксиды прекурсоров, в частности, магнетит. Рассчитан и экспериментально подтвержден предел замещения катионов железа катионами-проторами без структурной деградации шпинельной решетки феррита – до 25-30% по массе. Это справедливо как для оксидов железа, так и для других испытанных проторов – марганца, кобальта, никеля, цинка, меди.

Проанализировав и воспроизведя опубликованные методики синтеза ферритов, авторы установили, что требуемую каталитическую активность проявляют именно высокодефектные кислород-дефицитные ферриты (КДФ), синтезируемые в процессе термолиза в восстановительной атмосфере, причем она имеет приоритет перед температурой и временем прокаливании, что установлено в ходе анализа дифрактограмм, попутно была показана необходимость введения в состав шихты дополнительно к карбонату аммония более термически стойких органических солей аммония, например, оксалата и цитрата, что позволило сохранить восстановительную атмосферу в зоне синтеза в течение всего времени нагрева и обеспечило смещение равновесия в сторону образования двойных и сложных оксидов.

Проточная установка для исследования каталитической конверсии имеет модульное исполнение, она состоит из реактора синтеза монооксида углерода, реактора конверсии, цифрового контроллера и блока расходомеров. Для получения монооксида углерода высокочистый углекислый газ из баллона пропускают через разогретый до требуемой температуры (обычно – 1050°C, задается контроллером, связанным с нагревательным контуром снаружи и термопарой внутри) кварцевый реактор, заполненный прокаленным нефтяным коксом. Полученный монооксид углерода поступает в блок смешения, расход

оксида углерода, воздуха и диоксида углерода контролируется расходомерами. Внутренний корпус реактора конверсии содержит кварцевую решетку, на которую загружается ферритовый агломерат или иная испытуемая система, масса образца составляет 20-30 грамм, сечение реактора - 32 мм, высота слоя катализатора составляет 50-60 мм. Температурный режим в реакторе конверсии также задается контроллером, связанным с термопарой между корпусами реактора и нагревательным контуром снаружи. Отдельная термопара регистрирует температуру внутри слоя катализатора.

Для предварительной оценки эффективности конверсии реактор с загруженным продуктом продували смесью монооксида углерода, диоксида углерода и увлажненного воздуха, имитирующей состав дымовых газов на установке каталитического крекинга, при этом варьировали расход газовой смеси (200-500 см³/мин покомпонентно) и температуру – от 350 до 750°C.

Результаты предварительных испытаний на проточной установке конверсии

Система	Температура 50% конверсии монооксида углерода	Конверсионный максимум, соотв. ему температура
FeO _x	625	95%, 700°C
CoO _x	375	86%, 525°C
MnO _x	575	89%, 700°C
MnFe ₂ O ₄	425	98%, 600°C
CoFe ₂ O ₄	625	93%, 700°C

ВЫСОКОПОРИСТЫЙ ЯЧЕИСТЫЙ МАТЕРИАЛ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ НОСИТЕЛЬ ДЛЯ КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛАЦЕТИЛЕНА И ПРОПАДИЕНА В ПРОПАН-ПРОПИЛЕНОВОЙ ФРАКЦИИ

А.И. Ласкин^а, А.В. Борецкая^а, И.Р. Ильясов^а, В.М. Шатилов^б, А.А. Ламберов^б

^аКазанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

^бОАО "Нижнекамскнефтехим"

Применяемые в настоящее время в промышленных процессах селективного гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов зернистые палладиевые катализаторы на основе оксида алюминия с нерегулярным слоем в виде сфер, цилиндров или других геометрических форм характеризуются неудовлетворительными тепло- и массопереносом в катализаторном слое. Плохая теплопроводность неорганического носителя, обуславливающая формирование локальных перегревов в реакторе, также как и диффузионные ограничения реагентов внутри зерна катализатора, приводят к ухудшению показателей работы катализатора в результате протекания побочных реакций глубокого гидрирования ацетиленовых и диеновых углеводородов до алканов и процессов олигомеризации, приводящих к снижению селективности по основному компоненту и ускоренной дезактивации катализатора соответственно.

В данной работе в качестве перспективного носителя для катализатора селективного гидрирования метилацетилена и пропадиена в пропан-пропиленовой фракции был выбран композиционный высокопористый ячеистый материал на основе никеля (ВПЯМ), представляющий собой сетчато-ячеистую структуру с размером ячеек 2 мм,

сформированный никелевыми перемычками шириной 200 мкм, на которых закреплен слой γ - Al_2O_3 толщиной 20 мкм, удельная поверхность которого равна $319 \text{ м}^2/\text{г}$, общий порометрический объем $0,135 \text{ см}^3/\text{г}$. Методами ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода, хемосорбционного титрования CO , ТПВ водородом показано формирование на γ - Al_2O_3 /ВПЯМ восстановленных частиц палладия со средним диаметром равным 3,5 нм, характеризующихся узким диапазоном распределения частиц по размерам в отличие от нанесенных частиц активного компонента на традиционный γ - Al_2O_3 , и высокой селективностью по пропилену до 90 % с низким количеством образующихся олигомеров.

ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИОЛОВ : ОТ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДО НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Мамонтов Г.В., Магаев О.В., Салаев М.А., Крейкер А.А., Князев А.С., Водякина О.В.

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

Парциальное окисление спиртов является важным каталитическим процессом для получения ряда ценных органических веществ, в первую очередь альдегидов и кислот. Наиболее активными катализаторами в этих реакциях являются металлы подгруппы меди, которые используются в промышленности для окисления метанола в формальдегид, этиленгликоля в глиоксаль и т.д. Серебряные катализаторы являются наиболее эффективными, однако использование менее активных медных катализаторов обусловлено их низкой стоимостью. С развитием катализа промышленность постепенно переходит на использование более новых и высокоэффективных катализаторов, чаще всего нанесенных, высокая активность которых определяется высокодисперсным (наноразмерным) состоянием активного компонента. Однако для некоторых процессов, например, окисления этиленгликоля в глиоксаль, несмотря на все недостатки массивных катализаторов, таких как низкая удельная поверхность, быстрая дезактивация за счёт спекания активной поверхности и процессов углетождения, до сих пор широко используются поликристаллические серебряные, медные и серебро-медные катализаторы. Для увеличения их активности используют различные промоторы, однако в условиях каталитического процесса (450 - $650 \text{ }^\circ\text{C}$, окислительно-восстановительные компоненты, низкое содержание кислорода) срок службы катализаторов остаётся невысоким.

При модифицировании поликристаллического серебряного катализатора соединениями фосфора было показано, что на поверхности катализатора образуется полифосфатный слой, при длительной обработке которого в окислительной среде или условиях каталитического процесса происходит диффузия серебра через этот слой [1]. При этом на поверхности катализатора концентрируется серебро в виде частиц, а также ионов и кластеров, участвующих в целевом превращении этиленгликоля в глиоксаль [2]. При модифицировании фосфорной кислотой нанесённого серебряного катализатора производства формальдегида (носитель – алюмосиликат, $\omega(\text{Ag}) \sim 34 \text{ \% мас.}$, $S_{\text{уд}} = 0,3 \text{ м}^2/\text{г}$) наблюдается увеличение селективности по целевому продукту, а также увеличение стабильности нанесённых частиц серебра к спеканию [3], однако, как и для поликристаллического серебряного катализатора наблюдалось постепенное снижение активности катализатора за счёт потери фосфатного компонента. Использование таких катализаторов возможно только при постоянном введении в реакционную смесь фосфорорганических соединений.

Решением проблемы высокой активности и высокой стабильности явилась разработка наноструктурированного катализатора, представляющего собой силикатно-фосфатную матрицу-носитель с включенными наночастицами активного компонента [4]

(рис. 1). Роль первичного носителя (SiO_2) заключается в обеспечении необходимой пористости и стабилизации фосфатного компонента за счёт капиллярных сил и химического взаимодействия. Активный компонент (Ag , Cu , Au) находится в виде наночастиц и стабилизирован фосфатным компонентом. Серебро в присутствии фосфатного компонента способно обратимо окисляться и восстанавливаться под воздействием соответствующих окислительно-восстановительных обработок [5], что обеспечивает возможность перераспределения серебра в этой системе, а также снижение количества центров глубокого окисления и, соответственно, высокий выход целевого продукта глиоксала [6]. Помимо стабилизации активного компонента, роль фосфатного компонента также заключается в адсорбции этиленгликоля с обеспечением необходимой конфигурации адсорбированной молекулы этиленгликоля для дальнейшего последовательного превращения в гликолевый альдегид и глиоксаль [7].

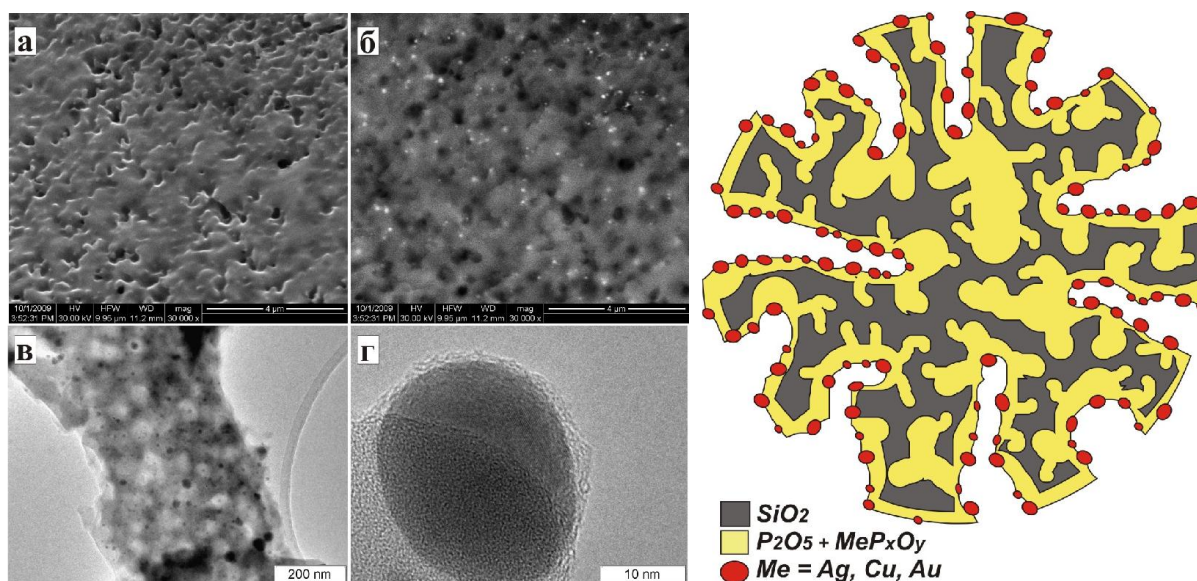


Рис. 1. СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) изображения и схема организации $\text{Ag/P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ катализатора

Таким образом, показано, что особенности поведения серебра в присутствии фосфатного компонента могут быть перенесены от поликристаллических к нанесённым и наноструктурированным катализаторам, являющимся более активным и стабильным в реакции окисления диолов (этиленгликоля в глиоксаль, пропиленгликоля в метилглиоксаль). Использование пористых матриц-носителей с включённым мобильным активным компонентом является перспективным для создания катализаторов, работающих в условиях высоких температур и окислительно-восстановительных сред. Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки РФ в рамках Госзадания, а также фонда РФФИ в рамках проекта 13-03098052 р_сибирь_a.

Литература

1. Князев А.С., Магаев О.В., Водянкина О.В., Титков А.И., Саланов А.Н., Кошечев С.В., Боронин А.И., Кинетика и катал из 2005, 46, 161.
2. Magaev O.V., Knyazev A.S., Vodyankina O.V., Dorofeeva N.V., Salanov A.N., Boronin A.I., Applied Catalysis A: General 2008, 344, 142.
3. Князев А.С., Сушкова Е.В., Водянкина О.В., Саланов А.Н., Шмотин В.С., Шиляева Л.П., Курина Л.Н., Нефтехимия 2003, 43, 454.
4. Водянкина О.В., Князев А.С., Магаев О.В., Изаак Т.И. Патент РФ №2340395, 2008.
5. Мамонтов Г.В., Изаак Т.И., Магаев О.В., Князев А.С., Водянкина О.В., Журн. Физ. Химии 2011, 85, 1657.
6. Mamontov G.V., Magaev O.V., Knyazev A.S., Vodyankina O.V. Catalysis Today 2013, 203, 122.
7. Мамонтов Г.В., Князев А.С., Паукштис Е.А., Водянкина О.В. Кинетика и К атал из, 2013, 54, 776.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АЛЮМООКСИДНОГО НОСИТЕЛЯ НА СОСТОЯНИЕ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НЕПРОМОТИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА

Назаров^а Максим Владиславович, Ильясов^а Ильдар Равилевич,
Ламберов^а Александр Адольфович

^аКафедра физической химии. Химический институт им. А.М. Бутлерова.
Казанский (Приволжский) федеральный университет. Ул. Кремлевская, 18. г. Казань, 420008.
Республика Татарстан, Россия. Тел.: (843) 233-75-36. E-mail: humic-acid@mail.ru

Процесс каталитического гидрирования ацетиленовых углеводородов в составе этиленовых смесей предназначен для получения высокочистого этилена, который в дальнейшем используют в процессах полимеризации. Примеси ацетилена приводят к отравлению катализатора полимеризации и ухудшению характеристик полимеров, что обуславливает жесткие требования по его концентрации в этиленовом сырье (≤ 3 ppm). Гидрирование ацетилена обычно осуществляют на палладиевых катализаторах, нанесенных на Al_2O_3 в качестве носителя, которые являются наиболее селективными монометаллическими катализаторами, в адиабатических реакторах с неподвижным слоем катализатора. Процесс протекает при температуре 60-70 °С, концентрация ацетилена уменьшается с ~ 5000 до менее 3 ppm, с незначительным (1 %) гидрированием этилена в этан. Проблемы, возникающие со всеми Pd катализаторами гидрирования ацетилена, заключаются в образовании продукта олигомеризации “зеленого масла”, который приводит к дезактивации катализатора коксом, в основном за счет спилловера водорода на носитель катализатора; и в потере селективности и активности за счет спекания металла во время регенерации.

С момента своего открытия с начала 70-х годов, высокопористые проницаемые ячеистые материалы обладают рядом существенных структурных особенностей, обуславливающих их специфические гидрировальные, физические и прочностные характеристики. Например, высокое значение открытой пористости (80-97) % и сравнительно большой размер “окон” между ячейками, регулируемый от 0,3 до 4,0 мм, в сочетании с отсутствием полностью закрытых ячеек обеспечивает значение коэффициента проницаемости ВПЯМ порядка $(0,8-5,0) \times 10^{-8} \text{ м}^2$, т.е. по проницаемости ВПЯМ превосходит все другие проницаемые материалы на 1-5 порядков. Эти свойства позволили применять ВПЯМ в самых различных областях, включая их использование в качестве носителя катализатора гидрирования.

Целью работы являлось изучение структурных и каталитических свойств катализаторов на основе ВПЯМ в реакции селективного гидрирования ацетилена при различных экспериментальных условиях и сравнение с результатами, полученными на традиционном катализаторе в аналогичных условиях.

Исследованы физико-химические и структурные особенности оксида алюминия, нанесенного на высокопористый проницаемый ячеистый материал. Установлено, что при одинаковой удельной поверхности традиционного оксида алюминия и оксида, нанесенного на ВПЯМ, снижается объем пор и распределение пор по диаметрам переходит из бимодального в мономодальное, что приводит к снижению диффузионных ограничений и облегчается доступ реагирующих молекул к активному компоненту катализатора. Нанесение активного компонента из органических солей палладия, не смотря на меньшую дисперсность, полученную при нанесении на ВПЯМ, приводит к более однородному распределению активного компонента по сравнению с традиционным $\delta-Al_2O_3$. Показано, что локализация палладия на поверхности $\delta-Al_2O_3/Ni$ (ВПЯМ) определяет повышенную селективность по этилену катализаторов данного типа.

АКТИВАЦИЯ ЗОЛОТА ЗА СЧЁТ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА ДЛЯ РЕАКЦИИ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ ВОДОРОДЕ

Одинцов А.А.^а, Салимова Е.В.^а, Сергеев М.О.^а, Ревина А.А.^б, Боева О.А.^а

^аРоссийский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

^бИнститут физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН

Как известно, массивное золото не проявляет каталитической активности в отношении реакций, протекающих с участием молекулярного водорода в области отрицательных температур, без предварительной активации. Для активации золота можно пойти несколькими путями.

В своей работе [1] В.В. Городецкий, В.И. Савченко и Г.К. Боресков показали, что активация массивных плёнок золота для реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода возможна за счёт адсорбции предварительно диссоциированного водорода.

Предложенный метод активации золота в отношении реакции дейтеро-водородного обмена является достаточно трудоёмким, а десорбция атомарного водорода при температурах выше $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит практически к невозможности получения катализаторов на основе золота, активированного данным методом, для реакций с участием водорода в криогенных условиях без предварительной трудоёмкой регулярной активации их в случае периодически работающих установок.

Возможен совершенно иной подход к активации золота в отношении реакции изотопного обмена, который основан на так называемом размерном эффекте. Именно последний подход был использован в данной работе.

В работе синтезированы наночастицы золота, которые нанесены на оксид алюминия, выполняющий роль носителя активного компонента катализатора.

Для получения наночастиц металлов с узким разбросом по размерам выбран способ синтеза частиц в обратных мицеллах [2].

В результате многочисленных экспериментов, проведённых в широком диапазоне температур от $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, показано, что при переводе золота в нанодисперсное состояние, реакция гомомолекулярного изотопного обмена водорода начинает протекать со значительной скоростью. Для сравнения, значение удельной каталитической активности при температуре $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ на относительно крупных наночастицах размером $4,2\text{ нм}$ более чем в 10 раз выше, чем на активированной атомарным водородом плёнке золота, а на мелких частицах размером $0,7\text{ нм}$ – более двух порядков.

На рис. 1(а) представлены аррениусовские зависимости удельной каталитической активности от температуры для образца на основе наночастиц золота, а также, для сравнения – активированной и не активированной плёнок золота.

Из графика видно, что плёнка золота, полученная испарением металла в высоком вакууме на стекло реактора, ниже комнатной температуры не обладает каталитической активностью, которую можно измерить. При этом энергия активации реакции составляет 30 кДж/моль . При адсорбции на плёнку предварительно атомизированного водорода (на раскалённой вольфрамовой спирали) наблюдалась активность золота в области отрицательных температур. Однако, при переходе к температуре $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ атомарный водород полностью десорбировался с поверхности плёнки и активность золота исчезала. Таким образом, получить активность золота в диапазоне температур от $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+30\text{ }^{\circ}\text{C}$ не удалось.

В отличие от массивного образца золота в виде плёнки, наночастицы обладают каталитической активностью во всем диапазоне температур $-196\text{ }^{\circ}\text{C} \div +100\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этом удельная каталитическая активность наночастиц золота превышает удельную каталитическую активность плёнки золота во всем изучаемом интервале температур. Таким образом, с помощью размерного эффекта удалось активировать золото.

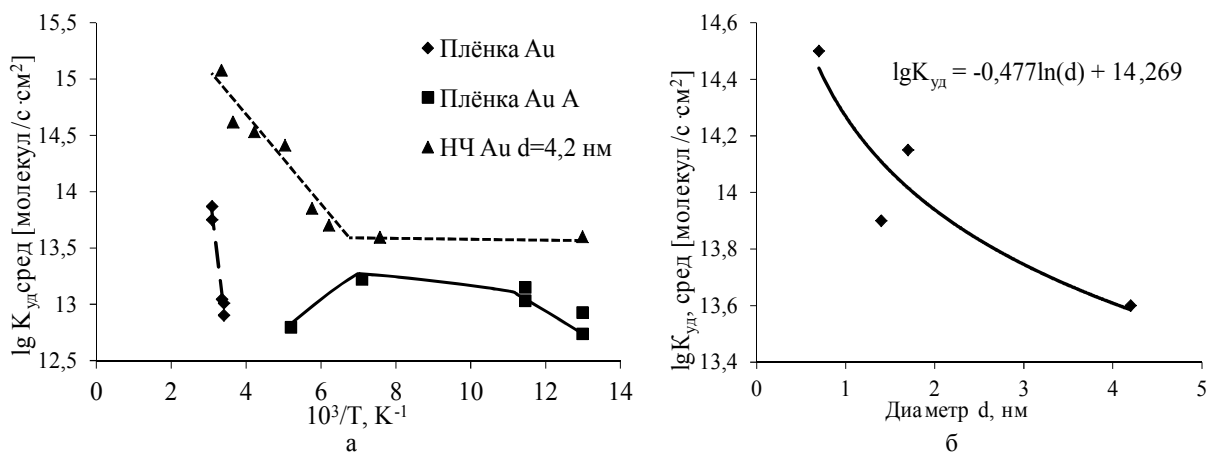


Рис. 1. (а): Сравнение каталитической активности образца Au/ γ -Al₂O₃ со средним размером частиц 4,2 нм (НЧ Au d=4,2 нм) и активированной (плѣнка Au А) и не активированной (плѣнка Au) плѣнки золота; (б): Зависимость удельной каталитической активности при T=-196 °С наночастиц золота от их размера.

В данной работе исследованы образцы на основе наночастиц золота различных размеров (0,7 нм; 1,4 нм; 1,7 нм; 4,2 нм), полученных из обратномиецеллярных растворов (ОМР). Все они проявили достаточно высокую каталитическую активность в отношении реакции гомомолекулярного изотопного обмена водорода.

Выявлена чѣткая зависимость удельной каталитической активности наночастиц золота от размера, которая наглядно представлена рис. 1(б).

Выводы:

1. Получены высокоактивные каталитические системы на основе наночастиц золота;
2. Выявлена размерная зависимость удельной каталитической активности наночастиц золота: с уменьшением размера частиц каталитическая активность возрастает.

Литература

1. Г.К. Боресков, В.И. Савченко, В.В. Городецкий. Влияние адсорбции атомарного водорода на каталитическую активность меди и золота в реакции дейтеро-водородного обмена. Доклады Академии наук СССР. 1969. Том 189, №3.
2. Ревина А.А. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения. Патент РФ №2312741. Бюл. 35. 2007.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ НА ПОВЕРХНОСТНО-СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА γ -Al₂O₃

Шуляк Д.В., Матвеев В. А., Майоров Д.В.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева Кольского научного центра Российской академии наук, 184209, Мурманская область, г. Апатиты, мкр. Академгородок, 26а. e-mail: shulyak@chemy.kolasc.net.ru

В последние годы нефтеперерабатывающая промышленность выдвигает к катализаторам ряд новых требований, целиком относящихся к свойствам носителя, в

качестве которого обычно используется γ - Al_2O_3 . Одной из важнейших характеристик носителя является его структура. Носитель катализатора должен обладать не только развитой удельной поверхностью $S_{\text{уд.}} = 340 - 360 \text{ м}^2/\text{г}$ и высокой пористостью $V_{\text{пор}} = 0.8 - 1.0 \text{ см}^3/\text{г}$, но также иметь поры средним диаметром $D_{\text{пор}} = 10 - 12 \text{ нм}$. Такие поверхностно-структурные характеристики обеспечивают наибольшую дисперсность активного компонента катализатора и минимизируют пространственные затруднения при протекании целевых реакций.

Целью данной работы являлось изучение влияния природы исходных реагентов на поверхностно-структурные свойства γ - Al_2O_3 .

Для получения γ - Al_2O_3 использовали метод твердофазного гидролиза кристаллогидратов солей металлов, разработанный в ИХТРЭМС КНЦ РАН [1, 2].

В качестве прекурсоров использовали квасцы $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ марки «ч», $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ марки «ч» и $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «ч»; в качестве основных реагентов – $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ марки «чда» и Na_2CO_3 марки «хч».

Образцы γ - Al_2O_3 получали следующим образом: соли алюминия и основные реагенты тщательно смешивали, полученную реакционную массу выщелачивали водой. Затем осадки отделяли от маточных растворов, промывали, высушивали и подвергали термообработке при температуре 550°C в течение 2 часов.

Полученные образцы были изучены методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Удельную площадь поверхности, объем и диаметр пор определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе ТриСтар 3020 (фирмы Micromeritic). Удельную площадь поверхности и пористость рассчитывали методами БЭТ и ВЖН соответственно.

Проведенные исследования показали, что наилучшими поверхностно-структурными свойствами обладает γ - Al_2O_3 , полученный при взаимодействии нитрата алюминия и карбоната аммония, имеющий $S_{\text{уд.}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{\text{пор}} = 1.0 \text{ см}^3/\text{г}$ и средний диаметр пор равный 13.10 нм. Установлено, что на поверхностно-структурные свойства γ - Al_2O_3 в большей степени оказывает влияние вид основного реагента, чем природа соли алюминия.

Литература

1. Пат. 2375306 РФ, МПК С01F 7/02. Способ получения гидрата оксида алюминия. Б.И. 2009, 34.
2. В.А. Матвеев, Хим. технология 2009, 10, 8. С. 449–453.

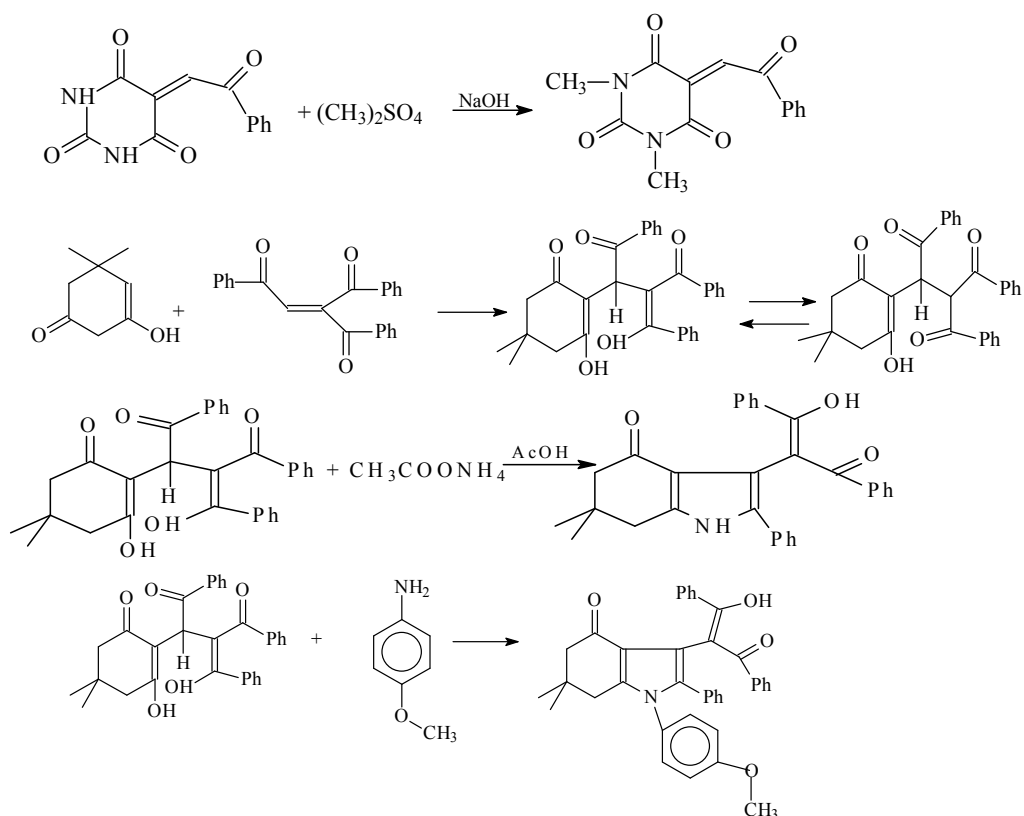
Химическая технология

СИНТЕЗ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ НА ОСНОВЕ МЕТИЛНАКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Ангина А. В.

Дальневосточный федеральный университет

Изучение спектра биологической активности органических соединений методами компьютерного моделирования на сегодняшний день является актуальной научной проблемой. В нашей работе для изучения потенциальной биологической активности были выбраны соединения, полученные на основе барбитуровой кислоты, димедона, а также продукты их N-гетероциклизации. Все соединения, за исключением производных барбитуровой кислоты, получены впервые и ранее в литературе не описывались. Структуры соединений подтверждены данными ИК-спектров и ЯМР ^1H .



В качестве рецепторов для проведения докинга нами были использованы различные белки, выбор которых основывался на данных программы PASS online. Регионаправленность реакции N-гетероциклизации изучена квантово-химическими методами с использованием программного пакета Firefly 71G. Подтверждено, что наиболее вероятно образование производного тетрагидроиндола.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВОГО ПОЛИБЕНЗИМИДАЗОЛА НА ОСНОВЕ МОНОМЕРА АБ-ТИПА

Бегунов Роман Сергеевич, Валяева Ася Николаевна

Ярославский государственный университет и м. П.Г. Демидова, 150000, г. Ярославль, ул.
Советская, д. 14

Полибензимидазолы обладают широким спектром полезных свойств: механической и химической стабильностью при высоких температурах эксплуатации. Этим обусловлено применение данных полимеров в различных отраслях производства, науке и технике. Интересным представляется использование полибензимидазолов в виде комплекса с сильными минеральными кислотами в качестве твердополимерных электролитов для топливных элементов. Ключевой характеристикой таких электролитов является протонная проводимость, которая определяется количеством связанной с полибензимидазолом кислоты (допирующего агента) и сильно зависит от структуры полимера. Так, наличие основных фрагментов способствует увеличению допанта и улучшению рабочих параметров протонпроводящей мембраны.

В связи с этим, был осуществлен синтез нового полибензимидазола, содержащего фенокси-фрагменты в главной полимерной цепи. Получение поли[2-(6-хлор)-(4'-оксифенилен)-5-бензимидазола] (6-Х-ПФОБИ) осуществляли согласно приведенной ниже схеме:

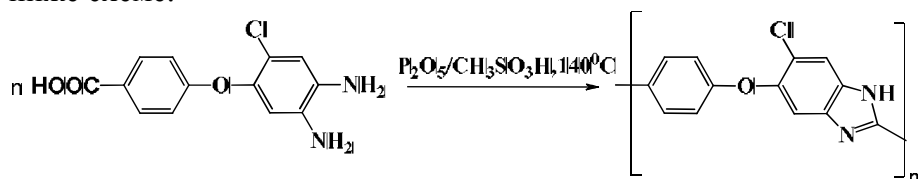


Рис. 1. Схема синтеза 6-Х-ПФОБИ

Процесс гомополиконденсации проводили при температуре 140 °С в реактиве Итона. Для получения высокомолекулярных органорастворимых полимеров, избегая при этом побочных процессов «сшивки», было проведено исследование влияния времени процесса на вязкостные характеристики полимера. Наиболее высокую приведенную вязкость раствора, равную 0.98 дл г⁻¹ и хорошую растворимость в амидных растворителях имел полибензимидазол, выделенный из реакционной массы через 4.5 ч после начала синтеза. В дальнейшем эта фракция использовалась для полива пленок, исследования структуры и физико-химических характеристик 6-Х-ПФОБИ, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики и 6-Х-ПФОБИ

Полимер	T _{разм} , °С (10 кг/см ²)	T _{10%} , °С	T _{50%} , °С	T _{дестр.} , °С	η _{пр} , дл г ⁻¹ (25 °С, с=0,5 г/дл)	E, МПа
6-Х-ПФОБИ	310	454	509	390	0.98 (N-MP)	2060-2100

На основании полученных данных можно сделать вывод, что 6-Х-ПФОБИ обладает высокими физико-химическими характеристиками, схожими с известным поли[2-(4'-оксифенилен)-5-бензимидазолом] (ПФОБИ), не содержащим атома хлора, который на данный момент используется в качестве основы твердополимерного электролита высокотемпературных топливных элементов. В связи с этим, 6-Х-ПФОБИ является перспективным полимером для использования в комплексе с минеральными кислотами в качестве протонпроводящих мембран.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 178 в рамках базовой части государственного задания на НИР ЯргУ).

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ И ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОДЕПАРАФИНИЗАЦИИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ОСНОВЕ

Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет
Россия, 634050, г. Томск, проспект Ленина, 30

Установка гидродепарафинизации предназначена для переработки смеси атмосферного газойля с прямогонной дизельной фракцией и бензина висбрекинга с целью улучшения низкотемпературных свойств продуктов. Депарафинизация сырья обеспечивается за счет повышенного давления (6,9 МПа) и применения современных Ni-содержащих катализаторов. В результате процесса получают дизельные фракции, бензин и углеводородный газ. Стабильный бензин направляется на установки риформинга в качестве компонента сырья. Дизельные фракции 180-240 °С и 240-340 °С используются в качестве компонентов летнего и зимнего дизельного топлива [1].

Технологический режим процесса значительно зависит от химического состава сырья, активности катализатора, требуемой степени депарафинизации. Целью данной работы является разработка математической модели процесса гидродепарафинизации и исследование влияния технологических параметров на состав получаемых продуктов с использованием математической модели.

Разработка математической модели включает оценку термодинамической вероятности протекания реакций в условиях проведения процесса (давление 6,9 МПа, температура 375 °С) с целью составления схемы превращений углеводородов, создание и программная реализация кинетической модели, оценка кинетических параметров реакций [2].

Термодинамический анализ реакций проведен с использованием неэмпирического квантово-химического метода DFT, реализованного в программе Gaussian, теоретическое приближение B3LYP, базис 3-21G.

Термодинамические характеристики реакций, которые представляют схему превращений углеводородов в процессе гидродепарафинизации, представлены в таблице 1.

Кинетическая модель процесса представляет собой систему дифференциальных уравнений изменения концентраций компонентов по времени контакта и начальные условия. Уравнения кинетической модели имеют следующую общую форму [3]:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = \sum v_i W_j$$

Начальные условия: $\tau=0$, $C_i=C_{i0}$, где i – соответствующая группа углеводородов (моноароматические углеводороды, полиароматические углеводороды, олефины, n-парафины C_5-C_9 , n-парафины $C_{10}-C_{27}$, нафтены, и-парафины), W – скорость реакции, j – номер соответствующей реакции.

Кинетическая модель программно реализована с применением языка программирования DELPHI 7.

Оценка кинетических параметров реакций проведена путем решения обратной кинетической задачи с применением экспериментальных данных, полученных в ходе эксплуатации установки гидродепарафинизации (таблица 1).

Таблица 1. Термодинамические и кинетические параметры реакций процесса гидродепарафинизации

Реакция	ΔG , кДж/моль	k
1. Гидрирование полиароматических углеводородов	- 65,14	$7,00 \cdot 10^{-4}$
2. Гидрирование олефинов	- 52,22	2,30
3. Гидрирование моноароматических углеводородов	- 32,52	$5,24 \cdot 10^{-3}$

4. Гидрокрекинг н-парафинов C ₁₀ – C ₂₇	– 85,16	4,50 · 10 ²
5. Изамеризация н-парафинов C ₅ – C ₉	– 5,85	1,80 · 10 ⁻²
6. Циклизация и-парафинов	– 11,68	1,50 · 10 ⁻⁴

С использованием разработанной модели исследовано влияние расхода ВСГ (водородсодержащего газа) на состав продукта.

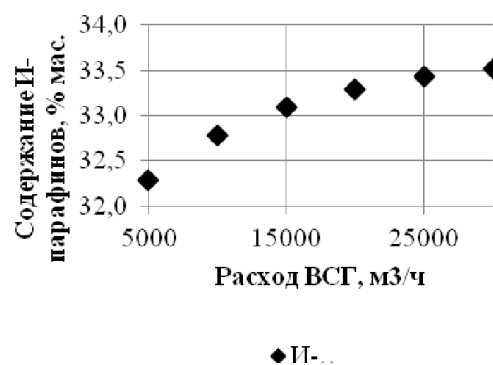
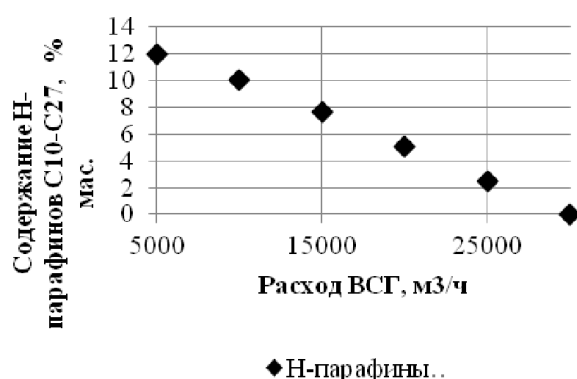


Рис. 1. Зависимость содержания н-парафинов C₁₀–C₂₇ в продукте от расхода ВСГ

Рис. 2. Зависимость содержания и-парафинов в продукте от расхода ВСГ

Как видно из рис. 1 и 2 с увеличением расхода ВСГ на 25 000 м³/ч содержание н-парафинов C₁₀–C₂₇ увеличивается на 12 % мас., содержание и-парафинов увеличивается на 1,2 %, что объясняется повышением роли реакции гидрокрекинга н-парафинов C₁₀–C₂₇ с образованием н-парафинов C₅–C₉, которые участвуют в реакциях изомеризации, приводя к увеличению содержания и-парафинов в продукте.

Таким образом, разработана математическая модель процесса гидродепарафинизации дизельных топлив, которая позволяет проводить исследование влияния технологического режима на эффективность процесса, оптимизировать технологические параметры в зависимости от состава сырья.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ НШ-422.2014.8

Литература

1. Фалеев С.А., Белинская Н.С., Иванчина Э.Д., Ивашкина Е.Н., Францина Е.В., Силко Г.Ю. Оптимизация углеводородного состава сырья на установках риформинга и гидродепарафинизации методом математического моделирования // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2013 - № 10. – С. 14-18
2. E.V. Frantsina, E.N. Ivashkina, E.D. Ivanchina, R.V. Romanivskii. Developing of the mathematical model for controlling the operation of alkane dehydrogenation catalyst in production of linear alkyl benzene // Chemical Engineering Journal, 238 (2014), 129-139
3. Белинская Н.С., Силко Г.Ю., Францина Е.В., Ивашкина Е.Н., Иванчина Э.Д. Разработка формализованной схемы превращений углеводородов и кинетической модели процесса гидродепарафинизации дизельных топлив // Известия Томского политехнического университета. – 2013 – Т. 322 - № 3. – с. 129-133

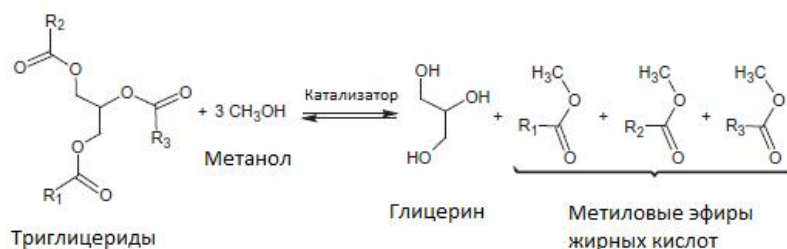
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЕГО АКТИВНОСТЬ И СТАБИЛЬНОСТЬ В ПРОЦЕССЕ ПАРОФАЗНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ГЛИЦЕРИНА В АКРОЛЕИН

Данов С.М., Есипович А.Л., Рогожин А.Е., Белуосов А.С.

Нижегородский государственный технический университет им. П. Е. Алексеева
606026, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49
artem_belousov17@mail.ru

В последние годы в условиях высокой стоимости минеральных ресурсов и ужесточения требований к экологичности химических производств активно развивается направление использования возобновляемого растительного сырья в химической промышленности.

Одним из наиболее перспективных видов переработки такого сырья является получение акролеина из глицерина. По оценкам специалистов при сохранении тенденции роста стоимости нефтепродуктов технология дегидратации глицерина составит существенную конкуренцию традиционной технологии на основе пропилена за счет использования потенциально более дешевого возобновляемого природного сырья и более высокой экологичности [1]. Это связано с резким ростом объемов производства биодизеля, которое только в странах Евросоюза выросло за последние годы в 50 раз и достигло 9 млн. т/год [2]. Биодизель получают из растительного сырья каталитической переэтерификацией метанолом триглицеридов жирных кислот. При этом в качестве сопутствующего продукта образуется глицерин, масса которого составляет около 10% от массы получаемого топлива:



Глицерин достаточно широко применяется в пищевой промышленности, при производстве моющих и косметических средств, пластмасс, в сельском хозяйстве и в других отраслях. Однако на сегодняшний день объемы производства этого продукта стали многократно превышать объемы его традиционной переработки. В результате на мировом рынке образовался значительный избыток глицерина.

В настоящее время предлагается проводить процесс дегидратации глицерина в паровой или жидкой фазе в присутствии твердофазных катализаторов кислотного типа – цеолитов, нанесенных гетерополикислот, оксидных катализаторов. Однако большинство из них характеризуются низкой активностью и селективностью, либо имеют малый срок службы за счет дезактивации поверхности продуктами осмоления.

В настоящей работе исследовано влияние условий приготовления оксида алюминия на его активность и стабильность в процессе парофазной дегидратации глицерина в акролеин.

Активный оксид алюминия γ -формы получали термическим разложением гидроксида алюминия псевдобемитной структуры, характеризующегося высокой величиной удельной поверхности (300-500 м²/г), относительно большим объемом пор (0,8-1,2 см³/г) и высокой термической стабильностью. Гамма-оксид алюминия получали осаждением азотнокислой соли алюминия водным раствором аммиака. Текстуальные характеристики и фазовый состав получаемого гидроксида и оксида алюминия можно варьировать путем изменения pH

раствора, температуры осаждения, продолжительности «старения», температуры прокаливания гранул гидроксида алюминия.

Для получения гранул гидроксида алюминия в качестве связующего агента использовали водные растворы двухосновных органических кислот.

Каталитические испытания проводили на лабораторной установке с проточным реактором. Катализатор предварительно измельчали для получения гранул размером 2-3 мм и загружали в реактор между слоями инертной насадки. Все эксперименты проводили при 330 °С и атмосферном давлении в течение 8 ч. Нагрузка на катализатор составляла 2,4 час⁻¹. Изменение основных показателей процесса по времени в зависимости от условий приготовления оксида алюминия представлено в табл. 1.

Табл. 1. Результаты испытания каталитических систем в процессе парофазной дегидратации глицерина

№	рН конечного раствора	Температура прокаливания, °С	Связующий агент	Конверсия глицерина, %*	Селективность образования акролеина, %
1	10	600	щавелевая кислота	93/84	37/60
2	9	600	щавелевая кислота	91/69	32/51
3	8	600	щавелевая кислота	73/29	26/43
4	10	600	лимонная кислота	86/77	24/53
5	10	600	адипиновая кислота	99/84	33/50
6	10	400	щавелевая кислота	97/70	33/53
7	10	800	щавелевая кислота	88/63	37/50

* Конверсия глицерина и селективность определены после 1 ч проведения процесса. Данные под чертой относятся к 8 ч процесса.

В ходе проведенных исследований были определены оптимальные условия приготовления гамма-оксида алюминия. При рН=10, температуре прокаливания гидроксида алюминия 600 °С и использовании в качестве связующего агента щавелевой кислоты селективность образования акролеина после 8 ч проведения процесса составила 60 % при конверсии глицерина 84 %.

Литература

1. Lu L., Ye X. P., Bozell J. J. A comparative review of petroleum-based and bio-based acrolein production // ChemSusChem. 2012. V. 5. № 7. P. 1162-1180.
2. Интернет ресурс. www.ebb-eu.org.

СИНТЕЗ МОНОМЕРОВ ДЛЯ ПОЛИБЕНЗИМИДАЗЛОВ У ПОРЯДОЧНОЙ СТРУКТУРЫ

Валяева Ася Николаевна, Бегунов Роман Сергеевич

Ярославский государственный университет и м. П.Г. Демидова, 150000, г. Ярославль, ул. Советская, д. 14

Мономеры АБ-типа являются перспективными соединениями для синтеза полибензимидазолов. Однако количество подобных структур описанных в литературе весьма мало. С целью расширения структурного разнообразия данных соединений, ранее нами был предложен эффективный подход к получению полиядерных диаминокислот. Этот способ был использован в настоящей работе при формировании диядерной структуры мономеров, содержащих реакционные центры различного строения.

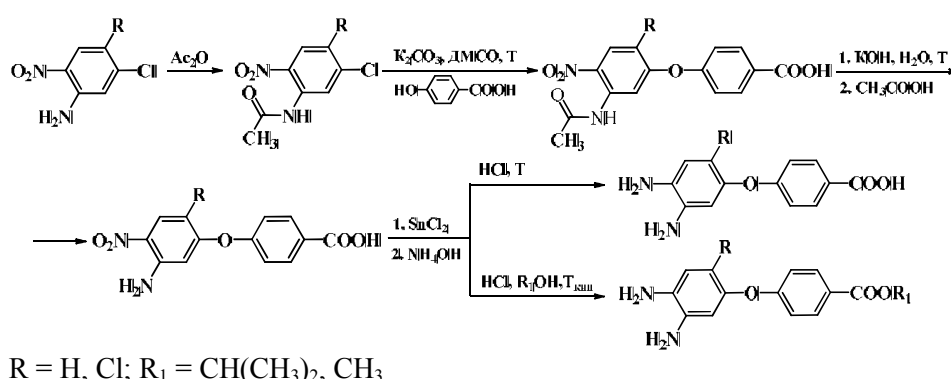


Рис. 1. Схема синтеза мономеров АБ-типа

Применение в качестве исходного соединения ацилированного производного 2-нитро-4-*R*-5-хлоранилина значительно упрощает процесс синтеза мономеров. Наличие в используемом субстрате аминогруппы позволяет значительно сократить количество стадий синтеза, по сравнению с традиционно применяемым 4-нитрохлорбензолом, так как не требуется проведение дополнительных стадий нитрования и восстановления. Дезактивирующее влияние амина снижается благодаря предварительному ацилированию субстрата, вследствие чего, время реакции S_NAr сокращается с 10 до 6 ч (R=H) и с 4 до 1 ч (R=Cl).

Снятие ацильной защиты осуществляли в условиях щелочного гидролиза в воде при температуре 60 °С в течении 0,5 ч. Продукт реакции выпадал в виде соли, которую отфильтровывали и обрабатывали уксусной кислотой.

Для восстановления нитроаминосоединений использовали хлорид олова (II), применение которого позволяло в мягких условиях без образования побочных продуктов получать с хорошим выходом высокочистые мономеры АБ-типа. При этом, варьируя условия реакции удалось получить как 4-(2-*R*-4,5-диаминофенокси)бензойные кислоты, так и их сложные эфиры.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 178 в рамках базовой части государственного задания на НИР ЯГГУ).

Е.А. Дроздова^{а,б}, А.С. Костюченко^{а,б}, А.С. Фисюк^{а,б}

^а Кафедра органической химии, ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет и м. Ф.М. Достоевского», пр. Мира 55 А, 644077, Омск, Россия, fisyuk@chemomsu.ru

^б Лаборатория новых органических материалов, ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет», пр. Мира 11, 644077, Омск, Россия

В последние два десятилетия сопряженные системы, состоящие из ароматических и гетероароматических ядер, находят широкое применение в органической электронике и оптоэлектронике. Они используются в качестве материалов для получения полевых транзисторов светодиодов, электрохимических сенсоров и других электронных устройств [1-3]. В результате сильных межмолекулярных взаимодействий соединения такого типа часто оказываются малорастворимы, что существенно затрудняет их технологическое использование. Введение в основную цепь боковых алкильных заместителей позволяет решить эту проблему. Недавно на основе алкилзамещенных 1,3,4-оксадиазолов и 1,3,4-тиодиазолов, содержащих симметрично расположенные битиенильные или тертиенильные заместители [4-6], были получены органические тонкопленочные транзисторы и светодиоды. В настоящей работе мы изучили новый подход к синтезу аналога этих соединений, имеющего в положении С(2,5) 1,3,4-оксадиазола бифенилтиенильные заместители.

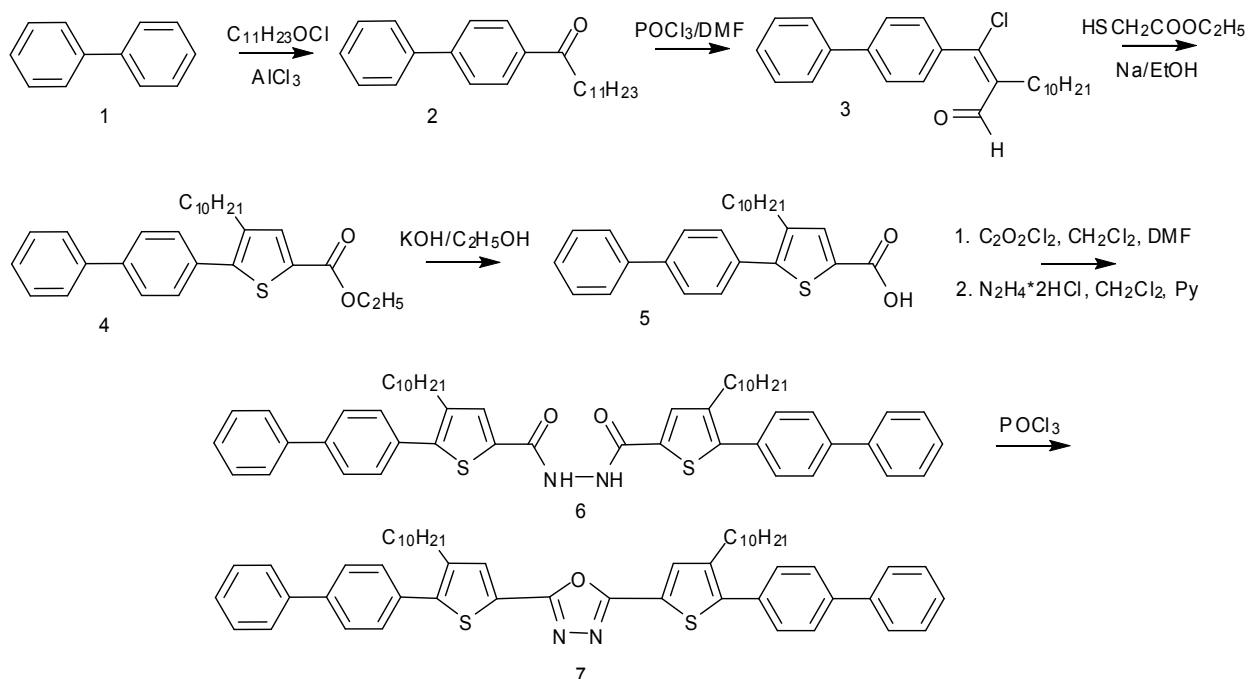


Рис.1. Синтез 2,5-бис(5-бифенил-4-ил-4-децил-2-тиенил)-1,3,4-оксадиазола.

В качестве исходного соединения для его синтеза был использован 1-бифенил-4-илдодекан-1-он 2, который мы получали ацилированием бифенила 1 галогенангидридом лауриновой кислоты в присутствии хлорида алюминия с выходом 61,5 %. Кетон 1-бифенил-4-илдодекан-1-он 2 был введен в реакцию Вильсмейера-Хаака, с образованием (2E,Z)-3-бифенил-4-ил-3-хлор-2-децилакрилальдегида с выходом 83,1 %. Для синтеза тиофенового ядра мы использовали реакцию Фиссельмана. Взаимодействие

акриальдегида 3, синтезированного на предыдущей стадии, и этилового эфира тиогликолевой кислоты в присутствии алкоголята натрия привело к образованию этилового эфира 5-бифенил-4-илтиофен-2-карбоновой кислоты 4 с выходом 89,7% , гидролизом которого была получена 5-бифенил-4-ил-4-децилтиофен-2-карбоновая кислота 5. Ее выход составил 78%. На основе кислоты 5 был осуществлен синтез N,N'-бис(4-децил-2,4-бифенилтиофен-4-оил)гидразина 6 и 2,5-бис(5-бифенил-4-ил-4-децил-2-тиенил)-1,3,4-оксадиазола 7. Выходы соединений 6 и 7 составили 58,7% и 82%.

Таким образом, нами разработан простой и удобный способ получения 5-бифенил-4-ил-4-децилтиофен-2-карбоновой кислоты 5, а на ее основе 2,5-бис(5-бифенил-4-ил-4-децил-2-тиенил)-1,3,4-оксадиазола 7, представляющего интерес в качестве полупроводникового материала для органической электроники и оптоэлектроники.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ, в рамках государственного задания ВУЗам на 2014-2016 гг., проект № 2596

Литература

1. Mishra, A.; Ma, Ch.-Qi; Bäuerle, P. Chem. Rev., 2009, 109, 1141-1276.
2. Hains, A. W.; Liang, Z. Q.; Woodhouse, M. A.; Gregg, B. A. Chem. Rev., 2010, 110, 6689-6735.
3. Bujak, P.; Kulszewicz-Bajer, I.; Zagorska, M.; Maurel, V.; Wielgus I.; Pron, A. Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 8895-8999.
4. Fisyuk, A. S.; Demadrille, R.; Querner, C.; Zagorska, M.; Bleuse, J. L.; Pron, A. New J. Chem., 2005, 29, 707-713.
5. Lee, T.; Landis, C.A.; Dhar, B.M.; Jung, B.J.; Sun, J.; Sarjeant, A.; Lee, H.-J.; Katz, H. E. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 1692-1705;
6. Kotwica, K.; Kurach, E.; Louarn, G.; Kostyuchenko, A.S.; Fisyuk, A.S.; Zagorska, M.; Pron, A. Electrochim. Acta, 2013, 111, 491-498.

СИНТЕЗ ПРОИЗВОДНЫХ 2,2':5',2"-ТЕРТИОФЕН-5-КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А.С. Костюченко^{а,б}, С. Куранов^а, А.С. Фисок^{а,б}

^а Кафедра органической химии, ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет имени Ф.М. Достоевского», пр. Мира 55 А, 644077, Омск, Россия, fisyuk@chemomsk.ru

^б Лаборатория новых органических материалов, ФГБОУ ВПО «Омский государственный технический университет», пр. Мира 11, 644077, Омск, Россия

Производные би- и тертиофенкарбоновых кислот являются перспективными предшественниками сопряженных гетероциклических систем представляющих интерес для органической электроники [1].

Методы синтеза таких производных многостадийны и требуют использования дорогостоящих 3-замещенных тиофенов [2,3] Ранее нами была показана возможность простого трехстадийного синтеза производных 2,2'-битиофен-5-карбоновых кислот. На основе этих соединений были получены 2,5-бис(2,2'-битиофен-5-ил)-1,3,4-тиадиазол. и осуществлена его электрохимическая полимеризация [4]. Было обнаружено, что электронные свойства полисопряженной молекулы существенно меняются при изменении положения алкильных заместителей в цепи. С целью выяснения причин такого влияния заместителей и числа тиофеновых звеньев в сопряжении мы синтезировали 3,3"-дидецил-2,2':5',2"-тертиофен-5- и , 3-децил-2,2':5',2"-тертиофен-5-карбоновые кислоты (Рис 1,2).

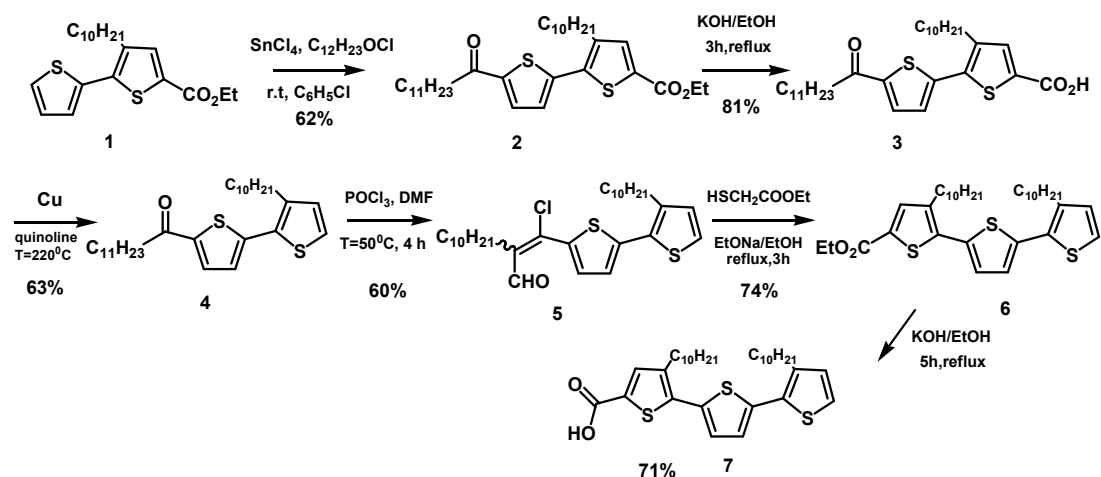


Рис. 1. Синтез 3,3''-дидецил-2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновой кислоты

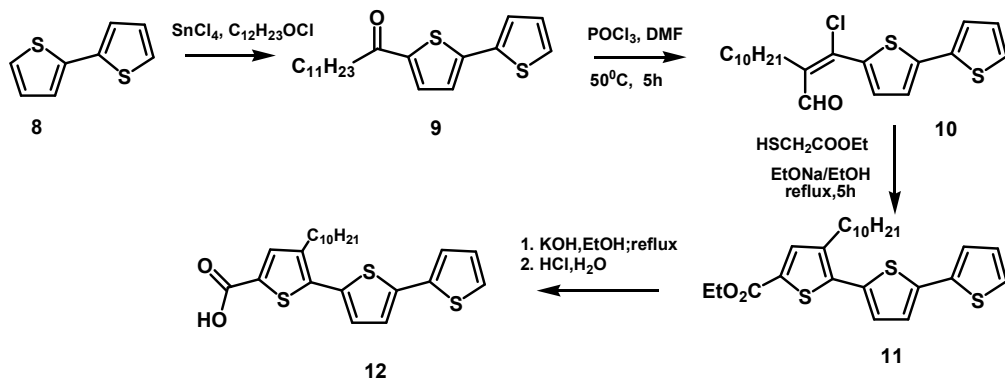


Рис. 2. Синтез 3-децил-2,2':5',2''-тертиофен-5-карбоновые кислоты

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ, в рамках государственного задания ВУзам на 2014-2016 гг., проект № 2596

Литература

1. A.Mishra, Ma Ch.-Qi, P. Bäuerle. Chem. Rev. 2009, 109, 1141.
2. C. Zhao, Y. Zhang, C. Wang, L. J. Rothberg, Ng M.-K. Org. Lett. 2006, 8, 1585.
3. A. S. Fisyuk, R. Demadrille, C. Querner, M. Zagorska, J. Bleuse, A. Pron. New J. Chem. 2005, 25, 707.
4. K. Kotwica, E. Kurach, G. Louarn, A.S. Kostyuchenko, A.S. Fisyuk, M. Zagorska, A. Pron, Electrochimica Acta 2013, 111, 491.

СИНТЕЗ, ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНАЯ ЦИКЛИЗАЦИЯ И АНТИРАДИКАЛЬНАЯ АКТИВНОСТЬ ЗАМЕЩЕННЫХ 3-АМИНОПИРИДИН-2(1H)-ОНОВ

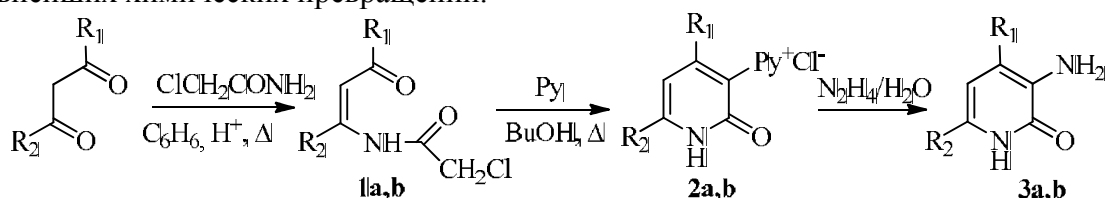
Кулаков И.В.^a, Никитин А.О.С.^a, Богза Ю.П.^a, Шульгау З.Т.^b, Фисюк А.С.^{a*}

^a Омский государственный университет им. Ф.М.Достоевского, 644077, г. Омск, пр. Мира, д.55а, fisyuk@chemomsu.ru

^b ЧУ "Центр наук о жизни", пр. Кабанбайбатыра, 53, г.Астана, Казахстан

3-Аминопиридоны-2 и их производные представляют существенный интерес в качестве биологически активных соединений. В их ряду найдены активные антикоагулянты, ингибиторы тромбина [1], противовирусные препараты [2], в том числе активные против ВИЧ-1 [3]. В клинической практике применяется препарат Амрилон, обладающий кардиотоническим и сосудорасширяющим эффектами [4]. Также широко используется антиоксидантный и ноотропный препарат Мексидол на основе 3-гидроксипиридина.

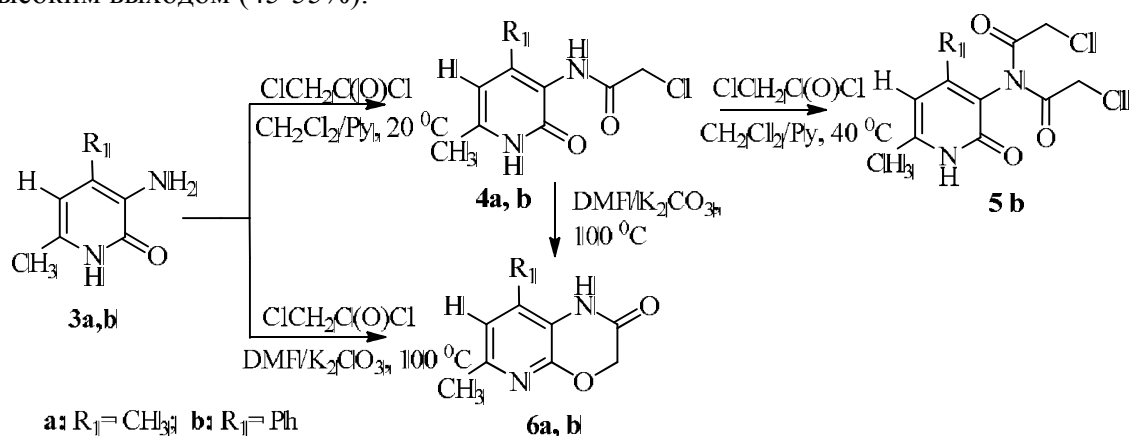
Ранее [5] мы разработали удобный и доступный способ получения 3-аминопиридин-2(1H)-онов, основанный на внутримолекулярной циклизации хлорацетамидов β-енаминокетонов 1a,b, позволяющий широко использовать их в качестве синтонов для дальнейших химических превращений.



a: R₁=CH₃, R₂=CH₃; **b:** R₁=Ph, R₂=CH₃

Наличие в структуре 3-аминопиридин-2(1H)-онов 3a,b двух нуклеофильных центров позволяет использовать их для синтеза различных конденсированных по связи C(2)-C(3) производных пиридина, например, 1H-пиридо[2,3-b][1,4]оксазинов, методы получения которых описаны на немногочисленных примерах [6,7].

С целью получения на основе 3-аминопиридин-2(1H)-онов 3a,b пиридо[2,3-b][1,4]оксазинов, мы изучили реакцию 3a,b с хлорангидридом хлоруксусной кислоты. Соединения 3a,b ацилируются достаточно гладко в среде хлористого метилена в присутствии пиридина при комнатной температуре, но продукты 4a,b образуются с невысоким выходом (45-55%).



a: R₁=CH₃; **b:** R₁=Ph

Увеличение мольного отношения хлорангидрида хлоруксусной кислоты к 3-аминопиридин-2(1H)-ону 3b приводит к дальнейшему ацилированию 4b с образованием имида 5b, образование которого было подтверждено наличием в ИК-спектре полосы

поглощения карбонила имидной группы при 1730 см^{-1} и отсутствием колебаний связи N-H в области 3200 см^{-1} . Примечательно также и то, что в спектре ЯМР ^1H имида 5b метиленовые протоны оказываются неэквивалентными и проявляются не синглетом, как для хлорацетамида 4b, а дублетами (AB-система) при 4,34 и 4,38 м.д. с геминальной $K_{\text{CCB}}^2J = 15.9\text{ Гц}$.

Замена хлористого метилена на ДМФА и повышение температуры реакционной среды до $80\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к циклизации промежуточно образующихся хлорацетамидов 4a,b в 1H-пиридо[2,3-b][1,4]оксазин-2(3H)-оны (6a,b). Сравнение спектров ЯМР ^1H соединений 4a,b и 6a,b показывает, что протон при C-5 аннелированного пиридинового цикла смещается в слабое поле на 0.5-1 м.д.

С целью установления возможной биологической активности синтезированных соединений были проведены испытания соединений 2a, 3a и 6a на наличие антирадикального действия в отношении катион-радикала 2,2'-азинобис-(3-этилбензотиазолин-6-сульфоновой кислоты) (ABTS^+). В работе сравнивали скорость "тушения" ABTS^+ исследуемыми веществами и стандартом, в качестве которого использовали полусинтетический водорастворимый аналог витамина E – (\pm)-6-гидрокси-2,5,7,8-тетраметилхроман-2-карбоновую кислоту, имеющий коммерческое название "Тролокс". Использование Тролокса позволяет оценить эффективность антирадикального действия через, так называемый, "тролоксый эквивалент антиоксидантной эффективности" – TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity). Значения TEAC указывают какое количество тролокса в ммоль/л (мМ) "тушит" ABTS^+ с той же эффективностью, как и 1 мМ анализируемого соединения.

В результате проведенных исследований установлено, что только исходный 3-аминопиридин-2(1H)-он 3a проявляет выраженную антирадикальную активность в отношении радикала ABTS^+ , сопоставимую с препаратом сравнения – Тролоксом, поскольку значение TEAC для данного соединения оказалось 1.11 ± 0.04 . Соединения 2a, и 6a в условиях данного теста антирадикальную активность не проявили.

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ, в рамках государственного задания ВУЗам на 2014-2016 гг., проект № 2596

Литература

1. R. C. A. Isaacs, K. J. Cutrona, C. L. Newton et al., *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1998, 8, 1719.
2. P. K. Gupta, P. A. McKernau, G. R. Revankar, A. D. Cook, R. K. Robins, N. K. Dalby, P. C. Canonico, A. D. Adams, *J. Med. Chem.* 1984, 27, 1389.
3. W. S. Saari, J. S. Wai, T. E. Fisher, C. M. Thomas et al. *Med. Chem.* 1992, 21, 3792.
4. A. Ward, R. N. Brogden, R. C. Heel, T. M. Speight, G. S. Avery, *Drugs* 1983, 26, 468.
5. А. С. Фисюк, И. В. Кулаков, Д. С. Гончаров, О. С. Никитина, Ю. П. Богза, А. Л. Шацаускас *ХГС* 2014, № 3 (в печати).
6. T. W. Balko, R. S. Brinkmeyer, *J. Heterocycl. Chem.* 1987, 24, 901.
7. N. Nishiwaki, M. Hisaki, M. Ono, M. Ariga, *Tetrahedron* 2009, 65, 7403.

РАСЧЕТ И КОРРЕКТИРОВКА СУЩЕСТВУЮЩИХ РЕЦЕПТУР ПРИГОТОВЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БЕНЗИНОВ ЕВРО-КЛАССА

Майлин М.В., Киргина М.В.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

В настоящее время потребление высокооктановых бензинов в мире составляет около 1 млрд. тонн в год. Поэтому производство бензинов, отвечающих современным экологическим и эксплуатационным требованиям, является одной из основных задач современной химической технологии.

Особое внимание при производстве бензинов Евро-класса уделяется процессу компаундирования – процессу смешения различных углеводородных потоков и антидетонационных присадок с – так как данный процесс является завершающим и наиболее ответственным этапом при формировании качества продукции.

В состав бензинов входит большое число углеводородов различного строения (более 200), что усложняет оптимизацию данного процесса. Более того, значительную трудность при расчете процесса компаундирования составляет то, что детонационная стойкость – не аддитивное свойство. Разница между суммой октановых чисел (ОЧ) и октановым числом смешения (ОЧС) может быть существенной и достигать 20 пунктов.

На кафедре Химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета была создана компьютерная моделирующая система расчета процесса компаундирования высокооктановых бензинов «Compounding» [1]. Компьютерная моделирующая система позволяет рассчитывать октановые числа по моторному и исследовательскому методам, а также давление насыщенных паров, как отдельных потоков, так и их смеси с присадками и добавками.

В ходе работы с использованием программы нами были рассчитаны октановые числа легких и тяжелых риформатов и рецептуры смешения для бензинов марок АИ-95 и АИ-98 Ачинского НПЗ. В ходе расчетов было установлено, что на конечное октановое число бензина оказывает влияние состав исходного сырья.

Таблица 1 – Расчет существующих рецептур смешения бензинов АИ-95 и АИ-98

Поток	Рецептура приготовления бензина, мас. %							
	АИ-95, ЕВРО-5				АИ-98, ЕВРО-5			
	№ 1		№ 2		№ 1		№ 2	
Изомеризат	38,8		49,9		21		8,5	
Тяжелый риформат	46,2		45,7		49,6		49,8	
н-С4	-		4,4		8		5,1	
і-С4	-		-		5		-	
Изопентан	15		-		16,4		36,5	
Характеристики бензина								
Состав риформата	1	2	1	2	1	2	1	2
ОЧИ	94,8	93,3	93,8	92,4	96,6	95,1	97,3	95,7
ОЧМ	86,7	85,2	85,8	84,3	87,8	86,2	88,5	86,9
ДНП, кПа	61,33	61,27	66,45	66,38	98,85	98,78	80,42	80,35
бензол, мас. %	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01

ароматика, мас. %	32,27	30,21	31,92	29,88	32,29	30,48	34,82	32,59
-------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Из табл.1 видно, что ни одна из существующих рецептур не дает желаемых результатов – недостаточное октановое число. Это связано с тем, что ранее на заводе при производстве бензинов марок АИ-95 и АИ-98 использовались антидетонационные металлосодержащие присадки, которые на сегодняшний день запрещены. В связи с этим, нами были скорректированы имеющиеся рецептуры. В качестве октаноповышающей добавки был выбран, разрешенная и наиболее эффективная на сегодняшний день добавка-оксигенат – метилтретбутиловый эфир (МТБЭ).

Таблица 2 – Скорректированные рецептуры смешения бензинов АИ-95 и АИ-98

Поток	Рецептура приготовления бензина, мас. %							
	АИ-95, ЕВРО-5				АИ-98, ЕВРО-5			
	№ 1		№ 2		№ 1		№ 2	
Изомеризат	33,3	26,2	40,9	35,9	21,5	21	9,5	18,5
Тяжелый риформат	49,7	52,8	48,7	52,7	49,8	49,8	49,8	49,8
н-С4	-	-	6,4	6,4	8	7	4	5,2
i-С4	-	-	-	-	-	-	-	-
Изопентан	17	19	-	-	14,7	11,2	33,7	17,5
МТБЭ	-	2	3	5	6	11	3	11
Характеристики бензина								
Состав риформата	1	2	1	2	1	2	1	2
ОЧИ	95,4	95,1	95,6	95,1	98,1	98,1	98,2	98,2
ОЧМ	86,8	85,8	86,7	85,5	88,6	88	89	88,3
ДНП, кПа	58,84	54,68	65,36	59,78	72,26	63,13	73,41	62,05
бензол, мас. %	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01	0,03	0,01
ароматика, мас. %	34,72	34,52	34,36	34,46	34,79	32,56	34,79	31,92

Как видно из табл.2 рецептуры позволяют получить бензины марки АИ-95 и АИ-98, отвечающие всем экологическим и техническим стандартам. Также в ходе корректировки рецептур было минимизировано использование дорогостоящих потоков и присадок, таких как изомеризат, изопентан и МТБЭ.

Таким образом, с помощью компьютерной моделирующей системы нами были разработаны оптимальные рецептуры приготовления бензинов марок АИ-95 и АИ-98 с учетом влияния состава сырья и неаддитивности октановых чисел. Это подтверждает тот факт, что не существует единой рецептуры для приготовления бензинов и каждый НПЗ должен разрабатывать индивидуальную рецептуру с использованием одних и тех же потоков.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки ведущих научных школ НШ-422.2014.8..

Литература

1. Киргина М.В., Иванчина Э.Д., Долганов И.М., Смышляева Ю.А., Кравцов А.В., Фан Фу. Моделирование процесса приготовления товарных бензинов на основе учета реакционного взаимодействия углеводородов сырья с высокооктановыми добавками // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 4. – С. 3–8.

ОСНОВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ СОЕВОГО МАСЛА

Данов С.М., Есипович А.Л., Рогожин А.Е., Белоусов А.С.

Нижегородский государственный технический университет и м. Р. Е. Алексеева
606026, Нижегородская обл., г. Дзержинск, ул. Гайдара, 49
artem_belousov17@mail.ru

В настоящее время в связи с глобальным потеплением, загрязнением окружающей среды и истощением природных энергоресурсов остро встает вопрос о разработке нового альтернативного вида энергии. Идеальной заменой ископаемого топлива представляется биодизельное топливо. Это экологически чистый и возобновляемый источник биоэнергии, биодизель не содержит соединений серы, он не токсичен, полностью окисляется и биоразлагается. Среди других достоинств биодизельного топлива можно отметить: хорошие смазочные свойства, в результате этого продлевается срок службы двигателя; высокое цетановое число; высокую температуру вспышки и т.д. [1].

Биодизель синтезируют путем переэтерификации растительных масел в присутствии катализатора. При использовании гомогенных основных катализаторов скорость реакции переэтерификации выше по сравнению с гетерогенными основными катализаторами, поэтому в настоящее время в промышленности для производства биодизельного топлива используют гомогенные катализаторы (KOH и NaOH). Однако данный способ имеет ряд значительных недостатков: многостадийность; отделение гомогенного катализатора из реакционной массы требует большое количество воды, что приводит к существенному увеличению стоимости процесса разделения и большому количеству сточных вод; активность гомогенных катализаторов сильно зависит от наличия свободных жирных кислот и содержания воды [2] и т.д. Поэтому важно исследовать гетерогенные катализаторы с целью улучшения экономичности и экологичности процесса переэтерификации. Среди гетерогенных катализаторов наибольшее распространение получили оксиды металлов, цеолиты и ионообменные смолы. Активность оксидов щелочноземельных металлов уменьшается в ряду $BaO > SrO > CaO > MgO$. Однако BaO обладает высокой токсичностью и частично растворяется в метаноле. SrO хотя и проявляет высокую активность в реакции переэтерификации, но является относительно дорогим катализатором [3].

Наиболее перспективным катализатором процесса переэтерификации является оксид кальция, так как он имеет низкую растворимость, низкую стоимость и достаточно высокую основность. Однако в реакции переэтерификации он проявляет более низкую активность по сравнению с гомогенными катализаторами, поэтому нами были проведены серии экспериментов по изучению способов активации и факторов, влияющих на дезактивацию данного катализатора.

Низкая каталитическая активность оксида кальция в первую очередь объясняется тем, что активные участки поверхности данного катализатора адсорбируют из воздуха воду и диоксид углерода, при этом его поверхность покрывается образующимися гидроксидами и карбонатами. В процессе исследования была определена оптимальная температура прокаливания катализатора – 600 °С. При этой температуре прокаливания резко увеличивается начальная скорость образования метиловых эфиров: за первые два часа выход биодизеля составил 62 %, в то время как для непрокаленного катализатора всего 9 %.

Для увеличения каталитической активности CaO в реакции переэтерификации было исследовано влияние различных солей калия (KF, KCl, KBr, KI, KNO₃). Соли калия в реакции переэтерификации практически не проявляют каталитической активности, однако совместно с CaO они существенно увеличивают скорость реакции переэтерификации. При использовании смешанного CaO с KF катализатора уже после 60 минут реакции был

получен выход биодизеля равный 70 %. Однако исследование стабильности данных смесей показало невозможность их повторного использования.

Исследование влияния предварительной обработки CaO метанолом показало значительное увеличение начальной скорости реакции переэтерификации. Данное увеличение каталитической активности объясняется тем, что при взаимодействии CaO с метанолом образуется небольшое количество метилата кальция ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$), поэтому биодизель и глицерин в реакции переэтерификации образуются быстрее. Образовавшийся глицерин взаимодействует с оксидом кальция с образованием CaO-глицеринового комплекса, который выступает в роли основного катализатора и ускоряет процесс переэтерификации. С целью изучения влияния CaO-глицеринового комплекса на скорость реакции было исследовано влияние предварительной обработки глицерином прокаленного CaO. При добавлении небольших количеств глицерина к исходной смеси (0,6 % масс.) происходило увеличение каталитической активности оксида кальция, однако при добавлении более 1,5 % масс. глицерина происходило снижение выхода метиловых эфиров высших жирных кислот.

Для гомогенизации исходной смеси метанола и соевого масла было исследовано влияние различных гомогенизаторов (гликоль стеарат, моностеарат глицерина и лецитин) на каталитическую активность CaO в реакции переэтерификации. При добавлении гликоль стеарата и моностеарата глицерина к реакционной массе наблюдалось увеличение начальной скорости реакции, так за 60 минут был получен выход биодизельного топлива равный 64 %.

Исследование влияния воды на каталитическую активность CaO в реакции переэтерификации показало, что данный катализатор более устойчив к действию воды по сравнению с гомогенными катализаторами. При добавлении к реакционной смеси небольшого количества воды наблюдалось увеличение каталитической активности CaO и увеличение выхода метиловых эфиров. При добавлении воды в количестве 0,2 % массовых выход биодизеля составил 99 %. Однако при наличии воды в реакционной смеси в больших концентрациях (более 5 % масс.) метиловые эфиры жирных кислот гидролизовались с образованием свободных жирных кислот, которые вступали во взаимодействие с CaO, что уменьшало выход биодизельного топлива.

В заключение была исследована активность и стабильность оксида кальция в реакции переэтерификации соевого масла метанолом. Каталитическая активность оксида кальция лишь незначительно снизилась после 10 циклов.

Проведенные исследования показали возможность увеличения каталитической активности CaO до величин сопоставимых с активностью гомогенных основных катализаторов. Оксид кальция можно отделить от реакционной массы и использовать повторно без потери каталитической активности, что приводит к улучшению экономических и экологических показателей производства биодизельного топлива.

Литература

1. S.P. Singh, D. Singh, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010, 14, 200–216.
2. A. Sivasamy, K.Y. Cheah, P. Fornasiero, F. Kemausuor, S. Zinoviev, S. Miertus, *ChemSusChem* 2009, 2, 278 – 300.
3. M.E. Borges, L. Dnaz, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, 16, 2839–2849.

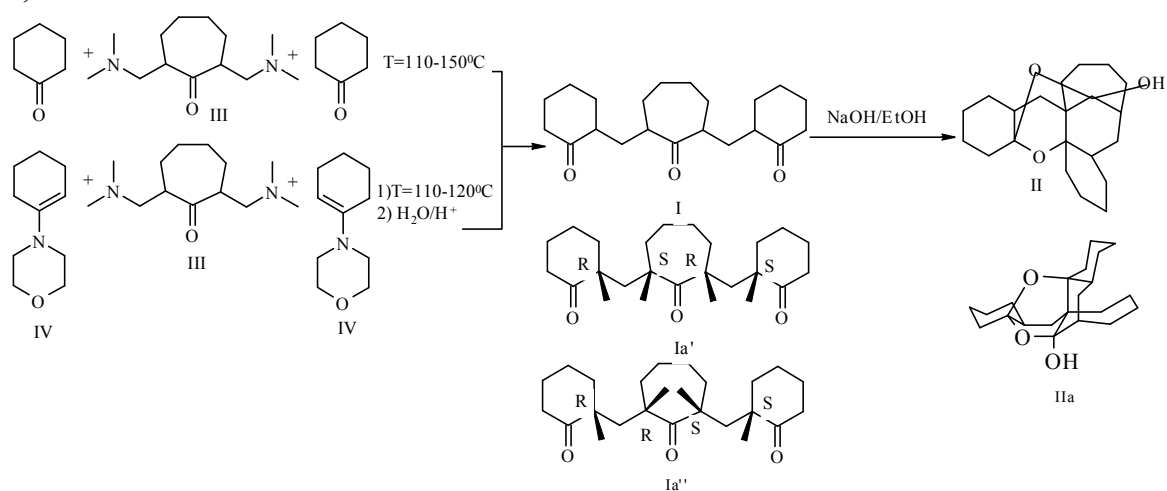
СИНТЕЗ АЛИЦИКЛИЧЕСКОГО 1,5,9-ТРИКЕТОНА С ШЕСТИ- И СЕМИЧЛЕННЫМИ ЦИКЛАМИ

Солдаткина О.А., Акимова Т.И.

Дальневосточный федеральный университет, Владивосток, Россия
e-mail: olga.soldatkina.87@gmail.com

Алициклические 1,5,9-трикетоны - малоизученный класс соединений. Литература располагает данными только об одном из них, содержащем только шестичленные циклы. Этот трикетон, существующий в виде смеси шести стереоизомеров, при обработке спиртовым раствором NaOH стереоселективно превращается в одну стереоизомерную циклическую форму с выходом 86% [1]. Предметом нашего изучения стал трикетон I - 2,7-бис[(2-оксоциклогексил)метил]циклогептанон, сочетающий шести- и семичленные циклы, что может повлиять на свойства данного соединения. Целью исследования была разработка способов синтеза I и изучение возможностей его щелочной циклизации в форму II.

Известно, что трикетон I можно получить, на основе монооснования Манниха циклогексанона (путь а) или бис-основания Манниха циклогептанона III (путь б). Недостатком получения трикетона по пути а является образование побочных продуктов переаминометилирования, чего не наблюдается при синтезе по пути б [2]. Поэтому для получения трикетона I мы использовали путь б - нагревание бис-основания Манниха циклогептанона III и циклогексанона в соотношении 1:2 при температуре 110-150°C в течение 4-х часов. Трикетон I образуется в виде смеси 4-х стереоизомеров (суммарный выход 85% по данным ГЖХ), из высадением спиртом с последующей многократной перекристаллизацией в индивидуальном виде был выделен стереоизомер Ia с t_r 12,73 мин ($t_{пл}$ 11,2-113,0° С). Данные ЯМР ^{13}C спектра трикетона Ia, снятые с dept135-экспериментом, показали двукратное уменьшение числа сигналов C-атомов по сравнению с числом атомов углерода в молекуле, что свидетельствует о симметричной структуре Ia. На основании этих данных был сделан вывод, что данный стереоизомер - одна из двух возможных мезоформ (RSRS или RRSS) трикетона I. При обработке индивидуальной мезоформы трикетона Ia в тех же условиях образуется стереоизомерная форма кетона II с t_r 11,15.



ис. 1. Схема синтеза и циклизации трикетона I

Спиртовой фильтрат, оставшийся после отделения стереоизомерной смеси трикетона I был обработан 2М раствором спиртовой щелочи. Выпавший осадок циклической формы II состоит из двух стереоизомеров с t_r 11,15 и 11,474 мин в соотношении 1:3.

В качестве другого варианта получения трикетона I мы впервые использовали способ синтеза через енамины. Для этого бис-основание Манниха циклогептанона III нагревали

с енамином циклогексанона IV (соотношение 1:2) при температуре 110-120°C в течение 3-х часов. Трикетон I был получен в виде аналогичной смеси стереоизомеров. Под действием 2М спиртового раствора щелочи он превратился в смесь двух циклических форм II с t_r 11,157 и 11,477 мин (соотношение 1:2) с выходом 70%. Полученный результат свидетельствует о том, что превращение стереоизомерной смеси трикетона I в кетол II не является стереоселективным процессом, что отличает его от известного аналога - алициклического 1,5,9-трикетона, содержащего только шестичленные циклы.

При перекристаллизации из этанола было обнаружено, что кетольная форма II претерпевает дециклизацию в трикетонную форму I. Подобная легкость дециклизации не характерна ни для одного из известных кетолов, полученных на основе алициклических 1,5,9-трикетонов. Индивидуальная форма кетола IIa выделена методом многократного отмывания этанолом в мягких условиях (50°C). В результате получен индивидуальный кетол с $t_{пл}$ 191-192°C (t_r 11,157). Спектры ЯМР ^{13}C и ^{13}C -dept135 подтверждают структуру IIa.

Таким образом, впервые для получения трикетона I была использована реакция взаимодействия бис-основания Манниха циклогептанона III с енамином циклогексанона IV. В индивидуальном виде выделена одна из стереоизомерных форм трикетона I, по данным ЯМР ^{13}C она оказалась мезоформой трикетона I. Установлено, что циклизация стереоизомеров трикетона I под действием щелочи не является стереоселективным процессом.

Литература:

1. N. S. Kravchenko, T. I. Akimova, V. A. Denisenko. Tetrahedron 2008, 64 (20), 9448 - 9454.
2. Иваненко, Ж.А. Альдольно-кетоновая конденсация в ряду алициклических 1,5-дикетонов и 1,5,9-трикетонов: дис. На соискание степени к.х.н.: 02.00.03 / Ж.А. Иваненко. – Владивосток, 2001. –74-77 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ И ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССОВ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ СТЕКЛОПЛАСТИКА МЕТОДОМ ВАКУУМНОЙ ИНФУЗИИ

И.И. Спиридонов^{а,б}, Е.И. Лагусева^а

^а Тверской государственной технической университет, 170026, г. Тверь, наб. А.Никитина, д. 22; тел/ф (4822)44-93-36; lagusseva@yandex.ru, ilya_spiridonov@inbox.ru

^б ОАО «Тверьстеклопластик», 170039, г. Тверь, ул. П.Савельевой, д. 45; i.spiridonov@tspl.ru

Изготовление стеклопластиковых изделий сложной формы предполагает определенные риски, связанные с возможностью неполной пропитки связующим армирующего материала из-за ошибочного планирования технологического процесса инфузии.

Факторы, влияющие на процесс пропитки связующим:

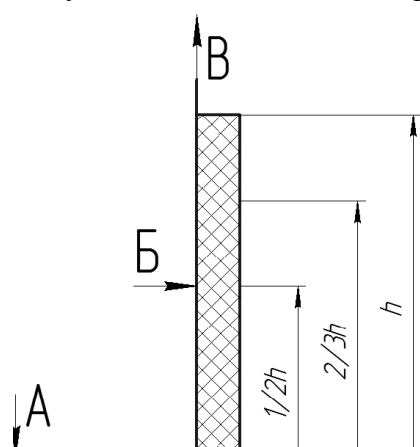
- а) параметры вязкости связующего и степень разряжения в «пакете»;
- б) тип армирующего материала и послойная укладка;
- в) форма конечного изделия;
- г) интенсифицирующие решения: дополнительная подача связующего и распределительные каналы;

Вязкость связующего является одним из наиболее важных факторов при моделировании процесса инфузии, влияющим на необходимость и выбор способов

дополнительной технологической интенсификации. При использовании высоковязких связующих зачастую возникает необходимость и дополнительных смолопроводящих слоев и каналов.

При изготовлении изделий методом инфузии применяются комбинированные армирующие материалы с дополнительным смолопроводящим слоем (Metyx Metycore, Ahlstrom Combiflow и др.), позволяющие контролировать фронт распространения связующего в толщине армирующего пакета. Для таких материалов характерен дополнительный нетканый смолопроводящий слой, чаще из полимерных волокон, низкой плотности с высокой пропускной способностью смолы.

Форма конечного изделия при прочих равных условиях определяет общую сложность процесса и необходимость использования интенсифицирующих приемов. Сечение модели участка изделия с вертикальной стенкой высотой h представлено на рис.1. Точка подачи связующего находится на горизонтальной поверхности (А). Точка интенсифицирующей



подпитки по мере поступления связующего находится на вертикальной стенке с внутренней стороны (Б) на высоте $1/2h$. Дополнительный питающий слой расположен на высоту $2/3h$ по всей длине изделия на его внешней стороне. Основной канал для вакуумизации расположен на внутренней грани вертикальной стенки (В).

Результаты моделирования интенсификации на стендовом образце представлены на рис.2.

Практическое моделирование участка сложного изделия с вертикальной стенкой показало, что при высоте стенки $h \geq 1500$ мм и толщинах ламината $\delta \geq 20$ мм и прочих равных условиях для поддержания

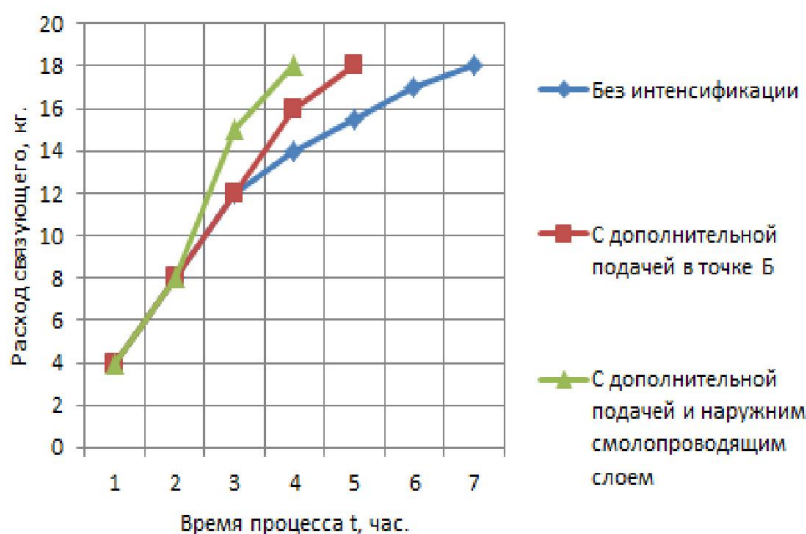


Рис. 2. Диаграмма процесса инфузии

линейной характеристики расхода связующего по времени необходима комплексная интенсификация с помощью дополнительной допитки и укладки смолопроводящих слоев. В противном случае происходит значительное замедление течения фронта связующего на участках выше $1/2h$ и дальнейшая потеря давления на этом участке при прохождении фронта связующего выше $1/2h$.

При проектировании конечного изделия, имеющего значительные высоты подъема связующего по вертикали (вертикальные стенки), следует учитывать необходимость дополнительных питающих слоев армирующего материала

Работа выполнена при поддержке Тверского государственного технического университета.

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ДО МЕТАЛЛОВ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА КАЛЬЦИЯ

Шуров Н.И., Зайков Ю.П., Суздальцев А.В.

^a620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20

В последние 10-15 лет появилось много научных работ, посвященных получению металлов и сплавов из оксидов в расплавах на основе CaCl_2 (FFC-Cambridge process) [1, 2]. Согласно этим работам, при электролизе CaCl_2 на катоде из оксида металла (MeO_n) кислород переходит в расплав по реакции:



при потенциале на 0,2-0,5 В меньше напряжения разложения CaCl_2 (3,28 В при 1173 К). Расплав CaCl_2 при этом выступает в качестве среды, способной растворить большое количество кислорода в виде CaO [3].

Известна другая трактовка механизма восстановления оксидов металлов при электролизе расплавов на основе CaCl_2 [4-6]. Сначала происходит разряд ионов Ca^{2+} на инертном катоде до металла:

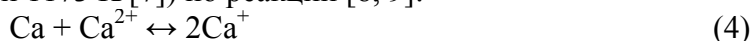


затем следует вторичное восстановление оксида MeO_n кальцием:



До появления работ [1, 2] восстановление оксидов по реакциям (2) и (3) считалось единственно верным и находило подтверждение в разных научных школах [4-6]. Однако восстановление оксида по реакции (1) авторы работы [1] посчитали более вероятным, исходя из наличия на циклических вольтамперограммах пика, предшествующего пику выделения кальция по реакции (4). Предшествующий пик авторы [1] связали с реакцией типа (1), подтвердив свою трактовку тем, что в ходе электролиза CaCl_2 при потенциале этого пика оксид восстанавливался до металла.

Известно, что кальций хорошо растворяется в собственном хлориде (2,15 и 3,16 мол.%, соответственно при 1073 и 1173 К [7]) по реакции [8, 9]:



Образование раствора Ca-CaCl_2 может способствовать снижению потенциала выделения кальция [10], что экспериментально наблюдали авторы работ [11, 12] при получении стационарных поляризационных зависимостей на инертных катодах в очищенных от влаги расплавах CaCl_2 и $\text{CaCl}_2\text{-KCl}$. На представленных поляризационных зависимостях видно, что до достижения потенциала выделения кальция имеется участок с постоянным наклоном. Число электронов, соответствующее электродному процессу на данном участке, близко к единице, что указывает на выделение кальция в виде субионов Ca^+ в CaCl_2 по реакции:



Растворы-расплавы Ca-CaCl_2 обладают мощными восстановительными свойствами. Если в эти расплавы ввести какие-либо окислители, например, ионы Me^{2n+} или оксид MeO_n , они будут восстановлены до металла в объеме электролита [10].

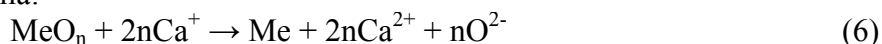
Против концепции прямого восстановления любого непроводящего оксида на катоде по реакции (1) можно привести также следующие аргументы:

- (а) реальная площадь точек соприкосновения отдельных кристаллов оксида с поверхностью катода ничтожно мала;
- (б) расплав CaCl_2 очень хорошо смачивает катодно поляризуемые металлы и кристаллы оксида [13], исключая их прямой контакт с поверхностью катода.

Отсюда следует:

- (в) что сила тока реакции (1) должна быть ничтожно мала;

(г) вследствие прохождения тока через пленку расплава на катоде обязан начаться процесс восстановления ионов Ca^{2+} до Ca^+ по реакции (5) на границе катод | пленка, а затем вторичного восстановления оксида на границе пленка | оксид металла (MeO_n) по химической реакции типа:



Ионы Ca^+ способны восстанавливать любой оксид (точнее только катионы в его кристаллической решетке); в свою очередь для сохранения электронейтральности всего кристалла любой анион O^{2-} с его поверхности должен уйти в расплав, перенестись с потоками электролита к аноду и разрядиться на нем до CO , CO_2 или O_2 .

Исходный оксид может быть вторично восстановлен в одну или несколько стадий.

Химические реакции (3) и (6) могут происходить на катоде и в катодите. Скорость их лимитируется диффузией анионов O^{2-} по макродефектам поверхностной пленки восстановленного металла на границу с расплавом. В процессе электролиза наибольшая концентрация восстановителя (Ca , Ca^+) постоянно воспроизводится у катода, следовательно, фронт восстановления кристаллов оксида движется со временем в направлении от катода к аноду, что создает иллюзию электрохимической реакции (1) у наблюдателя [1, 2]. Растворимость твердого CaO в расплавленном CaCl_2 уникально высокая [3]; тем не менее, если массообмен в расплаве недостаточно интенсивный, ионы O^{2-} из реакции (6) могут накапливаться вблизи катода в концентрации большей, чем разрешает произведение растворимости CaO , и этот оксид может образовывать кристаллы двойных оксидов типа $\text{Ca}_x\text{Me}_y\text{O}_z$ на поверхности восстанавливаемых оксидов, как показано экспериментально во многих работах [2]. Этот фактор сильно уменьшает общую скорость восстановления оксидов, т.к. для выхода из оксида в расплав ионы O^{2-} должны будут преодолевать диффузионное сопротивление при прохождении сначала через слой двойного оксида, а затем через дефектный слой восстановленного металла на поверхности кристалла оксида.

Приведенные выше представления необходимы при разработке физико-химических основ технологии получения металлов и функциональных сплавов из соответствующих оксидов при электролизе расплавов на основе CaCl_2 .

Литература

1. G. Z. Chen, D. J. Fray, Nature, 2000, 407, 361.
2. A. M. Abdelkader, K. T. Kilby, A. Cox, D. J. Fray, Chemical Reviews, 2013, 113, 2863.
3. G. S. Perry, L. G. MacDonald, J. Nuclear Materials, 1985, 130, 234.
4. Yu. P. Zaikov, A. P. Khramov, V. P. Batukhtin et al. Proc. of the NATO Adv. Research Workshop on Refractory Metals in Molten Salts, ed. by D.H. Kerridge, E.G. Polyakov. Apatity, Russia, Aug. 12-17, 1997. NATO Science Partnership Subseries: 3, 1998, 53, pp. 197-203. Kluwer Academic Publishers, Netherlands.
5. R. O. Suzuki, K. Teranuma, K. Ono, Met. & Mat. Trans. B, 2003, 34, 287.
6. R. A. Sharma, R. N. Seefurth, J. Electrochem. Soc., 1988, 135, 66.
7. R. A. Sharma, J. Phys. Chem., 1970, 74, 3896.
8. A. S. Dworkin, H. R. Bronstein, M. A. Bredig, Discuss. Farad. Soc., 1961, 32, 188.
9. M. A. Bredig In Molten Salt Chemistry. (Ed. M.Blander). Interscience Publishers, NY-London, 1964, p. 367
10. А. Н. Барабошкин, Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей. М: Наука, 1976, с.93-98.
11. А. Г. Сычев, Н. А. Никулин, Ю. П. Зайков, Л. Е. Ивановский, Расплавы, 1992, 6, 32.
12. Р. А. Ковалевский, Дис. к-та хим. наук. ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, 1992.
13. В. П. Степанов, Межфазные явления в ионных солевых расплавах. ИВТЭ УрО РАН. Екатеринбург: Наука, 1993. 315 с.

КОМПЛЕКСЫ 2,8,9 -ТРИОКСА-5-АЗА-1-БОРАБИЦИКЛО[3.3.3]УНДЕКАНА
С ГАЛОГЕНАЛКИЛСИЛАНАМИ

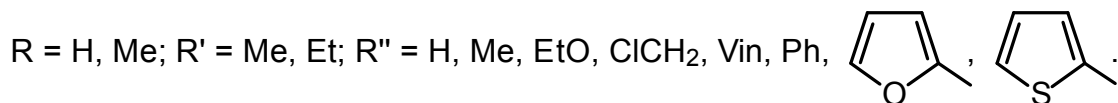
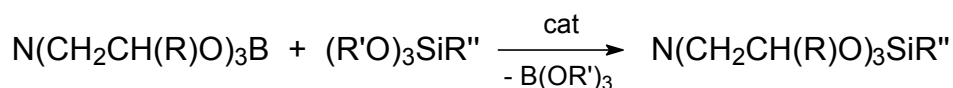
Тимофеева Е. Н., Гребнева Е. А., Болгова Ю. И., Трофимова О. М., Воронков М. Г.

ФГБУН Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, ул. Фаворского, д. 1
Иркутск, 664033, Россия, e-mail: omtrof@irioch.irk.ru

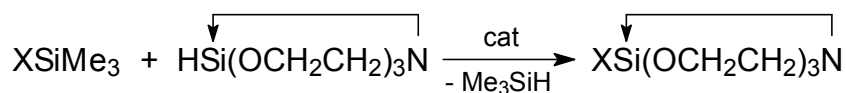
2,8,9-Триокса-5-аза-1-борабицикло[3.3.3]ундекан (боратран) и его С-производные, благодаря наличию в их молекулах различных нуклеофильных реакционных центров являются бидентатными лигандами и привлекательны для изучения донорно-акцепторного взаимодействия и конкурентной координации (атомы О, N).

Ранее сообщалось, что взаимодействие боратрана с $HgCl_2$, $SbCl_3$ и $SnCl_4$ в хлороформе приводит к комплексам состава 4:5, 2:3 и 1:1, соответственно [1]. Реакция боратрана с хлороводородом приводит к гидрохлориду $B(OCH_2CH_2)_3N \cdot HCl \cdot 1/3CHCl_3$. В ацетонитриле боратран реагирует с MeI или $SbCl_5$ с образованием комплексов состава 1:1.

Реакция переэтерификации боратрана и его С-замещенных с триалкоксисиланами в присутствии каталитических количеств алкоголята натрия, магния или алюминия, либо $AlCl_3$ приводит к соответствующим 1-гидро-, 1-алкил-, 1-алкокси-, 1-хлорметил-, 1-винил-, 1-фенил-, 1-(2-фурил)- и 1-(2-тиенил)силатранам [1–3].



Также было показано, что взаимодействие галоген(триметил)силанов с 1-гидросилатраном в присутствии циклических аминов (морфолин, хинолин, пиридин или N-цианопиперидин) протекает с образованием 1-хлор- или 1-бромсилатрана [4].



Нами изучена реакция хлор(метил)- $Cl_{4-n}SiMe_n$ ($n = 1-3$) и тетрагалогенсиланов $SiHal_4$ ($Hal = F, Cl$) с боратраном (схема 1).

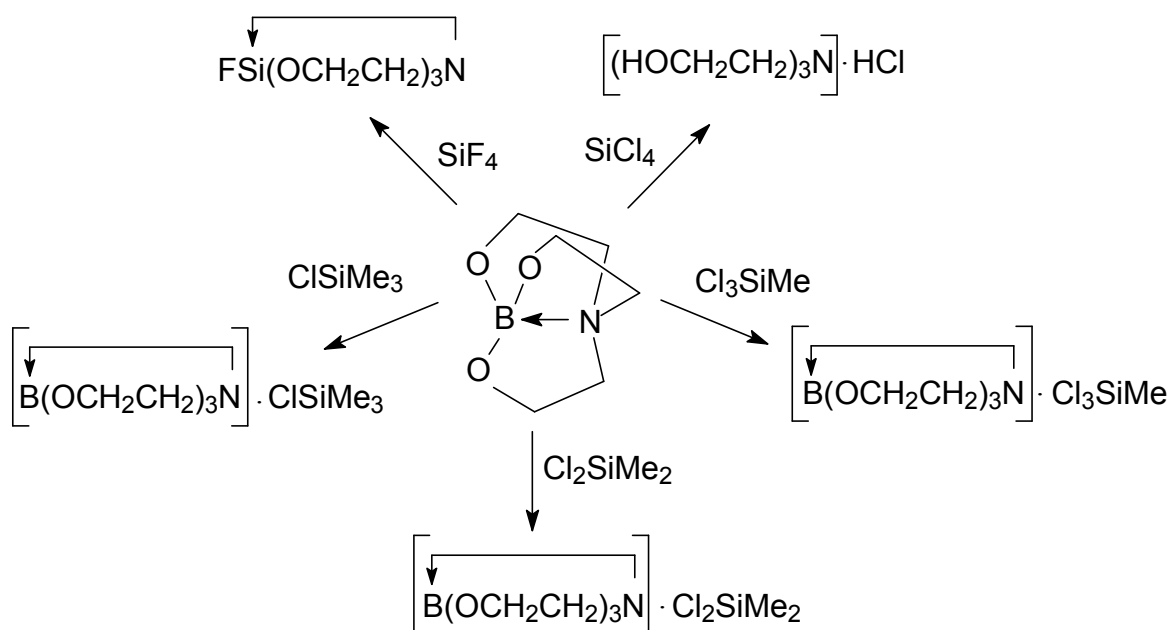


Схема 1.

Реакция боратрана с хлор(метил)силанами протекает в среде хлороформа при 50°C в течение 0.5–1 ч и приводит к соответствующим комплексам состава 1:1 с выходом до 83 %. Взаимодействие боратрана с SiF₄ приводит к 1-фторсилатрану (выход 76 %). В случае SiCl₄ в основном наблюдается образование гидрохлорида триэтанолamina.

Работа выполнена при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации НШ-3649.2014.3.

Литература

1. M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, J. Organomet. Chemistry 1982, 239, 199 и ссылки там .
2. V. Gevorgyan, L. Borisova, A. Vyater, V. Ryabova, E. Lukevics, J. Organomet. Chemistry 1997, 548, 149.
3. Е. А. Гребнева, А. И. Албанов, О. М. Трофимова, М. Г. Воронков, Журн. Общ. Химии 2011, 81, 149.
4. M. G. Voronkov, V. P. Baryshok, L. P. Petukhov, V. I. Rakhlin, R. G. Mirskov, V. A. Pestunovich, J. Organomet. Chemistry 1988, 358, 44.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УРАЦИЛ И ЛУКСОСНОЙ КИСЛОТЫ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСОЭТАНОВЫЙ ЦИКЛ

Фаттахова И.Я., Мещерякова С.А., Катаев В.А.

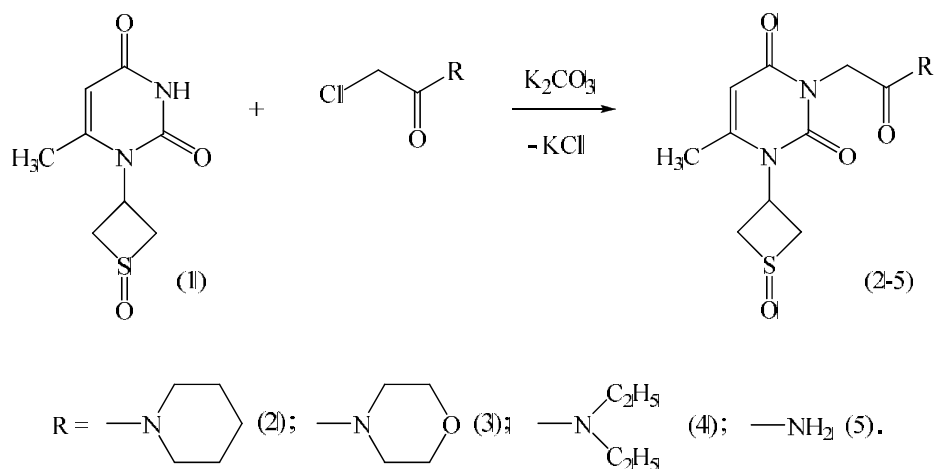
ГБОУ ВПО Башкирский государственный медицинский университет,
450000, ул. Ленина, 3, г. Уфа, Россия

Изучение гетероциклических соединений, в структуре которых имеется урациловый фрагмент, является актуальной, в виду того, что урацилы обладают многими важными биологическими свойствами [1]. Кроме этого, они также являются перспективными

синтонами в органическом синтезе. И поэтому, исследование реакционной способности урацила, в составе которого имеется тиетановый цикл, представляет собой важную задачу в поиске новых перспективных биологически активных соединений.

В настоящей работе исследованы реакции взаимодействия урацила, содержащего оксотиетановый цикл, с хлорацетамидами. Исходные тиетанурацил и оксотиетанурацил синтезированы по методикам, описанным в работах [2,3]. Хлорацетамиды получены взаимодействием соответствующих аминов с ангидридом монохлоруксусной кислоты.

Алкилирование соединения 1 в среде ацетонитрила в присутствии карбоната калия и при кипячении приводит к получению N-замещенных ацетамидов оксотиетанурацила 2-5. В ходе реакции оксотиетановый цикл сохраняется. Молярное соотношение исходных компонентов при этом составляло 1:1,2:1,5. Наблюдение за ходом реакции с помощью ТСХ показало, что реакция проходит наиболее полно в течение 7 часов. Выходы целевых N-замещенных ацетамидов составляют 63-81%.



Полученные N-ацетанилиды оксотиетанурацила представляют собой белые кристаллические вещества, строение и индивидуальность которых подтверждены методами ЯМР ¹H и ИК-спектроскопией. Отсутствие уширенного синглета протона NH-группы в 3-м положении пиримидинового цикла при 11,24 м.д. доказывает образование N-замещенных производных оксотиетанурацила. В спектрах наблюдается удвоение сигналов протонов оксотиетанового цикла, что свидетельствует об образовании смеси цис- и транс-изомеров производных оксотиетанурацила. Сигналы протонов оксотиетанового цикла регистрируются в следующих областях: мультиплеты фрагмента (NCH) при 5,16 – 5,26 м.д. (цис-изомер) и 6,24 – 6,34 м.д. (транс-изомер), мультиплеты двух фрагментов (S(CH)₂) при 3,36-3,38 и 3,90-3,92 (транс-изомер) и в областях 3,43 – 3,49 м.д. и 4,10 – 4,16 м.д. (цис-изомер). Химические сдвиги протонов при остатках соответствующих аминов наблюдаются в виде мультиплетов: при 3,43-3,45 м.д. (2), в интервалах 3,45-3,53 м.д. и 3,57-3,64 м (3), в областях 1,01-1,06 и 3,26-3,41 м.д. (4). Сигналы протонов NH₂-группы соединения (5) регистрируются в областях 7,28 м.д. и 7,68 в виде двух синглетов интенсивностью по одному протону. Также в спектрах регистрируются сигналы, характерные для пиримидинового цикла. А сигналы протонов, которые соответствуют СН₂-группы уксусной кислоты в области 4,7 м.д. в виде синглета с интенсивностью в два протона.

Таким образом, осуществлен синтез новых производных урацилового ряда, содержащих в структуре оксотиетановый цикл. Подобраны оптимальные условия для осуществления соответствующих реакций. Анализом спектральных характеристик доказана структура образованных N-замещенных ацетамидов оксотиетанурацила. Полученные производные представляют интерес в качестве активных биологических соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы «У.М.Н.И.К.» Фондом Содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Литература

1. Петрова И.В., Катаев В.А., Мещерякова С.А. и др. Медицинский вестник Башкортостана, 8 (6), 163 (2013).
2. Катаев В.А., Мещерякова С.А., Лазарев В.В., Кузнецов В.В. ЖОрХ, 49 (5), 760 (2013).
3. Мунасипова Д.А., Мещерякова С.А., Катаев В.А. Новые направления в химии гетероциклических соединений // Третья международная научная конференция. – Ставрополь: Изд-во СКФУ, 2013. – 324 с.

ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТЫ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ ОБЪЕДИНЕННОЙ ГРУППЫ С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Черкасова Е.В.

Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Кемерово,
ул.Весенняя,28
E-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

Новые поколения функциональных материалов получают на основе синтезированных химических соединений и их композиций. Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с ϵ -капролактамом и никотиновой кислотой. Интерес к подобным соединениям основан, прежде всего, на многообразии структур, которые можно получить из одних и тех же реагентов прямым синтезом [1-4]. Вещества используются в качестве молекулярных и ионных предшественников, катализаторов, аналитических реагентов, термочувствительных пигментов.

Синтез гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) осуществляют смешиванием водных растворов $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ с ϵ -капролактамом и никотиновой кислотой. в интервале pH 4-6 с последующим добавлением водного раствора соли лантаноида(III). При этом выпадают бледно-сиреневые мелкокристаллические осадки (выход 69-75%), состав которых по данным химического анализа соответствует формулам $[M(\epsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$ (M= La(1), Nd(2)) и $[M(C_5H_5NCOO)_3(H_2O)_2][Cr(NCS)_6] \cdot nH_2O$, M = La, n=2 (3); M = Nd, n=1(4).

Кристаллические структуры веществ изучены методом РСА монокристаллов, полученных при изотермическом испарении на воздухе разбавленных водных растворов порошков комплексов.

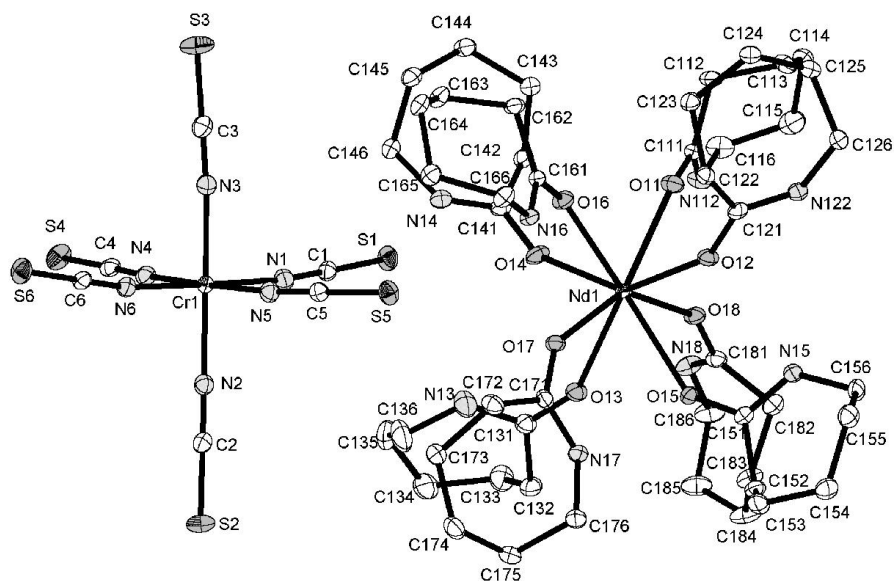


Рис.1. Строение и нумерация атомов в соединении 2.

Монокристаллы комплексов $[\text{Ln}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ имеют сильную тенденцию к двойникованию с образованием сростков. Среди комплексов лантаноидов цериевой группы лучшие кристаллы обнаружены для соединения неодима(III). Комплекс $[\text{Nd}(\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (2) образует кристаллы триклинной сингонии, пр. гр. $P\bar{1}$. Анион $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ имеет типичное строение с октаэдрической координацией атома хрома. Координационный полиэдр иона неодима(III) представляет собой искаженную квадратную антипризму (рис.1).

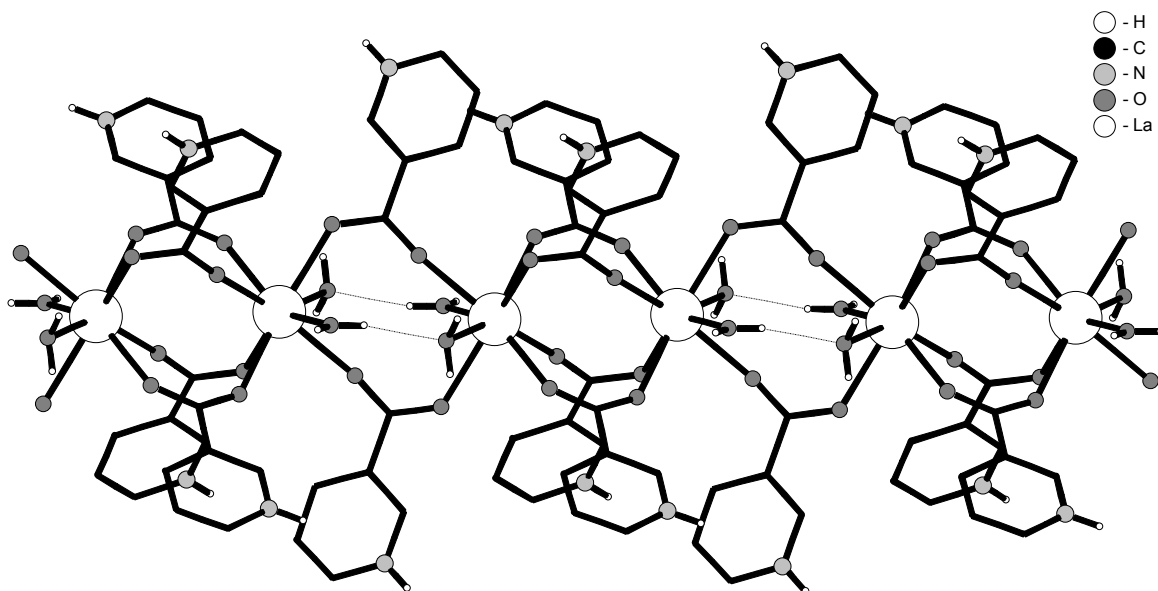


Рис. 2. Строение полимерной цепи в 4. Внутримолекулярные водородные связи показаны пунктиром.

В кристаллической структуре соединений 3 и 4 (рис.2) катион имеет полимерное цепочечное строение за счет бидентатно-мостиковой функции молекул никотиновой кислоты. Ионы лантана(III) и неодима(III) находятся в искаженно квадратно-антипризматическом окружении, Координационная сфера атома хрома в анионе

октаэдрическая с незначительными отклонениями от идеальной. Межмолекулярные водородные связи с участием полимерного катиона реализуются за счет пиридиновых атомов водорода кристаллографически независимых молекул никотиновой кислоты. Различный гидратный состав данных соединений, возможно, связан с особенностями межмолекулярных взаимодействий в их структуре. Межмолекулярные контакты объединяют полимерные катионы, анионы $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ и сольватные молекулы воды в трехмерную систему.

Комплексы проявляют обратимые термочувствительные свойства.

Литература

1. А.В. Вировец, Е.В. Пересыпкина., Е.В. Черкасова, Н.В. Подберезская., Т.Г. Черкасова, Журн. Стру кт. Химии. 2009,50,144.
2. Е.В. Черкасова., А.В. Вировец., Е.В. Пересыпкина., Т.Г. Черкасова, Журн. Неорг. Химии. 2009, 54,315.
3. Е.В. Черкасова., А.В. Вировец., Е.В. Пересыпкина., Т.Г. Черкасова, Э.С. Татарина, Журн. Неорг. Химии. 2006, 51,609..
4. Е.В. Черкасова., А.В. Вировец., Е.В. Пересыпкина., Т.Г. Черкасова, Журн. Неорг. Химии. 2013, 58,1165...

КРЕКИНГ ВАКУУМНОГО ГАЗОЙЛЯ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ АЛ - СТОЛБЧАТОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Шадин Н.А., Волкова Л.Д., Закарина Н.А., Жумадуллаев Д.А.

Институт органической катализа и электрохимии Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан

Известно, что прогресс в области каталитического крекинга достигнут благодаря совершенствованию цеолитсодержащих катализаторов [1]. Стабильность работы катализаторов крекинга обеспечивает матрица, в качестве которой в настоящее время широко используют пилларированные глины.

Целью настоящей работы стало получение, исследование физико – химических характеристик и активности НУ и HZSM цеолитсодержащих катализаторов на пилларированном алюминии Таганском монтмориллоните в Na-форме без его предварительной кислотной активации.

Готовили пилларированную глину состава 5.0 ммоль $\text{Al}^{3+}/\text{г NaMM}$. Синтез олигомерного гидроксокомплекса алюминия $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}(\text{Al}_{13}^{7+})$ проводили по методике [2] гидролизом водного раствора AlCl_3 раствором NaOH до конечного значения $\text{pH}=4,5$. Пилларированный материал отмывали от Cl^- -ионов. Влажный пилларированный материал смешивали с НУ и HZSM – цеолитами (15 масс.%), формовали в гранулы, высушивали в течение суток при комнатной температуре, далее при 150°C (2 часа) и 550°C (2 часа). Катализатор испытывали в крекинге ВГ Павлодарского нефтехимического завода (ПНХЗ) с концом кипения 576°C .

Крекинг проводили на лабораторной проточной установке с неподвижным слоем катализатора при различных объемных скоростях. Собирали фракцию бензина $T_{\text{н.к.}} - 205^\circ$ и легкого газойля $205-350^\circ\text{C}$. Об активности катализатора судили по выходу бензина и суммы светлых продуктов.

Текстурные характеристики катализаторов определяли по изотермам адсорбции и десорбции азота на приборе “Accusorb” (метод БЭТ). Контроль за фазовым составом осуществляли рентгенографически на приборе DRON-4*0.7 с CuK_α -излучением. Анализ полученных физико – химических характеристик цеолитсодержащих на

Al(5.0)NaMM катализаторов показывает, что по сравнению с исходным NaMM при пилларировании растет базальный рефлекс (данные РФА) от 11,9 для NaMM до 14,0 и 14,6Å - для Al(5.0)NaMM+HY и Al(5.0)NaMM+HZSM катализаторов, соответственно. Удельная поверхность увеличивается от 48,2 м²/г для NaMM до 180,7 и 146,8 м²/г для HY и HZSM катализаторов. Число мезопор составляет 76,6%, 82,6 и 90,8% для NaMM, Al(5.0)NaMM+HY и Al(5.0)NaMM+HZSM контактов, соответственно.

Из сравнения данных по активности HY и HZSM – цеолитных катализаторов (таблица 1) следует, что повышение температуры крекинга от 500⁰ до 550⁰С на обоих катализаторах приводит к повышенному газообразованию. Количество образующихся газообразных продуктов на HZSM – цеолитном катализаторе более чем в 2 раза превышает их содержание на HY - катализаторе. По образованию бензина при 550 и легкого газойля при 500⁰С HY- образец превосходит HZSM-контакт. Бензин, полученный на HZSM катализаторе, отличается повышенным значением октанового числа.

Таблица 1 – Активности пилларированного Al(5.0)NaMM+HY и Al(5.0)NaMM+HZSM катализаторов в крекинге ВГ ПНХЗ

Наименование продуктов	Al(5.0)NaMM+HY		Al(5.0)NaMM+HZSM	
	500 ⁰ С	550 ⁰ С	500 ⁰ С	550 ⁰ С
Газ	6,2	17,6	29,2	34,0
Бензин	8,3	12,3	8,7	8,8
Кокс	7,6	8,7	5,0	4,8
Легкий газойль	37,1	26,4	30,3	28,8
Тяжелый газойль	39,3	35,2	24,8	21,0
Потери	1,5	2,8	2,0	2,6
Конверсия	59,2	65,2	73,2	76,4
Сумма светлых продуктов	45,5	38,7	39,0	37,6
О.ч.	90	90	80	103

Введение цеолитов в пилларированный монтмориллонит (таблица2) приводит к росту общей кислотности от 195 мкмоль NH₃/г до 250 и 274 мкмоль NH₃/г для HY и HZSM-контактов, соответственно. HZSM - цеолитный катализатор отличается не только высокой кислотностью, но и самым большим (28%) содержанием сильных кислотных центров, ответственных за повышенное газообразование.

Таблица 2 - Кислотность пилларированного алюминием NaMM, HY и HZSM катализаторов на его основе по данным ТПД аммиака.

Образец	Содержание к.ц.	Кислотные центры			
		Слабые <200 ⁰ С	Средние 200-300 ⁰ С	Сильные >300 ⁰ С	Общая кислотность
Al (5.0)NaMM+ HZSM	%	40	32	28	100
	мкмоль NH ₃ /г	110	88	77	274
Al (5.0)NaMM+ HY	%	45	30	25	100
	мкмоль NH ₃ /г	112.5	75	62.5	250
Al (5.0)NaMM	%	45	35	20	100
	мкмоль NH ₃ /г	88	68	39	195

Анализ углеводородного состава бензинов (таблица 3) показывает, что на ZSM-цеолитном катализаторе идет значительная ароматизация углеводородного сырья. Выход ароматических углеводородов достигает 55,3 % при 550⁰С. Содержание бензола при этой температуре 7,9%. На HY- контакте бензол не образуется. Количество изопарафинов, на HY катализаторе превышает их содержание на HZSM – катализаторе.

Таблица 3-Углеводородный состав бензинов крекинг ВГ ПНХЗ на Al(5.0)NaMM+HY и Al(5.0)NaMM+HZSM катализаторах

Наименование	Выход, об%			
	Al (5.0)NaMM+ HY		Al (5.0)NaMM+ HZSM	
	500 ⁰ C	550 ⁰ C	500 ⁰ C	550 ⁰ C
Парафины	3,0	2,9	6,4	4,6
Изопарафины	20,4	19,1	15,6	15,8
Олефины	16,3	19,3	26,7	9,7
Ароматика	32,8	30,7	35,2	55,3
Нафтены	27,5	30,0	15,8	14,6
Кислородсодержащие	0	0	0,2	0,2
Неизвестные	0	0	0	0

Сделано заключение о возможности использования Al(5.0)NaMM+HY-катализатора для получения светлых продуктов.

Литература

1. С.Н.Хаджиев. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. М: Химия 1982.-276с.
2. F.Figueres //Catalys.Reviews 1988, 30, 457.

ХИМИЯ ПОД ЗНАКОМ «СИГМА»:
ИССЛЕДОВАНИЯ, ИННОВАЦИИ, ТЕХНОЛОГИИ

ТРУДЫ
IV ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ МОЛОДЕЖНОЙ
ШКОЛЫ-КОНФЕРЕНЦИИ

Научное издание

Подписано в печать 05.05.2014. Формат 60x84 1/8. Усл. печ. л. 51,25. Тираж 50 экз.

Издатель:
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт катализа им. Г.К. Борескова
Сибирского отделения Российской академии наук
630099, Новосибирск, пр-т Академика Лаврентьева, 5, ИК СО РАН,
<http://catalysis.ru> E-mail: bic@catalysis.ru Тел. (383) 330-82-69

Отпечатано:
Центр полиграфических и фото услуг "Хамелеон"
644050, Омск, Мира проспект, 28, этаж 2,
E-mail: chameleon.kc@yandex.ru Тел. (3812) 38-21-61

12 мая 2014 (понедельник)		13 мая 2014 (вторник)				14 мая 2014 (среда)				
9.00	Заезд участников	9.30	ПР-2 (60 мин) Федин В.П.			9.30	ПР-3 (60 мин) Бухтияров В.И.			
Регистрация		10.30	ПЛ-4 (45 мин) Гончаров В.Б.			10.30	ПЛ-7 (45 мин) Толочко Б.П.			
		11.15	Кофе-перерыв			11.15	Кофе-перерыв			
		11.35	Спонсор-1 (20 мин) ABCR® GmbH			11.35	Спонсор-2 (20 мин) ГАЛАХИМ			
		11.55	КД-1-1 Пьянова Л.Г.	УД-4-1 Шкуренко В.А.	КД-3-1 Бельская О.Б.	11.55	КД-1-4 Суровикин Ю.В.	КД-2-1 Кардаш Т.Ю.	КД-3-4 Шор Е.А.	
		12.10		УД-4-2 Свириденко Н.Н.						
		12.25	УД-1-1 Ильев К.Е.	УД-4-3 Ильин А.А.	УД-3-1 Арапова Н.В.	12.25	УД-1-11 Сырцева А.В.	УД-2-1 Арбузов А.Б.	УД-3-9 Федорова Е.Д.	
		12.40	УД-1-2 Дроздецкая М.С.		УД-3-2 Аюшев А.Б.	12.40	УД-1-12 Токарева И.В.	УД-2-2 Федорова М.А.	УД-3-10 Харитонов В.А.	
13.00	Обед	13.00	Обед			13.00	Обед			
14.00	Открытие Конференции Лихолобов В.А.	14.00	ПЛ-5 (45 мин) Кузнецов Б.Н.			14.00	ПЛ-8 (45 мин) Черепанова С.В.			
14.20	ПР-1 (60 мин) Анаников В.П.	14.45	КД-1-2 Мишаков И.В.	КД-4-1 Коваленко Е.Ю.	КД-3-2 Мироненко Р.М.	14.45	КД-1-5 Симулин М.М.	КД-2-2 Герасимов Е.Ю.	КД-3-5 Горбунов В.А.	
15.20	ПЛ-1 (45 мин) Садыков В.А.	15.15	УД-1-3 Кан В.Е.	УД-4-4 Приходько С.А.	УД-3-3 Васильев А.В.	15.15	УД-1-13 Зайц А.В.	КД-2-3 Лысова А.А.	УД-3-11 Акименко С.С.	
		15.30	УД-1-4 Седанова А.В.	УД-4-5 Останина Н.В.	УД-3-4 Воропаев И.Н.	15.30	УД-1-14 Корусенко П.М.		УД-3-12 Белоухов Е.А.	
		15.45	УД-1-5 Солодовниченко В.С.	УД-4-6 Гизетдинова А.Ф.	УД-3-5 Казанцев К.В.	15.45	УД-1-15 Солодянкина А.А.	УД-2-3 Бельская Л.В.	УД-3-13 Конищева М.В.	
16.05	Кофе-перерыв	16.00	Кофе-перерыв			16.00	Кофе-перерыв			
		16.20	ПЛ-6 (45 мин) Яковлев В.А.			16.20	ПЛ-9 (45 мин) Ламберов А.А.			
		17.05	КД-1-3 Раздьяконова Г.И.	КД-4-2 Коскин А.П.	КД-3-3 Таран О.П.	17.05	КД-1-6 Мельгунов М.С.	КД-2-4 Леонтьева Н.Н.	КД-3-6 Матвеев А.В.	
16.30	ПЛ-2 (45 мин) Романенко А.В.	17.35	УД-1-6 Горбунова О.В.	УД-4-7 Липин П.В.	УД-3-6 Грабченко М.В.	17.35	УД-1-16 Резанов И.В.	КД-2-5 Бухтияров А.В.	УД-3-14 Кайль Н.Л.	
						17.50	УД-1-17 Росликов В.Е.		УД-3-15 Кунгурова О.А.	
17.15	ПЛ-3 (45 мин) Белый А.С.	17.50	УД-1-7 Кохановская О.А.	УД-4-8 Голинский Д.В.	УД-3-7 Дутов В.В.	18.05	УД-1-18 Дмитриев К.И.	УД-2-4 Кирсанкин А.А.	УД-3-16 Ларина Е.В.	
19.00	Фуршет	18.05	УД-1-8 Мартыненко Е.С.	УД-4-9 Бикметова Л.И.	УД-3-8 Шаманаев И.В.	18.20	УД-1-19 Красников Д.В.	УД-2-5 Кибис Л.С.	УД-3-17 Литвякова Н.Н.	
		18.20	УД-1-9 Маратканова Е.А.							
		18.35	УД-1-10 Матюшенко Т.Н.				18.35	УД-1-20 Тузев А.Ю.	УД-2-6 Кужелев А.А.	
		19.00	Ужин			19.00	Ужин			

15 мая 2014 (четверг)				16 мая 2014 (пятница)				17 мая 2014 (суббота)			
9.30	ПР-4 (60 мин) Ляхов Н.З.			9.30	ПР-5 (60 мин) Джемилев У.М.			9.30	ПР-6 (60 мин) Пармон В.Н.		
10.30	ПЛ-10 (45 мин) Плаксин Г.В.			10.30	ПЛ-12 (45 мин) Кряжев Ю.Г.			10.30	ПЛ-15 (45 мин) Вершинин В.И.		
11.15	Кофе-перерыв			11.15	Кофе-перерыв			11.15	Кофе-перерыв		
11.35	Спонсор-3 (20 мин) ЭПАК-Сервис			11.35	ПЛ-13 (45 мин) Лавренов А.В.			11.35	ПЛ-16 (45 мин) Сысолятин С.С.		
11.55	УД-1-21 Несов С.Н.	КД-4-3 Смоликов М.Д.	УД-3-18 Гаврилова А.А.	12.20	УД-4-13 Бобкова Т.В.	КД-2-6 Канчев В.В.	УД-3-23 Трегубенко В.Ю.	12.20	УД-4-19 Канагатов Б.Б.	КД-2-11 Ларичев Ю.В.	
12.10	УД-1-22 Иващенко О.В.		УД-3-19 Нестеров Н.С.								
12.25	УД-1-23 Кривонос О.И.	УД-4-10 Акимов А.С.		12.35	УД-4-14 Гасанханова Н.В.		УД-3-24 Салищева А.А.	12.35	УД-4-20 Лутченко А.С.		
12.40	УД-1-24 Райская Е.А.	УД-4-11 Потапенко О.В.									
13.00	Обед			13.00	Обед			13.00	Обед		
14.00	ПЛ-11 (45 мин) Доронин В.П.			14.00	УД-4-15 Лучихина В.С.	КД-2-7 Dr Bryony Tolhurst	УД-3-25 Сигаева С.С.	14.00	УД-4-21 Карпов Ю.О.	КД-2-12 Дроздов В.А.	
14.45	КД-4-4 Козлов В.В.	УД-3-20 Сальников А.В.	14.15	УД-4-16 Бессуднова Е.В.	УД-3-26 Смирнова Н.С.		14.15	УД-4-22 Косых В.А.			
		УД-3-21 Сараев А.А.	14.30	УД-4-17 Шабалин А.Ю.	УД-3-27 Смаль Е.А.	14.30	УД-4-23 Лескин М.Н.	УД-2-12 Платонова Д.С.			
		УД-4-12 Чумаченко Ю.А.	УД-3-22 Сушенко Е.Д.	14.45	УД-4-18 Джикия О.В.	УД-2-8 Маточкина А.В.	УД-3-28 Сайфулина Л.Ф.	14.45	УД-4-24 Мингажева Ю.Г.	УД-2-13 Расулова Я.А.	
15.30	Кофе-перерыв			15.00	УД-2-9 Попова О.В.	УД-3-29 Канашевич Д.А.	15.00	УД-4-25 Морозов А.А.	УД-2-14 Спирidonova К.С.		
				15.15	Кофе-перерыв			15.15		УД-2-15 Стокус О.А.	
16.05	Стендовая сессия			15.35	ПЛ-14 (45 мин) Елохин В.И.			15.30	Кофе-перерыв		
				16.20	КД-2-8 Хабидулин Д.Ф.	КД-3-7 Булуцкий Е.А.	15.45	УД-4-26 Похарукова Ю.Е.			
				16.50	КД-2-9 Тоужач Ф.В.	КД-3-8 Симонов М.Н.	16.00	УД-4-27 Сахневич Б.В.			
				17.20	КД-2-10 Тренкин М.В.	УД-3-30 Степанова Л.Н.	16.15	УД-4-28 Кириянов Д.И.			
				17.35		УД-3-31 Свиницкий Д.А.	16.30	Перерыв			
				17.50	УД-2-10 Шилова А.В.	УД-2-11 Неволина К.А.	17.00	Тренинг-семинар «Интеграция»			
18.05		19.30	Закрытие конференции								
19.00	Ужин			19.00	Ужин			20.00	Ужин		

Секция 1. Углеродные и неорганические материалы
Секция 2. Аналитическая химия и физико-химические методы исследования
Секция 3. Кинетика и катализ
Секция 4. Химическая технология